# ЕКОЛОГІЯ

**УДК 556.144.7**

# ЗАЛЕЖНІСТЬ ПОКАЗНИКА РЕДФІЛДА ВІД ФАЗ ВОДНОГО РЕЖИМУ РІЧКОВИХ ЕКОСИСТЕМ

С. С. РУДЕНКО, О. М. ДЗЕНЗЕРСЬКА

*Кафедра екології та біомоніторингу, Інститут біології, хімії та біоресурсів*
*Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, м. Чернівці*
*вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, 58012*
*e-mail: rudenko.prof.eco@gmail.com;*
*oksana-lakusta@rambler.ru*

*Автори порівняли співвідношення Редфілда (RR) води річок Прут, Дністер і Сірет у межах Чернівецької області у фазу літньої межені та весняного водопілля. Проби води відбирали батометром Рутнера поблизу двох типів заплав – лісових та лучних. Статистичний аналіз здійснювали, використовуючи комп'ютерну програму Statistica 6.0. Відповідність розподілу показника Редфілда нормальному визначали за сукупністю критеріїв: збіжність медіани, середнього значення та моди, нульове значення індексів асиметрії та ексцесу, підтвердження гіпотези $H_0$ за критерієм Шапіро-Вілка. На основі непараметричної статистики доведена достовірність різниці між розподілами цього показника у порівнюваних водних фазах. Показано, що відношення суми рангів показника Редфілда у фазу весняного водопілля до фази літньої межені для всіх річок є величиною сталою і становить 2,8. Для всіх річок Чернівецької області виявлено також більший розмах значень показника Редфілда у період весняного водопілля порівняно з періодом літньої межені. На основі калькулятора Редфілда встановлено, що у період весняного водопілля середні значення та медіани RR усіх досліджених річок Чернівецької області знаходяться в діапазоні сприятливому для розвитку зелених водоростей. У період літньої межені середні значення та медіани показника Редфілда води річок Сірет і Прут знаходяться в діапазоні сприятливому для розвитку синьо-зелених водоростей, а річки Дністер – в діапазоні, який характеризується мінімальним розвитком обох груп водоростей. За медіаною показника Редфілда встановлено такий спадний ряд для досліджених річок у період весняного водопілля: Дністер (229,5) > Прут (185,8) > Сірет (53,4). Натомість у період літньої межені медіани показника Редфілда для р. Прут та р. Сірету збігаються і спадний ряд набуває наступного вигляду: Дністер (18,4) > Прут = Сірет (5,8). Для обох фаз водного режиму річки Сірет зафіксована збіжність середнього значення та медіани показника Редфілда, що свідчить про менший внесок антропогенної складової у формування його значення для даної річки порівняно з двома іншими річками.*

*Ключові слова: показник Редфілда, весняне водопілля, літня межень, Дністер, Прут, Сірет, критерій Шапіро-Вілка, Манна-Вітні тест, зелені водорості, синьо-зелені водорості*

**Вступ.** У 1934 році американський вчений Альфред Редфілд (Alfred C. Redfield) звернув увагу на важливість дослідження співвідношення нітратів та фосфатів у водних екосистемах. Він запропонував розраховувати атомарне співвідношення цих сполук за формулою ($NO_3$ : $PO_4$)×1,5 (Redfield, 1934). Це співвідношення ввійшло в науку як співвідношення Редфілда (Redfield ratio, або RR). А. Редфілд встановив, що в морях та океанах RR фітопланктону визначає RR товщі води (Redfield, 1958; 1963). Н. Булгаков та А. Левич у лабораторних експериментах з різними видами водоростей, що вирощувались в акваріумах, довели, що співвідношення нітратів і фосфатів – фактор, який регулює структуру угруповань фітопланктону (Булгаков, Левич, 1995). Керуючись цими дослідженнями, Ч. Бадендорф вперше запропонував застосовувати співвідношення Редфілда для прогнозування та корекції росту водоростей в акваріумах. Він розробив також калькулятор, названий ним на честь Редфілда, за допомогою якого можна прогнозувати розвиток тієї, чи іншої таксономічної групи водоростей за RR (Buddendorf, 2003). Великі перспективи відкриває застосування показника Редфілда для прогнозування стану річкових екосистем. Проте, цьому питанню присвячені лише поодинокі дослідження (Green, 2006).

Метою наших досліджень було визначення показника Редфільда для річкових екосистем Чернівецької області залежно від фаз водного режиму та прогнозування домінуючої групи водоростей на його основі.

**Матеріали та методи.** Дослідження проводили в період альтернативних фаз водного режиму річки – літньої межені та весняного водопілля протягом 2013 року. Літня межень – фаза водного режиму, яка характеризується найнижчою водністю річки, натомість весняне водопілля – фаза водного режиму, яка характеризується найвищою водністю.

Забір проб води здійснювали на станціях моніторингу річок Дністер, Прут та Сірет у межах Чернівецької області. Проби води відбирали батометром Рутнера поблизу двох типів заплав – лісових та лучних. Вміст нітратів визначали за допомогою нітратоміру Н-401. Вміст фосфатів визначали за допомогою фотоелектричного фотометру КФК-3 на основі реакції фосфорної кислоти з амонієм молібденовокислим ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}\times 4H_2O$) з утворенням фосфорномолібденової кислоти $H_6P(Mo_2O_7)_6$, яка у присутності хлористого олова ($SnCl_2\times 2H_2O$) утворює забарвлені в синій колір сполуки (CNP- моніторинг …, 2015).

Статистичний аналіз здійснювали, використовуючи комп'ютерну програму Statistica 6.0. Відповідність розподілу показника Редфілда нормальному визначали за сукупністю таких критеріїв: збіжність медіани, середнього значення та моди, нульове значення індексів асиметрії та ексцесу, підтвердження гіпотези $H_0$ за критерієм Шапіро-Вілка при p-value $>\alpha=0,05$ (Мастицкий, 2009). Достовірність різниці між непараметричними розподілами показника Редфілда оцінювали за показником Манна-Вітні на основі двох критеріїв значущості: наближеного двостороннього критерію Z та більш точного одностороннього критерію 2*1sided (Барвенов, 2007).

Прогноз типу водоростей здійснювали за допомогою калькулятора Редфільда, запропонованого Бадендорфом (Buddendorf, 2003), але з урахуванням допущеної ним помилки – $(NO_3/PO_4)\times 1,5$, замість $(NO_3/PO_4)\times 0,7$ (табл. 1).

**Результати та їх обговорення.** Базові матриці для розрахунку показників Редфілда у різні фази водного режиму річкових екосистем Чернівецької області наведені в таблицях 2 і 3.

Показники Редфілда у різні фази водного режиму річкових екосистем Чернівецької області наведені у таблиці 4.

***Таблиця 1.***
***Визначення атомарного співвідношення Редфілда за відношенням $NO_3^-$ та $PO_4^-$ за масою***

***Table 1.***
***Determining the atomic Redfield ratio by ratio $NO_3^-$ and $RO_4$- by weight***

| Фосфат [PO4], мг/л | Нитрат [NO3], мг/л | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 1.5 | 2 | 2.5 | 3 | 5 | 7 | 9 | 12 | 15 | 18 | 21 | 24 | 27 | 30 |
| 0.05 | 30 | 45 | 60 | 75 | | | | | | | | | | | |
| 0.1 | 15 | 22.5 | 30 | 37.5 | 45 | 75 | | | | | | | | | |
| 0.175 | 8.6 | 13 | 17 | 21 | 26 | 43 | 60 | 77 | | | | | | | |
| 0.2 | 7.5 | 11.2 | 15 | 19 | 22.5 | 37.5 | 52.5 | 67.5 | | | | | | | |
| 0.25 | 6 | 9 | 12 | 15 | 18 | 30 | 42 | 54 | | | | | | | |
| 0.3 | 5 | 7.5 | 10 | 12.5 | 15 | 25 | 35 | 45 | 60 | | | | | | |
| 0.5 | | | 6 | 7.5 | 9 | 15 | 21 | 27 | 36 | 45 | | | | | |
| 0.6 | | | 5 | 6.2 | 7.5 | 12.5 | 17.5 | 22.5 | 30 | 37.5 | 45 | | | | |
| 0.8 | | | | | 5.6 | 9.4 | 13 | 16.9 | 22.5 | 28 | 33.8 | 39 | 45 | | |
| 1.0 | | | | | 4.5 | 7.5 | 10.5 | 13.5 | 18 | 22.5 | 27 | 31.5 | 36 | 40.5 | 45 |
| 1.2 | | | | | | 6.25 | 8.8 | 11.2 | 15 | 18.8 | 22.5 | 26 | 30 | 33.8 | 37.5 |
| 1.4 | | | | | | 5.4 | 7.5 | 9.6 | 13 | 16 | 19 | 22.5 | 26 | 29 | 32 |
| 1.6 | | | | | | 4.7 | 6.6 | 8.4 | 11.3 | 14 | 16.9 | 19.7 | 22.5 | 25 | 28 |
| 1.8 | | | | | | | 5.8 | 7.5 | 10 | 12.5 | 15 | 17.5 | 20 | 22.5 | 25 |
| 2.0 | | | | | | | 5.3 | 6.8 | 9 | 11.3 | 13.5 | 15.8 | 18 | 20.3 | 22.5 |
| 2.5 | | | | | | | | 5.4 | 7.2 | 9 | 10.8 | 12.6 | 14.4 | 16.2 | 18 |
| 3.0 | | | | | | | | | 6 | 7.5 | 9 | 10.5 | 12 | 13.5 | 15 |
| | - мінімальні можливості росту водоростей | | | | | | | | | | | | | | |
| | - можливий ріст синьо-зелених водоростей | | | | | | | | | | | | | | |
| | - можливий ріст зелених водоростей | | | | | | | | | | | | | | |
| Оптимальний Редфільд (атомарне) | | | | | | | | | | | | | | | 20-24 |
| Оптимальний діапазон Редфільда (атомарне) | | | | | | | | | | | | | | | 15-30 |
| мінімальна межа (синьо-зелені водорості) | | | | | | | | | | | | | | | <15 |
| максимальна межа (зелені водорості) | | | | | | | | | | | | | | | >30 |

*Таблиця 2.*

***Базова матриця для розрахунку показника Редфілда річкових екосистем Чернівецької області у період весняного водопілля***

*Table 2.*

***Basic matrix to calculate the Redfield index of the river ecosystems of Chernivtsi region during the spring flood***

| Населений пункт | Вміст $NO_3^-$ у річковій воді | Вміст $PO_4^-$ у річковій воді | Вміст $NO_3^-$ у річковій воді | Вміст $PO_4^-$ у річковій воді | Показник Редфілда річкової води на станціях моніторингу | | Усереднений показник Редфілда річкової води для даного населеного пункту (N=2) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | біля лісової заплави (n=4) | | біля лучної заплави (n=4) | | біля лісової заплави | біля лучної заплави | |
| **р. Дністер** | | | | | | | |
| Вікно | 36,68 | 0,089 | 36,25 | 0,030 | 618,2 | 1812,5 | 1215,4 |
| Волошкове | 7,40 | 0,069 | 7,75 | 0,039 | 160,9 | 298,1 | 229,5 |
| Дорошівці | 5,80 | 0,05 | 6,45 | 0,065 | 174,0 | 148,8 | 161,4 |
| Комарів | 9,93 | 0,035 | 12,5 | 0,033 | 425,6 | 568,2 | 496,9 |
| Кострижівка | 5,18 | 0,019 | 5,30 | 0,033 | 408,9 | 240,9 | 324,9 |
| Кулівці | 7,35 | 0,085 | 2,04 | 0,029 | 129,7 | 105,5 | 117,6 |
| Погорилівка | 6,53 | 0,042 | 6,37 | 0,027 | 233,2 | 353,9 | 293,6 |
| Поляна | 4,63 | 0,043 | 6,02 | 0,050 | 161,5 | 180,6 | 171,1 |
| Рукшин | 44,28 | 0,091 | 2,35 | 0,081 | 729,9 | 43,5 | 386,7 |
| Рухотин | 3,23 | 0,033 | 4,33 | 0,035 | 146,8 | 185,6 | 166,2 |
| Хрещатик | 8,63 | 0,068 | 2,39 | 0,023 | 190,4 | 155,9 | 173,1 |
| **р. Прут** | | | | | | | |
| Бояни | 10,4 | 0,032 | 2,89 | 0,011 | 487,5 | 394,1 | 440,8 |
| Брусниця | 10,78 | 0,027 | 7,47 | 0,042 | 598,9 | 266,8 | 432,8 |
| Грозинці | 14,37 | 0,070 | 2,00 | 0,052 | 307,9 | 57,7 | 182,8 |
| Драчинці | 3,95 | 0,075 | 1,97 | 0,027 | 79,0 | 109,4 | 94,2 |
| Карапчів | 2,57 | 0,014 | 4,07 | 0,039 | 275,4 | 156,5 | 215,9 |
| Колінківці | 2,05 | 0,065 | 2,05 | 0,058 | 47,3 | 53,0 | 50,2 |
| Лужани | 4,40 | 0,415 | 6,75 | 0,372 | 15,9 | 27,2 | 21,6 |
| Мамалига | 7,32 | 0,023 | 9,27 | 0,012 | 477,4 | 1158,8 | 818,1 |
| Мариничі | 2,07 | 0,104 | 2,00 | 0,035 | 29,9 | 85,7 | 57,8 |
| Неполоківці | 9,57 | 0,073 | 4,55 | 0,039 | 196,6 | 175,0 | 185,8 |
| Ошихліби | 95,32 | 0,033 | 15,85 | 0,121 | 4332,7 | 196,5 | 2264,6 |
| Стрілецький Кут | 2,17 | 1,153 | 4,90 | 0,049 | 2,8 | 150,0 | 76,4 |
| Чорногузи | 4,20 | 0,022 | 2,17 | 0,014 | 286,4 | 232,5 | 259,4 |
| **р. Сірет** | | | | | | | |
| Банилів-Підгірний | 2,00 | 0,135 | 2,02 | 0,086 | 22,2 | 35,2 | 28,7 |
| Берегомет | 2,72 | 0,089 | 3,02 | 0,056 | 45,8 | 80,9 | 63,4 |
| Глибока | 5,67 | 0,428 | 8,27 | 0,691 | 19,9 | 18,0 | 18,9 |
| Кам'янка | 2,87 | 0,049 | 2,00 | 0,017 | 87,9 | 176,5 | 132,2 |
| Комарівці | 6,60 | 0,240 | 4,75 | 0,115 | 41,3 | 62,0 | 51,6 |
| Красноїльськ | 2,47 | 0,122 | 2,00 | 0,041 | 30,4 | 73,2 | 51,8 |
| Куликівка | 2,92 | 0,077 | 3,15 | 0,047 | 56,9 | 100,5 | 78,7 |
| Новий Вовчинець | 1,72 | 0,134 | 1,38 | 0,118 | 19,5 | 17,5 | 18,5 |
| Стара Жадова | 3,75 | 0,114 | 4,07 | 0,098 | 49,3 | 62,3 | 55,8 |
| Сторожинець | 6,32 | 0,131 | 4,52 | 0,181 | 72,4 | 37,5 | 54,9 |

Аналіз описової статистики розподілів показника Редфілда води р. Дністер у періоди весняного водопілля та літньої межені не підтвердив їх відповідності нормальному (табл. 5). Так, середнє значення, медіана та мода показника Редфілда води р. Дністер не збігаються як у період весняного водопілля, так і у період літньої межені. Не підтверджують нормального розподілу показника Редфілда і такі характеристики, як асиметрія та ексцес. Для обох вибірок значення цих показників відхиляються від нуля.

*Таблиця 3.*
***Базова матриця для розрахунку показника Редфілда річкових екосистем Чернівецької області у період літньої межені***

*Table 3.*
***Basic matrix to calculate the Redfield index of the river ecosystems of Chernivtsi region during the lower summer flows***

| Населений пункт | Вміст $NO_3^-$ у річковій воді | Вміст $PO_4^-$ у річковій воді | Вміст $NO_3^-$ у річковій воді | Вміст $PO_4^-$ у річковій воді | Показник Редфілда річкової води на станціях моніторингу | | Усереднений показник Редфілда річкової води для даного населеного пункту (N=2) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | біля лісової заплави (n=4) | | біля лучної заплави (n=4) | | біля лісової заплави | біля лучної заплави | |
| **р. Дністер** | | | | | | | |
| Вікно | 31,48 | 1,070 | 38,45 | 0,336 | 44,1 | 171,7 | 107,9 |
| Волошкове | 4,35 | 0,300 | 2,40 | 0,239 | 21,8 | 15,1 | 18,4 |
| Дорошівці | 6,17 | 0,956 | 4,45 | 0,369 | 9,7 | 18,1 | 13,9 |
| Комарів | 8,72 | 3,525 | 5,47 | 3,991 | 3,7 | 2,1 | 2,9 |
| Кострижівка | 7,20 | 0,578 | 9,10 | 0,566 | 18,7 | 24,1 | 21,4 |
| Кулівці | 6,55 | 0,693 | 8,00 | 0,677 | 14,2 | 17,7 | 16,0 |
| Погорилівка | 2,45 | 0,642 | 2,07 | 1,125 | 5,7 | 2,8 | 4,2 |
| Поляна | 5,65 | 2,939 | 5,65 | 1,112 | 2,9 | 7,6 | 5,3 |
| Рукшин | 8,25 | 1,118 | 27,6 | 0,528 | 11,1 | 78,4 | 44,7 |
| Рухотин | 5,62 | 0,575 | 8,37 | 0,529 | 14,7 | 23,7 | 19,2 |
| Хрещатик | 32,38 | 0,415 | 39,55 | 0,971 | 117,0 | 61,1 | 89,1 |
| **р. Прут** | | | | | | | |
| Бояни | 3,22 | 1,494 | 3,93 | 1,729 | 3,2 | 3,4 | 3,3 |
| Грозинці | 6,02 | 0,449 | 4,10 | 0,525 | 20,1 | 11,7 | 15,9 |
| Колінківці | 2,40 | 0,723 | 2,00 | 0,59 | 5,0 | 5,1 | 5,0 |
| Лужани | 2,75 | 0,303 | 4,70 | 0,228 | 13,6 | 30,9 | 22,3 |
| Мамалига | 2,27 | 0,523 | 3,00 | 0,743 | 6,5 | 6,1 | 6,3 |
| Неполоківці | 2,92 | 0,756 | 3,67 | 2,622 | 5,8 | 2,1 | 3,9 |
| Стрілецький Кут | 4,02 | 0,822 | 2,77 | 0,906 | 7,3 | 4,6 | 6,0 |
| Чорногузи | 2,35 | 0,805 | 2,00 | 0,809 | 4,4 | 3,7 | 4,0 |
| **р. Сірет** | | | | | | | |
| Банилів-Підгірний | 3,05 | 0,727 | 3,87 | 0,896 | 6,3 | 6,5 | 6,4 |
| Берегомет | 2,65 | 1,057 | 2,05 | 2,435 | 3,8 | 1,3 | 2,5 |
| Глибока | 6,22 | 3,355 | 4,10 | 2,927 | 2,8 | 2,1 | 2,4 |
| Кам'янка | 4,15 | 0,429 | 5,07 | 0,419 | 14,5 | 18,2 | 16,3 |
| Комарівці | 5,22 | 0,888 | 4,20 | 1,055 | 8,8 | 6,0 | 7,4 |
| Красноїльськ | 2,43 | 0,636 | 2,20 | 0,597 | 5,7 | 5,5 | 5,6 |
| Куликівка | 2,05 | 0,357 | 2,07 | 0,374 | 8,6 | 8,3 | 8,5 |
| Новий Вовчинець | 3,25 | 1,873 | 2,40 | 2,505 | 2,6 | 1,4 | 2,0 |
| Стара Жадова | 3,43 | 0,840 | 2,67 | 0,682 | 6,1 | 5,9 | 6,0 |
| Сторожинець | 2,25 | 0,894 | 3,10 | 2,487 | 3,8 | 1,9 | 2,8 |

При цьому додатні значення коефіцієнтів асиметрії досліджуваних вибірок свідчать про асиметричність розподілів і про те, що їх «довша частина» знаходиться праворуч від математичного очікування. А додатні значення скосу для обох вибірок вказують на вищу або «гострішу» вершину цих розподілів порівняно з нормальним. З погляду екологічного змісту дана особливість означає, що точки, які випадають з нормального ряду, мають високі значення показника Редфілда, тобто більш вагоме переважання нітратів над фосфатами, ніж ті, що належать до нормального ряду.

Перевірка за критерієм Шапіро-Вілка також підтвердила, що гіпотезу $H_0$ про нормальний розподіл обох вибірок необхідно відхилити, прийнявши альтернативну, оскільки p-value < $\alpha$=0,05 (рис. 1).

Оскільки розподіли значень показника Редфілда в обох вибірках не відповідали нормальному, то для оцінки достовірності різниці між ними була використана непараметрична статистика.

*Таблиця 4.*

***Показники Редфілда у різні фази водного режиму річкових екосистем Чернівецької області***

*Table 4.*

***Redfield index in different phases of the water regime of the river ecosystems of Chernivtsi region***

| Станції моніторингу | Весняне водопілля | Літня межень |
|---|---|---|
| **р. Дністер** | | |
| Вікно | 1215,4 | 107,9 |
| Волошкове | 229,5 | 18,4 |
| Дорошівці | 161,4 | 13,9 |
| Комарів | 496,9 | 2,9 |
| Кострижівка | 324,9 | 21,4 |
| Кулівці | 117,6 | 16,0 |
| Погорилівка | 293,6 | 4,2 |
| Поляна | 171,1 | 5,3 |
| Рукшин | 386,7 | 44,7 |
| Рухотин | 166,2 | 19,2 |
| Хрещатик | 173,1 | 89,1 |
| **р. Прут** | | |
| Бояни | 440,8 | 3,32 |
| Брусниця | 432,8 | 3,26 |
| Грозинці | 182,8 | 15,9 |
| Драчинці | 94,2 | 9,38 |
| Карапчів | 215,9 | 3,33 |
| Колінківці | 50,2 | 5,0 |
| Лужани | 21,6 | 22,3 |
| Мамалига | 818,1 | 6,3 |
| Мариничі | 57,8 | 5,76 |
| Неполоківці | 185,8 | 3,9 |
| Ошихліби | 2264,6 | 17,05 |
| Стрілецький Кут | 76,4 | 6,0 |
| Чорногузи | 259,4 | 4,0 |
| **р. Сірет** | | |
| Банилів-Підгірний | 28,7 | 6,4 |
| Берегомет | 63,4 | 2,5 |
| Глибока | 18,9 | 2,4 |
| Кам'янка | 132,2 | 16,3 |
| Комарівці | 51,6 | 7,4 |
| Красноїльськ | 51,8 | 5,6 |
| Куликівка | 78,7 | 8,5 |
| Новий Вовчинець | 18,5 | 2,0 |
| Стара Жадова | 55,8 | 6,0 |
| Сторожинець | 54,9 | 2,8 |

*Таблиця 5.*

***Описова статистика розподілів показника Редфілда води р. Дністер у різні фази водного режиму***

*Table 5.*

***Descriptive statistics of the distributions of Redfield index of water of the Dnister river in different phases of the water regime***

| Фаза водного режиму | Valid N | Mean | Median | Mode | Skewness | Kurtosis |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Весняне водопілля** | 11 | 339,7 | 229,5 | Multiple | 2,6 | 7,3 |
| **Літня межень** | 11 | 31,2 | 18,4 | Multiple | 1,6 | 1,4 |

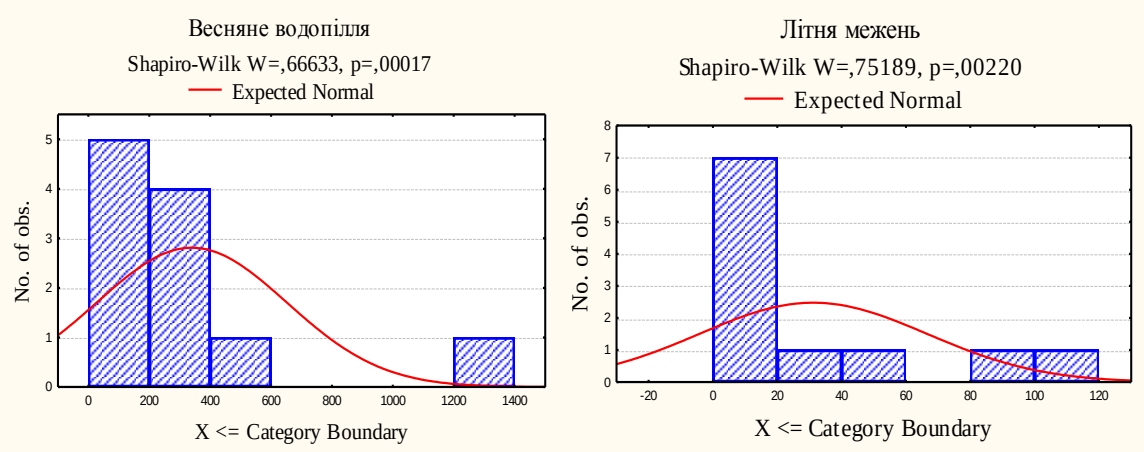


***Рис. 1. Розподіли показника Редфілда води р. Дністер у різні фази водного режиму та перевірка їх відповідності нормальному за критерієм Шапіро-Вілка***

***Fig. 1. Distribution of Redfield index of water of the Dnister River in different phases of water regime and verification of their compliance with the normal by Shapiro-Wilk criteria***

Кількість усереднених проб води в обох вибірках не перевищувала 50, тому був застосований найбільш ефективний для порівняння малих вибірок непараметричний статистичний U-критерій Манна-Вітні. Зазначений критерій засвідчив наявність істотної різниці між розподілами показника Редфілда води р. Дністер у період весняного водопілля та літньої межені (табл. 6).

При цьому достовірна різниця за показником Манна-Вітні була зафіксована як за критерієм значущості Z, який дозволяє перевіряти двосторонню гіпотезу, так і за більш точним одностороннім критерієм 2*1sided (Барвенов, 2007). Встановлення достовірної різниці за останнім критерієм є наслідком одновекторної (або однознакової) спрямованості відмінностей в розподілі показника Редфілда між порівнюваними вибірками: значення показника Редфілда, зафіксовані під час весняного водопілля, в усіх точках моніторингу перевищують значення, зафіксовані під час літньої межені. В період весняного водопілля сума рангів (Rank Sum) показників Редфілда на станціях моніторингу перевищувала суму рангів цього показника в період літньої межені в 2,83 рази.

Значення медіани показника Редфілда води р. Дністер у період весняного водопілля (229,5) перевищувало її значення у період літньої межені (18,4) у 12,5 рази (табл. 5). За калькулятором Редфілда медіана показника Редфілда води р. Дністер у період весняного водопілля відповідає розквіту зелених водоростей, а у період літньої межені – знаходиться в межах оптимального діапазону (табл. 1).

Крім того, у період весняного водопілля вода р. Дністер характеризувалась більшим розмахом значень показника Редфілда, ніж у період літньої межені. Ця особливість була зафіксована для всіх порівнюваних діапазонів: між 25-им та 75-им квантилями, між мінімальним та максимальним значеннями та між відхиленнями без врахування випадів (рис. 2) .

***Таблиця 6.***

***Оцінка достовірності різниці між розподілами показника Редфілда води р. Дністер у різні фази водного режиму за тестом Манна-Вітні (p<0,05)***

***Table 6.***

***Assessment of the reliability of the difference between the distributions of Redfield index of water of the Dniester River in different phases of water regime by ann-Whitney test (p<0,05)***

| Rank Sum (весняне водопілля) | Rank Sum (літня межень) | U | Z | p-level | Z | p-level | Valid N | Valid N | 2*1sided |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 187,0 | 66,0 | 0,0 | ***4,0*** | ***0,000071*** | ***4,0*** | ***0,000071*** | 11 | 11 | ***0,000003*** |

*Примітка. У табл. 6, 8 та 10 жирним курсивом позначено наявність достовірної різниці між порівнюваними розподілами за відповідними критеріями значущості.*

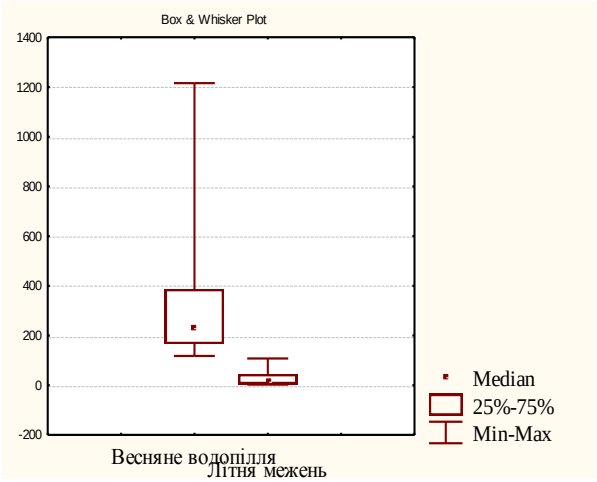


***Рис. 2. Межі коливань показника Редфілда для води р. Дністер у різні фази водного режиму***

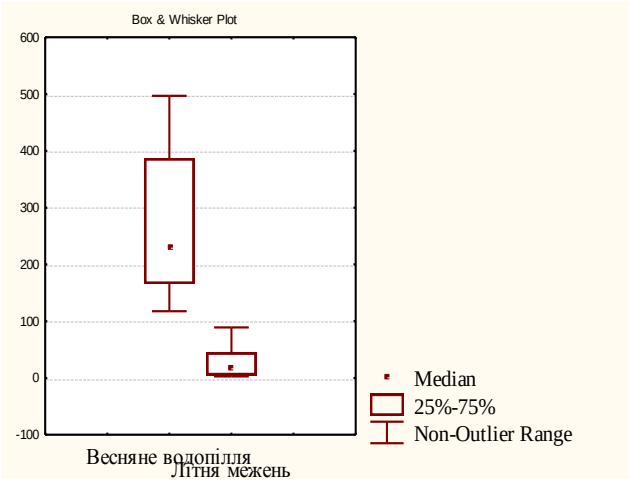


***Fig. 2. The boundaries of fluctuations of Redfield ratio for water of the Dniester River in different phases of the water regime***

Для води р. Прут описова статистика розподілів показника Редфілда для обох порівнюваних вибірок також продемонструвала їх невідповідність нормальному: відсутня збіжність медіани, середнього значення та моди, зафіксовано відхилення асиметрії та ексцесу від нуля (табл. 7).

Критерій Шапіро-Вілка також засвідчив, що гіпотезу $H_0$ для розподілів показника Редфілда обох фаз водного режиму необхідно відхилити, прийнявши альтернативну, оскільки p-value < α=0,05 (рис. 3).

Оскільки розподіли показника Редфілда води р. Прут у межах Чернівецької області не відповідають нормальному як в період весняного водопілля, так і в період літньої межені, то для визначення достовірності різниці між ними також був застосований непараметричний статистичний U-критерій Манна-Вітні.

***Таблиця 7.***
***Описова статистика розподілів показника Редфілда води р. Прут у різні фази водного режиму***

***Table 7.***
***Descriptive statistics the distributions of Redfield ratio of water of the Prut river in different phases of the water regime***

| | Valid N | Mean | Median | Mode | Skewness | Kurtosis |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Весняне водопілля** | 13 | 392,3 | 185,8 | Multiple | 2,9 | 8,9 |
| **Літня межень** | 13 | 8,1 | 5,8 | 3,3 | 1,4 | 0,8 |

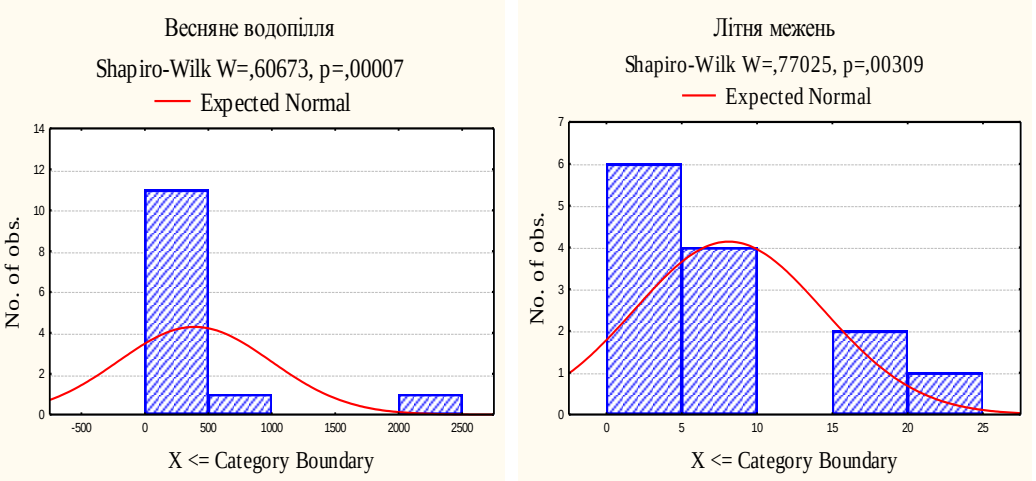


***Рис. 3. Розподіли показника Редфілда води р. Прут у різні фази водного режиму та перевірка їх відповідності нормальному за критерієм Шапіро-Вілка***

***Fig. 3. The distributions of Redfield ratio of water of the Prut River in different phases of water regime and verification of their compliance with the normal by Shapiro-Wilk criteria***

***Таблиця 8.***

***Оцінка достовірності різниці між розподілами показника Редфілда для води р. Прут у різні фази водного режиму за тестом Манна-Вітні (p<0,05)***

***Table 8.***

***Assessment of the reliability of the difference between the distributions of Redfield ratio for water of the Prut River in different phases of water regime by Mann-Whitney test (p<0,05)***

| Rank Sum (весняне водопілля) | Rank Sum (літня межень) | U | Z | p-level | Z | p-level | Valid N | Valid N | 2*1sided |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 259,0 | 92,0 | 1,0 | ***4,3*** | ***0,000019*** | ***4,3*** | ***0,000019*** | 13 | 13 | ***0,000000*** |

Подібно до р. Дністер, для р. Прут достовірну відмінність між розподілами показника Редфілда підтвердили обидва показники значущості U-критерію – як Z, так і 2*1sided (табл. 8).

Сума рангів показників Редфілда в період весняного водопілля на станціях моніторингу р. Прут перевищувала суму рангів цього показника на однойменних станціях у період літньої межені в 2,82 рази.

Значення медіани показника Редфілда води р. Прут у період весняного водопілля (185,8) перевищувало відповідне значення у період літньої межені (5,8) у 32 рази (табл. 7). За калькулятором Редфілда значення медіани показника Редфілда води р. Прут у період весняного водопілля сприятливе для розвитку зелених водоростей, а у період літньої межені – синьо-зелених (табл. 1).

Крім того, у період весняного водопілля вода р. Прут характеризувалась більшим розмахом значень показника Редфілда, ніж у період літньої межені (рис. 4).

Подібно до води річок Дністер та Прут, описова статистика розподілів показника Редфілда води р. Сірет періоду весняного водопілля та літньої межені також засвідчила їх невідповідність нормальному (табл. 9). Хоча медіани та середні значення виявились досить близькими для обох фаз водного режиму, проте вони не збігались з модою. До того ж, ексцес та асиметрія відхилялись від нуля.

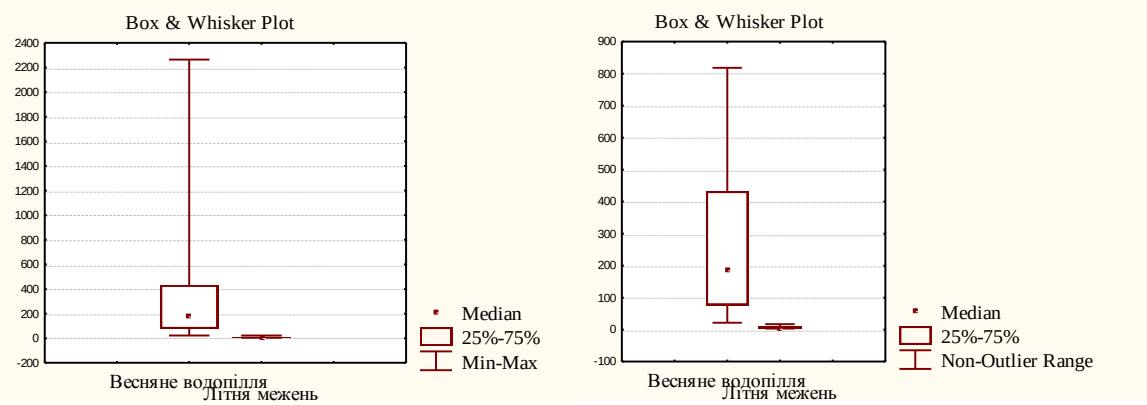


***Рис. 4. Межі коливань показника Редфілда для води р. Прут у різні фази водного режиму***

***Fig. 4. The boundaries of fluctuations of Redfield ratio for water of the Prut River in different phases of the water regime***

***Таблиця 9.***

***Описова статистика розподілів показника Редфілда для різних фаз водного режиму р. Сірет у межах Чернівецької області***

***Table 9.***

***Descriptive statistics of the distributions of Redfield ratio for different phases of water regime of the Siret River within Chernivtsi region***

| | Valid N | Mean | Median | Mode | Skewness | Kurtosis |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Весняне водопілля** | 10 | 55,5 | 53,4 | Multiple | 1,3 | 2,7 |
| **Літня межень** | 10 | 6,0 | 5,8 | Multiple | 1,6 | 3,4 |

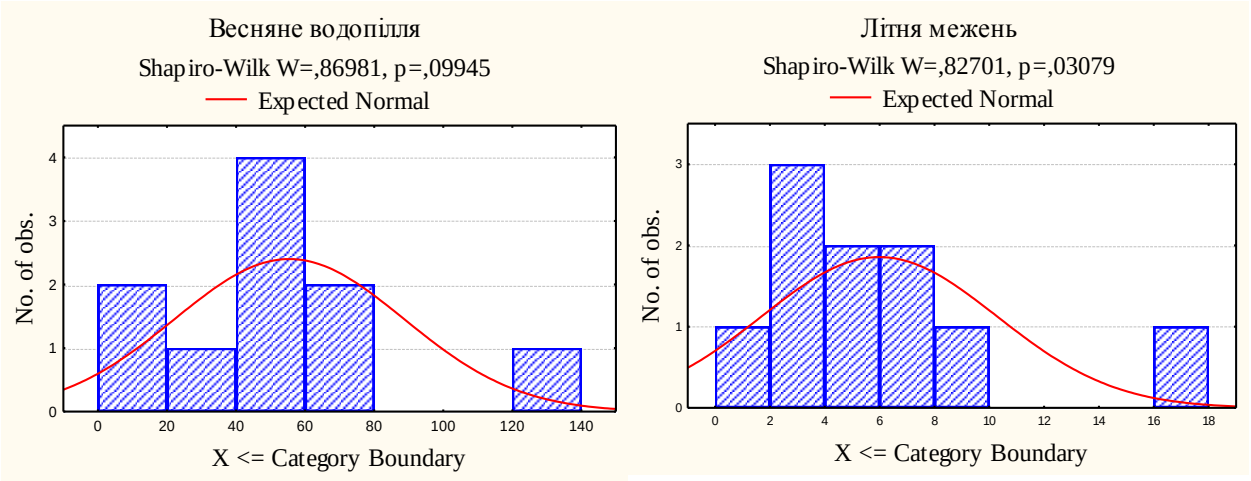


***Рис. 5. Розподіли показника Редфілда води р. Сірет у різні фази водного режиму та перевірка їх відповідності нормальному за критерієм Шапіро-Вілка***

***Fig. 5. Distributions of the Redfield ratio of water of the Siret River in different phases of water regime and verification of their compliance with the normal by Shapiro-Wilk criteria***

Додатне значення цих показників засвідчило правосторонню асиметрію та гостровершинність форм кривих, що їх описують. Натомість критерій Шапіро-Вілка засвідчив необхідність відхилення гіпотези $H_0$ для води р. Сірет лише у фазу літньої межені: p-value < $\alpha$=0,05 (рис. 5). У фазу весняного водопілля гіпотеза $H_0$ одержала підтвердження : p-value > $\alpha$=0,05.

Проте у зв'язку з відхиленням від нуля ексцесу та асиметрії показника Редфілда в обох фазах водного режиму, а також непідтвердженням нульової гіпотези його розподілу за критерієм Шапіро-Вілка в одній із фаз, для оцінки достовірності різниці між дослідженими фазами був застосований непараметричний статистичний U-критерій Манна-Вітні (табл. 10). При цьому, як і для річок Дністер та Прут, так і для р. Сірет була підтверджена достовірна різниця між розподілами показника Редфілда в періоди весняного водопілля та літньої межені.

Достовірна різниця між вибірками була зафіксована не лише на рівні двостороннього критерію значущості Z, але й більш точного одностороннього 2*1sided. Для р. Сірет у період весняного водопілля сума рангів показників Редфілда на станціях моніторингу перевищувала суму рангів цього показника в період літньої межені в 2,82 рази.

Значення медіани показника Редфілда води р. Сірет у період весняного водопілля (53,4) перевищувало відповідне значення у період літньої межені (5,8) у 9,21 рази (табл. 9). Згідно калькулятора Редфілда медіана показника Редфілда води р. Сірет у період весняного водопілля відповідає розквіту зелених водоростей, а у період літньої межені – синьо-зелених (табл.1). Крім того, у період весняного водопілля вода р. Сірет характеризувалась більшим розмахом значень показника Редфілда, ніж у період літньої межені. Ця особливість була зафіксована для всіх порівнюваних діапазонів (рис. 6).

***Таблиця 10.***

***Оцінка достовірності різниці між розподілами показника Редфілда для води р. Сірет у різні фази водного режиму за тестом Манна-Вітні (p<0,05)***

***Table 10***

***Assessment of the reliability of the difference between the distributions of Redfield ratio for water of the Siret River in different phases of water regime by Mann-Whitney test (p<0,05)***

| Rank Sum (весняне водопілля) | Rank Sum (літня межень) | U | Z | p-level | Z | p-level | Valid N | Valid N | 2*1sided |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 155,0 | 55,0 | 0,0 | ***3,8*** | ***0,000157*** | ***3,8*** | ***0,000157*** | 10 | 10 | ***0,000011*** |

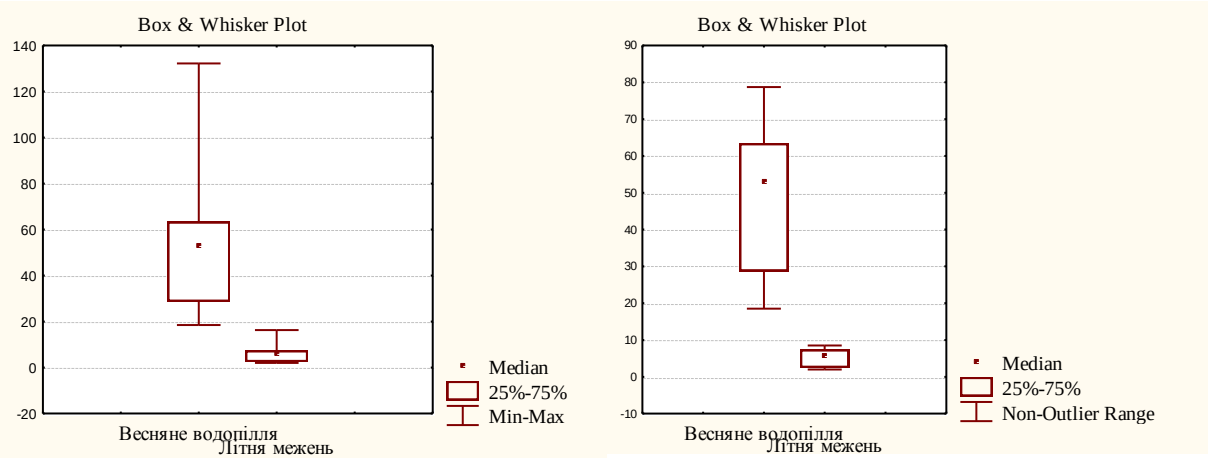


***Рис. 6. Межі коливань показника Редфілда для води р. Сірет у різні фази водного режиму***

***Fig. 6. The boundaries of fluctuations of Redfield ratio for water of the Siret River in different phases of the water regime***

**Висновки.** Отже, в результаті систематизації та узагальнення були отримані наступні висновки:

1. Для всіх річок Чернівецької області встановлена достовірна різниця між розподілами показника Редфілда у період весняного водопілля та літньої межені за критерієм Манна-Вітні.

2. Достовірність зазначеної різниці підтверджена не лише за двостороннім критерієм значущості Z, але й за більш точним одностороннім 2*1sided, що свідчить про сталість знаку дисперсій та стандартних відхилень показника Редфілда на одних і тих же станціях моніторингу в період літньої межені порівняно з періодом весняного водопілля.

3. Встановлено такий спадний ряд за медіаною показника Редфілда для досліджених річок у період весняного водопілля: Дністер (229,5) > Прут (185,8) > Сірет (53,4). Натомість у період літньої межені медіани показника Редфілда для Прута та Сірету збігаються і спадний ряд набуває наступного вигляду: Дністер (18,4) > Прут = Сірет (5,8).

4. За калькулятором Редфілда у період весняного водопілля середні значення та медіани показника Редфілда води усіх досліджених річок Чернівецької області знаходяться в діапазоні сприятливому для розвитку зелених водоростей. У період літньої межені середні значення та медіани показника Редфілда води річок Сірет та Прут знаходяться в діапазоні сприятливому для розвитку синьо-зелених водоростей, а річки Дністер – в діапазоні, який характеризується мінімальним розвитком обох груп водоростей.

5. Збіжність середнього значення та медіани показника Редфілда, встановлена для обох фаз водного режиму річки Сірет, свідчить про менший внесок антропогенної складової у формування його значення для даної річки порівняно з двома іншими річками.

6. Показано, що відношення суми рангів показника Редфілда у фазу весняного водопілля до фази літньої межені для всіх річок **є величиною сталою і становить 2,8**.

7. Для всіх річок Чернівецької області встановлено більший розмах значень показника Редфілда у період весняного водопілля порівняно з періодом літньої межені.

**Список літератури:**

1. Agrawal S.C. Factors Affecting Spore Germination in Algae – review / S.C. Agrawal // Folia Microbiol. – 2009. – T. 54 (4). – C. 273-302.

2. Buddendorf C. Algenvrij met Redfield ratio / Charles Buddendorf // Aquatropica's infoblad. – 2003. – Jaargang 18. – P. 8-12.

3. C : N ratios in the mixed layer during the productive season in the northeast Atlantic Ocean / A. Kortzinger, W. Koeve, P. Kahler, L. Mintrop // Deep-Sea Res. Pt. I. – 2001. – V. 48. – P. 661-688.

4. CNP - моніторинг річкових екосистем (на прикладі Чернівецької області): навчальний посібник / [С.С. Костишин, Л.Ю. Головченко, О.М. Дзензерська, О.Я. Буждиган]; заг. ред. С.С. Руденко. – Чернівці: «Місто», 2015. – 152 с.

5. Daines S. J. Multiple environmental controls on phytoplankton growth strategies determine adaptive responses of the N: P ratio / S. J. Daines, J. R. Clark, T. M Lenton // Ecol. Lett. – 2014. – V. 17. – P. 414-425.

6. Green M. B. Spatial variation of nutrient balance in the Truckee River, California-Nevada / M. B. Green, C. H. Fritsen // J. Am. Water Resour. Assoc. – 2006. – V. 42(3)/ – P. 659-674.

7. Redfield A. C. On The Proportions Of Organic Derivatives In Sea Water And Their Relation To The Composition Of Plankton / A. C. Redfield // Liverpool University Press. – 1934. – P. 176-192.

8. Redfield A.C The biological control of chemical factors in the environment / A.C. Redfield // American Scientist. – V. 46. – 1958. – P. 205-221.

9. Redfield A.C. The influence of organism on the composition of sea-water / A.C. Redfield, B.H. Ketchum, F.A. Richards // Interscience. – 1963. – V. 2. – P. 26-77.
10. Барвенов С.А. Лекции по высшей математике / С.А. Барвенов. – Минск: Аверсэв, 2007. – 172 с.
11. Булгаков Н.Г. Биогенные элементы в среде и фитопланктон: отношение азота к фосфору как самостоятельный регулирующий фактор / Н.Г. Булгаков, А.П. Левич // Успехи современной биологии. – 1995. – Т.15. – Вып. 1. – С. 13-23.
12. Мастицкий С. Э. Методическое пособие по использованию программы STATISTICA при обработке данных биологических исследований / С.Э. Мастицкий. – Мн.: РУП «Институт рыбного хозяйства», 2009. – 76 с.

**References:**

1. Agrawal S.C. Factors Affecting Spore Germination in Algae – review / S.C. Agrawal // Folia Microbiol. – 2009. – T. 54 (4). – C. 273-302.
2. Barvenov S.A. Lectures for higher mathematics / S.A. Barvenov. – Mynsk: Aversev, 2007. – 172 p.
3. Buddendorf C. Algenvrij met Redfield ratio / Charles Buddendorf // Aquatropica's infoblad. – 2003. – Jaargang 18. – P. 8-12.
4. Bulhakov N.H. Nutrients in the environment and phytoplankton: the ratio of Nitrogen to Phosphorus as an independent regulatory factor / N.H. Bulhakov, A.P. Levych // Successes of modern biology. – 1995. – V. 15 (1). – P. 13-23.
5. C : N ratios in the mixed layer during the productive season in the northeast Atlantic Ocean / A. Kortzinger, W. Koeve, P. Kahler, L. Mintrop // Deep-Sea Res. Pt. I. – 2001. – V. 48. – P. 661-688.
6. CNP-monitoring of river ecosystems (for example Chernivtsi region): tutorial / [S.S. Kostyshyn, L.Yu. Holovchenko, O.M. Dzenzerska, O.Ya. Buzhdyhan]; under the general editorship S.S. Rudenko. – Chernivtsi: "City", 2015. – 152 p.
7. Daines S. J. Multiple environmental controls on phytoplankton growth strategies determine adaptive responses of the N: P ratio / S. J. Daines, J. R. Clark, T. M Lenton // Ecol. Lett. – 2014. – V. 17. – P. 414-425.
8. Green M. B. Spatial variation of nutrient balance in the Truckee River, California-Nevada / M. B. Green, C. H. Fritsen // J. Am. Water Resour. Assoc. – 2006. – V. 42(3)/ – P. 659-674.
9. Mastitsky S.E. Methodological manual by use of the program STATISTICA for data processing of biological research / S.E. Mastitsky. – Mn.: RUE "Institute of Fisheries", 2009. – 76 p.
10. Redfield A. C The biological control of chemical factors in the environment / A. C. Redfield // American Scientist. – V. 46. – 1958. – P. 205-221.
11. Redfield A. C. On The Proportions Of Organic Derivatives In Sea Water And Their Relation To The Composition Of Plankton / A. C. Redfield // Liverpool University Press. – 1934. – P. 176-192.
12. Redfield A. C. The influence of organism on the composition of sea-water / A. C. Redfield, B. H. Ketchum, F. A. Richards // Interscience. – 1963. – V. 2. – P. 26-77.

## THE DEPENDENCE OF REDFIELD RATIO FROM PHASE OF WATER REGIME OF RIVER ECOSYSTEMS

**S. S. Rudenko, O. M. Dzenzerska**

*The authors compared the Redfield ratio (RR) of water in rivers Prut, Dniester and Siret in the Chernivtsi region within a phase of the lower summer and spring floods. Samples of water were taken by Rutner's batometr near two types of flood plains it is meadow and forest flood plains. Statistical analysis was performed by using computer program Statistica 6.0. Compliance of distribution of Redfield ratio determined by cumulative criteria: the convergence median, mean and fashion, zero index of asymmetry and kurtosis, confirm the hypothesis $H_0$ by Shapiro-Wilk criterion. On the basis of nonparametric statistics proved the accuracy of the difference between the distributions by this indicator compared to the aqueous phases. It is shown that ratio of the sum ranks of the Redfield index in the phase of spring floods in the lower summer flows phase for all rivers it is constant and is 2.8. For all rivers of Chernivtsi region discovered a greater magnitude values of the Redfield ratio during the spring flood period in comparison with the lower summer flows too. Based on the Redfield calculator found that during the spring flood the mean and median of the RR of all investigated rivers of Chernivtsi region are in a range favorable for the development of green algae. During the summer low water the average values and median Redfield of water of the rivers Siret and Prut in the range favorable for the development of blue-green algae, and the Dniester River – in the range, which is characterized by minimal development of both groups of algaes. Was established a descending series by to the median of Redfield ratio for study the rivers during the spring flood: Dnister (229,5) > Prut (185,8) > Siret (53.4). Instead, during the lower summer flows the median of Redfield ratio of the Prut and Siret coincide and descending series takes the following form: Dniester (18,4) > Prut = Siret (5.8). Convergence of the mean and median Redfield ratio was fixed for both phases of the water regime of the river Siret, it shows indicating to a smaller contribution of the anthropogenic component in the formation of its significance for the these river compared with the other two rivers.*

*Keywords: Redfild indicator, spring flood, lower summer flows, Dniester, Prut, Siret, Shapiro-Wilk criteria, Mann-Whitney test, green algae, blue-green algae.*

*Одержано редколегією 11.09.2015*