

KARADENİZ IŞIKLI TABAKASINDA AZOT DÖNGÜSÜ

Yeşim ÇOBAN-YILDIZ¹, Ayşen YILMAZ², John NEVINS³, James McCARTHY³

¹ Mersin Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Mersin

²ODTÜ, Deniz Bilimleri Enstitüsü, Mersin

³Harvard University, Museum of Comparative Zoology, USA

E-Posta: yyildiz@mersin.edu.tr

ÖZET

Karadeniz’de karasal kaynaklı girdilerin, özellikle Tuna Nehri’nin taşıdığı kirleticilerin ekosistemdeki olumsuz etkileri üzerine bu güne kadar pek çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan önemli bir bölümünü kuzey-batı kıta sahanlığına giren besin elementlerinin miktarı, bu bölgede neden olduğu ötrofikasyon ve ekosistemdeki ötrofikasyona bağlı değişimler oluşturur. Karadeniz’in hakim su döngüsü olan kıyusal akıntı sistemi, kıyılarına olan madde girdisinin Karadeniz’in iç bölgelerine taşınımını kısmen engellemektedir ve kıta sahanlığı ile açık deniz arasındaki madde alış-verişinin boyutlarını belirlemek güçtür. Dikey ve yatay taşınım mekanizmaları ile Karadeniz’in iç-yüzey sularına taşınan besin elementleri fitoplankton tarafından kullanıldığı için, ışıklı tabakadaki besin elementi konsantrasyonu yılın büyük bölümünde analitik ölçüm limitlerinin altına düşmektedir. Diğer bir deyişle, ışıklı tabakada besin elementi ölçümleri, yeni girdilerin açık bölgelere taşınımını belirlemek için tek başına bir anlam ifade etmemektedir. Bu nedenle, besin elementlerinin kullanım hızlarının da tespit edilmesi gereklidir. Bugüne kadar Karadeniz açık sularına taşınan azot miktarı model çalışmaları ile hesaplanmaya çalışılmış, ancak ışıklı tabakadaki azot dönüşümleri üzerine doğrudan ölçüm çalışmaları yapılmamıştır. Bu çalışma, 1998-2001 yıllarında Karadeniz ışıklı tabakasında azota bağlı birincil üretimin mekanizmasını ve azotlu besin tuzlarının (NO_2^- , NO_3^- ve NH_4^+) dönüşümünü ^{15}N izotop izleme tekniği ile inceleyen, ekosistemin işleyişine yönelik bir araştırmadır. Karadeniz ışıklı tabakasında doğrudan ölçümlerle hesaplanan inorganik azot kullanım hızları, daha önce farklı araştırmacılar tarafından, kara-atmosfer girdileri ve dikey karışım dikkate alınarak, modelleme yardımıyla yapılan azot bütçeleri ile karşılaştırılmıştır. Çalışma, Nisan ve Eylül 1998, Eylül-Ekim 1999 ve Mayıs 2001 dönemlerinde Bilim ve Knorr araştırma gemileri ile yapılan seferlerle gerçekleştirilmiştir. Teorik olarak, NO_3^- ışıklı tabakaya dışarıdan yeni giren azotu, NH_4^+ ise sistem içinde bakteri ve zooplankton tarafından dönüştürülen azotu temsil etmektedir. Diğer bir deyişle, NO_3^- kullanımı sonucu oluşan birincil üretim “*yeni üretim*”, NH_4^+ kullanımı sonucu oluşan üretim ise “*rejenere üretim*” olarak tanımlanmaktadır. Azota bağlı üretimin Eylül-Ekim 1999’da en yüksek, Mayıs 2001’de ise en düşük seviyede olduğu görülmüştür. Işıklı tabakadaki toplam inorganik azota bağlı birincil üretim ortalama hızları Nisan ve Eylül 1998, Eylül-Ekim 1999 ve Mayıs 2001 döneminde sırasıyla 6,69, 7,38, 9,19 ve 2,25 $\text{mmol N m}^{-2}\text{gün}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Karadeniz’de fitoplankton üretimi büyük oranda amonyağa bağlı olarak gerçekleşse de özellikle Eylül-Ekim 1999 döneminde nitratın üretime önemli seviyede katkısı olduğu gözlenmiştir. Birincil üretimde kullanılan yıllık inorganik azot miktarı, farklı yaklaşımlar kullanılarak yapılan hesaplamalara göre, tüm basen için $10,5 - 15,4 \times 10^6$ ton N aralığındadır. Yeni üretimin toplam üretime oranı olarak bilinen *f-oranı* ise model çalışmaları ile bu güne kadar hesaplanan yeni azot girdilerinin karşılayabileceğinden fazladır. Aradaki farkın bir kısmının ışıklı tabakanın hemen altındaki nitrifikasyon tabakasından karşılandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, elde edilen yeni verilerin Karadeniz açık-yüzey sularına taşınan azot miktarını yeniden

hesaplamakta kullanılması yararlı olacaktır. Ayrıca, sisteme dışarıdan NH_4^+ ve ayrışabilir çözülmüş organik azot girdilerini belirleyecek izleme çalışmaları ve bu girdilerin Karadeniz'in açık bölgelerine taşınım mekanizmalarının belirlenmesi 'yeni' NH_4^+ 'un birincil üretime katkısını belirlemek açısından önemlidir.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: Karadeniz, azot döngüsü, azot kullanım hızı, ışıklı tabaka, izotop

NITROGEN CYCLING IN THE EUPHOTIC ZONE OF THE BLACK SEA

ABSTRACT

To date, numerous studies have been conducted on the ecosystem instability caused by land-based sources, particularly by pollutants carried via the Danube in the Black Sea. Most of these studies have focused on the nutrient input to the north-western shelf, consequent eutrophication in this region and on the ecosystem instability due to eutrophication. Rim current, the dominant peripheral water circulation in the Black Sea, partially prevents material transport to the interior of the sea, and makes it even more difficult to determine the relative importance of cross-shelf exchange of materials. As the nutrients transported to the surface waters of the interior Black Sea by vertical and horizontal transport mechanisms are consumed by the phytoplankton, the concentration of nutrients in the photic zone remain below analytical detection limits for most of the year. In other words, measurement of nutrient concentrations in the euphotic zone is not sufficient alone to determine the new inputs to the open Black Sea. Therefore, it is essential to measure the nutrient consumption rates by phytoplankton. To date, nitrogen flux to the interior Black Sea has been estimated by modeling studies but direct measurements on nitrogen cycling in the euphotic zone of the Black Sea was missing. Present process-oriented study aims to investigate the mechanisms of nitrogen-based primary production and cycling of nitrogenous nutrients (NO_2^- , NO_3^- and NH_4^+) in the euphotic zone of the Black Sea during 1998-2001 by utilizing ^{15}N isotope tracer technique. The results of direct measurements on inorganic nitrogen consumption rates in the euphotic zone of the Black Sea have been compared by the nitrogen budgets estimated by different researchers' modeling studies considering land-atmosphere based inputs and vertical mixing. This study has been carried out during cruises of R/V Bilim and R/V Knorr in April 1998, September 1998, September-October 1999 and May 2001. Theoretically, NO_3^- and NH_4^+ represent new nitrogen from external sources, and nitrogen regenerated by bacteria and zooplankton, respectively. In other words, primary production based on NO_3^- represents new production, while NH_4^+ based primary production represents regenerated production. Nitrogen-based production was the highest in September-October 1999 and the lowest in May 2001. Averaged nitrogen based primary production rates in April and September 1998, September-October 1999 and May 2001 were 6.69, 7.38, 9.19 and 2.25 $\text{mmol N m}^{-2}\text{day}^{-1}$, respectively. Though phytoplankton production in the Black Sea based mainly on ammonium, nitrate contributes substantially, especially during September-October 1999 period. Inorganic nitrogen consumption rates during primary production, estimated by different approaches ranged between 10.5 and 15.4 $\times 10^6$ tonnes N yr^{-1} . F-ratio, which is the ratio of new to total production, is more than that could be compensated by the new inputs estimated by the previous modeling studies. Part of this gap is thought to be compensated by the nitrification zone located just below the euphotic layer. Nevertheless, results of this study will be useful to re-estimate the quantity of nitrogen transported to the interior-surface waters of the

Black Sea. Besides, monitoring studies to determine the external inputs of NH_4^+ as well as labile organic nitrogen and transport mechanisms of these inputs to the interior Black Sea is important to estimate the contribution of new NH_4^+ to primary productivity.

KEYWORDS: Black Sea, nitrogen cycling, nitrogen uptake rate, euphotic zone, isotope

GİRİŞ

Bir seyrelme baseni olan Karadeniz, $4.2 \times 10^5 \text{ km}^2$ lik alanı ve $5.3 \times 10^5 \text{ km}^3$ lük hacmi ile dünyanın en büyük yarı-kapalı denizlerinden biridir. Karadeniz'in tuzluluğu düşük yüzey suları üst akıntı ile Boğazlar Sisteminden Akdeniz'e akarken, Akdeniz'in tuzlu suları da ters-alt akıntı ile Karadeniz basenine dolar ve uygun yoğunluk tabakasına ulaşana kadar çöker. Tuzluluğu ve dolayısı ile yoğunluğu farklı olan iki su kütlesi keskin bir haloklin tabakası ile birbirinden ayrılır. Bu güçlü tabakalaşma, Karadeniz alt tabaka sularına oksijen sağlanmasını büyük ölçüde engeller. Diğer bir deyişle, alt tabakaya oksijen güçlü dikey karışımlarla değil, difüzyonla ve Boğaz alt akıntısı ile kısmen sağlanır. Üst tabakadan çöken organik maddenin ayrışması için gereken oksijen miktarı alt tabakaya sağlanan oksijen miktarından az olduğu için Karadeniz'in haloklin altı suları oksijence fakir (suboxic) ve oksijensiz (anoxic) tabakalardan oluşur. Bu tabakalarda organik madde, oksitleyici olarak oksijen dışında inorganik kimyasalları kullanabilen spesifik bakteri grupları tarafından ayrıştırılır.

Bu doğal yapıya ek olarak, Karadeniz'e dökülen büyük nehirlerin taşıdığı kimyasal kirleticiler Karadeniz ekosisteminde deformasyona neden olmuştur. Karadeniz'in su toplama havzası kendi yüzey alanının beş katıdır. Bu havzanın büyük bir bölümü endüstriyel ve tarımsal kirlenmenin fazla olduğu orta Avrupadır. Özellikle Tuna, Dinyeper ve Dinyester nehirleri ile, 160 milyondan fazla insanın neden olduğu evsel, endüstriyel ve tarımsal kirlilik Karadeniz'e taşınmaktadır (Mee, 1992). Dolayısı ile bu nehirlerin kalitesi endüstriyel gelişme ile paralel olarak, 1970'lerden sonra hızla düşmüştür (Sorokin, 2002; Cociasu et al., 1996; Mee, 1992). Nehirlerden Karadenize taşınan azotlu ve fosforlu besin elementi miktarındaki artış özellikle kuzey-batı kıta sahanlığında ötrofikasyonu tetiklemiş, ve ötrofikasyon etkileri zamanla Karadeniz'e yayılmıştır.

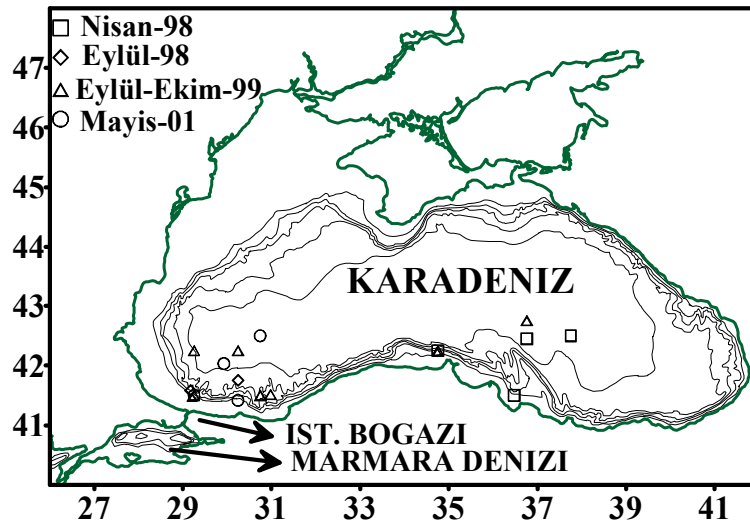
Karadeniz'de karasal kaynaklı girdilerin, özellikle Tuna Nehri'nin taşıdığı kirleticilerin ekosistemdeki olumsuz etkileri üzerine bu güne kadar pek çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan önemli bir bölümünü kuzey-batı kıta sahanlığına giren besin elementlerinin miktarı, bu bölgede neden olduğu ötrofikasyon ve ekosistemdeki ötrofikasyona bağlı değişimler oluşturur (ör: Humborg et al., 1997; Cociasu et al., 1996; Bologna, 1985/1986). Ne var ki, besin elementi girdisindeki değişikliklerin kıta sahanlığının dışındaki derin baseni nasıl etkilediğini belirlemek daha zordur. Çünkü Karadeniz'in hakim su döngüsü olan kıyısız akıntı sistemi (Rim Current), kıyılara olan madde girdisinin Karadeniz'in iç bölgelerine taşınımını kısmen engellemektedir ve kıta sahanlığı ile açık deniz arasındaki madde alış-verişinin boyutlarını belirlemek güçtür. Dikey ve yatay taşınım mekanizmaları ile Karadeniz'in iç-yüzey sularına taşınan besin elementleri fitoplankton tarafından kullanıldığı için, ışıklı tabakadaki besin elementi konsantrasyonu yılın büyük bölümünde düşüktür. Diğer bir deyişle, ışıklı tabakada besin elementi ölçümleri, yeni girdilerin açık bölgelere taşınımını belirlemek için tek başına bir anlam ifade etmemektedir. Bu nedenle, besin elementlerinin kullanım hızlarının da tespit edilmesi gereklidir. Bugüne kadar Karadeniz açık sularına taşınan azot miktarı model çalışmaları ile hesaplanmaya çalışılmış, ancak ışıklı tabakadaki azot

dönüşümleri üzerine doğrudan ölçüm çalışmaları yapılmamıştır. Bu nedenle, model/bütçe çalışmaları için gerekli ve yeterli veri bu güne kadar sağlanamamıştır. Bu çalışmanın amacı, ¹⁵N izotopu izleme tekniği ile özellikle ışıklı tabakadaki azot dönüşüm hızlarını belirlemektir. Söz konusu çalışma ile hem ekosistemin işleyişi ile ilgili yeni verilerin elde edilmesi hem de model ve bütçe çalışmaları için gerekli bilgilerin sağlanması amaçlanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, Karadeniz ışıklı tabakasındaki azot dönüşüm hızlarını hesaplamak için ¹⁵N-azotu ile izleme tekniği kullanılmıştır. Bu teknikte, azotlu inorganik besin tuzlarının (NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+) fitoplankton tarafından kullanım hızının yanında, NH_4^+ remineralisasyon ve oksidasyon hızları ve N_2 -bağlanma (N_2 fixation) deneyleri de yapılmıştır.

Planlanan çalışma çerçevesinde, Nisan ve Eylül 1998, Eylül-Ekim 1999 ve Mayıs 2001 yıllarında Bilim ve Knorr araştırma gemileri ile Karadeniz'e yapılan seferlerde, toplam 17 istasyondan örnekleme yapılmıştır (Şekil 1). Örnekleme ışıklı tabaka boyunca 5-6 derinlikten CTD probuna bağlı kapama şişeleri ile yapılmıştır. Alınan su örneklerine % 99 oranında işaretlenmiş azot (¹⁵N) içeren azotlu besin tuzları ortam konsantrasyonunun % 10 unu geçmeyecek şekilde eklenmiş ve örneklerin alındığı ışık şiddetine uygun koşullarda 4-6 saat inkübe edilmiştir. Bu sürenin sonunda örnekler GF/F filtreye süzülerek partikül madde toplanmış ve kurutularak saklanmıştır. Süzüntü ise NH_4^+ remineralisasyon ve oksidasyon hızlarını tespit etmek için NH_4^+ ve NO_2^- ekstraksiyonu yapılarak saklanmıştır. N_2 bağlanma deneyi için, özel septum kapaklı şişelere alınan örneklere ¹⁵N₂ gazı basılarak inkübe edilmiş ve 4-6 saat sonra süzümüştür. Tüm örneklerin ¹⁵N/¹⁴N oranı CHN analizörüne bağlı kütle spektrometrisi (Euroma Scientific Mass Spectrometer) ile ölçülmüş, doğal koşullardan farkı tespit edilerek gerekli hesaplamalarla azot kullanım ve çevirim hızları bulunmuştur.



Şekil 1. Örnekleme istasyonlarının konumu

Azot kullanım hızlarının doğru hesaplanması için ortamda bulunan nitrit, nitrat ve amonyak konsantrasyonunun doğru ölçülmesi önemlidir. Nitrit ve nitrat derişimi, kalorimetrik yöntemle (Strickland and Parsons, 1972; Grasshoff et al., 1983), Technicon model iki kanallı otoanalizör kullanılarak 0.02 μM hassasiyetle yapılmıştır. NH_4^+ ise, yine kalorimetrik olarak (Brezezinski, 1987), ancak örneğin 40 kat konsantre edilerek ölçülmesini sağlayan ve analitik ölçüm limiti 3 nM olan katı faz ekstraksiyon (solid phase extraction) yöntemi ile ölçümüştür. Kullanılan tüm yöntemlerin detaylarını Çoban-Yıldız (2003)'da bulmak mümkündür.

BULGULAR, SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Işıklı tabaka boyunca 5-6 derinlikte ölçülen değerler integre edilerek ışıklı tabaka için envanter çıkarılmıştır. Elde edilen bulguların bir kısmı Tablo 1’de gösterilmektedir. Çalışmanın yapıldığı dönemlerde ışıklı tabakada ölçülen çözülmüş inorganik azotlu besin elementi (ÇİN; $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$) derişimlerinin düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu da, özellikle mevsimsel tabakalaşmanın güçlü olduğu dönemlerde ışıklı tabakaya giren besin elementlerinin neredeyse hemen tüketildiğini göstermektedir. Bu nedenle, toplam çözülmüş inorganik azotun ışıklı tabakada kalış süresi (ÇİN konsantrasyonu / ÇİN kullanım hızı) 1 gün civarında ya da daha azdır (Tablo 1). Azot bazlı birincil üretim hızı (=fitoplankton tarafından azot kullanım hızı) Nisan ve Eylül 1998, Eylül-Ekim 1999 ve Mayıs 2001 dönemlerinde sırası ile 4.55 – 9.31, 4.46 – 10.3, 5.33 – 14.29 ve 1.74 – 3.22 $\text{mmolN m}^{-2} \text{gün}^{-1}$ aralığında değişmektedir. Ortalama değerler standart sapma ile birlikte Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. 1998-2001 yılları arasında ışıklı tabakada ölçülen parametrelerden bazıları. Değerler ışıklı tabaka boyunca integre edilmiş ve her sefer için ‘ortalama \pm standart sapma’ olarak verilmiştir. EZ: Işıklı Tabaka Kalınlığı, m; ÇİN: Toplam Çözülmüş İnorganik Azot ($\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$, mmolm^{-2}); NH_4^+ : Katı-faz ekstraksiyon yöntemi ile ölçülen NH_4^+ konsantrasyonu, mmolm^{-2} ; $\rho\text{ÇİN}$: Toplam Çözülmüş İnorganik Azot kullanım hızı (azot bazlı birincil üretim; $\text{mmolm}^{-2}\text{gün}^{-1}$); $\text{TÇİN}:\text{ÇİN}/\rho\text{ÇİN}$, ÇİN kalış süresi, gün; f-oranı: $\rho\text{NO}_3^- / \rho\text{ÇİN}$.

Table 1. Selected parameters measured in the euphotic zone of the Black Sea during 1998-2001. The numbers are integrated through the euphotic zone and given as ‘average \pm standard deviation’ for each cruise. EZ: the thickness of the euphotic zone, m; ÇİN: Total dissolved inorganic nitrogen ($\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$, mmolm^{-2}); NH_4^+ : The concentration of NH_4^+ measured by solid phase extraction technique, mmolm^{-2} ; $\rho\text{ÇİN}$: The uptake rate of total dissolved inorganic nitrogen (nitrogen based primary production; $\text{mmolm}^{-2}\text{day}^{-1}$); $\text{TÇİN}:\text{ÇİN}/\rho\text{ÇİN}$, the residence time of ÇİN, day; f-oranı: f-ratio, $\rho\text{NO}_3^- / \rho\text{ÇİN}$.

Örnekleme Dönemi	EZ (m)	ÇİN (mmolm^{-2})	NH_4 (mmolm^{-2})	$\rho\text{ÇİN}$ ($\text{mmol m}^{-2}\text{gün}^{-1}$)	ÇİN kalış süresi (gün)	f-oranı ($\rho\text{NO}_3^-/\rho\text{ÇİN}$)
Nisan 1998	32 \pm 6	4.31 \pm 1.32	1.25 \pm 0.68	6.69 \pm 2.08	0.7 \pm 0.2	0.26 \pm 0.07
Eylül 1998	34 \pm 1	9.39 \pm 5.28	3.08 \pm 0.11	7.38 \pm 4.13	1.3 \pm 0.0	0.37 \pm 0.01
Eylül-Ekim 1999	28 \pm 4	4.65 \pm 3.10	0.98 \pm 0.37	9.19 \pm 3.07	0.6 \pm 0.5	0.43 \pm 0.1
Mayıs 2001	19 \pm 1	2.29 \pm 0.56	0.95 \pm 0.06	2.25 \pm 0.66	1.1 \pm 0.5	0.22 \pm 0.04

Oşinografi araştırmalarında yeni üretimin rejenere üretime oranını belirlemek pek çok açıdan önemlidir. Burada en önem taşıyan kavram ise yeni (sisteme dışarıdan giren) besin elementi ile üretilen organik maddenin (yani yeni üretimin) ışıklı tabakanın altına çöküp su kolonu boyunca ve sedimanda oksidasyona uğrayarak parçalanan organik madde miktarına aşağı yukarı eşit olmasıdır (new production \cong export production). Diğer bir deyişle, yeni üretim su kolonundaki ve sedimandaki canlılar için gerekli organik maddeyi sağlarken, eşdeğer miktarda oksijen tüketimine de neden olmaktadır. Bu nedenle, Karadeniz’in oksijence fakir tabakasının kalınlığındaki değişim ışıklı tabakadan çöken organik madde miktarı (\cong yeni üretim) ile yakından ilişkilidir.

Yeni üretimi belirlemenin bir yolu amonyak üzerinden yapılan birincil üretimin nitrat üzerinden gerçekleşen birincil üretimle karşılaştırılmasıdır. Teorik olarak, organik maddenin remineralizasyonu sonucu açığa çıkan azot indirgenmiş formdadır. Sisteme dışarıdan sağlanan azotun ise oksitlenmiş formda olması beklenir. Yani, NO_3^- ışıklı tabakaya dışarıdan yeni giren azotu, NH_4^+ ise sistem içinde bakteri ve zooplankton tarafından dönüştürülen azotu temsil etmektedir (Dugdale and Goering, 1967). Bu nedenle, NO_3^- kullanımı sonucu oluşan birincil üretim "**yeni üretim**", NH_4^+ kullanımı sonucu oluşan üretim ise "**rejenere üretim**" olarak tanımlanmaktadır. Yeni üretimin (ρNO_3^-) toplam üretime ($\rho(\text{ÇIN})$) oranı ise f-oranı olarak bilinmektedir. Bu çalışmanın gerçekleştirildiği dönemlerde elde edilen f-oranları Nisan ve Eylül 1998, Eylül-Ekim 1999 ve Mayıs 2001 seferleri için sırası ile 0.18 – 0.32, 0.36 – 0.38, 0.33 – 0.58 ve 0.16 – 0.25 aralığındadır. Yani bu dönemlerde ölçülen azot bazlı toplam birincil üretimin ortalama yüzde 26, 37, 43 ve 22'si nitrat kullanımı ile gerçekleştirilmiştir (Tablo 1). Bu oranlar Karadeniz ışıklı tabakasında birincil üretimin öncelikli olarak amonyak üzerinden gerçekleştiğini, ancak nitratın da özellikle sonbahar aylarında birincil üretime önemli katkısı olduğunu göstermektedir.

Karadeniz'e yeni azot girdileri arasında, nehirlerden (özellikle Tuna nehrinden) gelen azotun açık denize kısmi taşınımı (Gregoire and Lacroix, 2003; Oğuz and Tuğrul, 2003), atmosfer girdileri (el Agha, 2000; Tsyro and Innes, 1996; Erdman et al., 1994) ve dikey taşınımlar (Gregoire and Lacroix, 2003; Oğuz and Tuğrul, 2003) sayılabilir. Diğer bir potansiyel yeni azot girdisi ise azot gazını bağlayarak organik madde sentezinde kullanabilen organizmaların aktivitesidir. Bu çalışma çerçevesinde gerçekleştirilen, azot bağlanması ile ilgili kısıtlı sayıdaki ölçümler N_2 bağlanma hızlarının mevsimsel olarak önemli ölçüde değiştiğini göstermektedir. Örneğin, Ekim 1999'da ölçülen N_2 bağlanma hızı toplam çözünmüş inorganik azot kullanım hızının % 15'ine denk gelirken Mayıs 2001'de ışıklı tabakada N_2 bağlanması görülmemiştir. İleride yapılacak ölçümlerle N_2 bağlanmasının Karadeniz için önemli bir yeni azot kaynağı olup olmadığı açığa çıkarılmalıdır. Bu nedenle bu çalışmada yapılan hesaplara dahil edilmemiştir.

Çalışmamızda elde edilen günlük azot kullanım hızlarından, farklı yaklaşımlar uygulanarak yıllık azot kullanım hızları belirlenmiştir (Çoban-Yıldız, 2003). Buna göre, yıllık toplam ÇIN kullanım hızı 10.5×10^6 ton ile 13.5×10^6 ton arasında iken, yıllık NO_3^- kullanım hızı 4.4×10^6 ve 4.9×10^6 ton arasında değişmektedir. Bu hesaplamalardan çıkarılan yıllık f-oranları ise 0.32 ile 0.46 arasındadır. Karadeniz'e dışarıdan giren azot miktarlarını inceleyen ve yukarıda belirtilen çalışmalarla bizim hesapladığımız azot kullanım hızları karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmaya göre, yıl bazında atmosfer girdileri (el Agha, 2000; Tsyro and Innes, 1996; Erdman et al., 1994) yıllık azot kullanım hızının % 5'inden daha azını, dikey taşınım (Gregoire and Lacroix, 2003; Oğuz and Tuğrul, 2003) en fazla % 4'ünü, yatay taşınımlar (Gregoire and Lacroix, 2003; Oğuz and Tuğrul, 2003) ise % 8'i kadarını karşılamaktadır. Yani, farklı araştırmacılar tarafından hesaplanan yeni azot girdileri bu çalışma ile hesaplanan yıllık toplam ÇIN kullanım hızının % 15'inden daha azını karşılamaktadır ve hesaplanan f-oranlarını karşılayamamaktadır. Aradaki farkın, kısmen de olsa ışıklı tabakanın hemen altındaki yoğun nitrifikasyon tabakasından karşılanması mümkündür (Dore and Karl, 1996). Bununla birlikte nehir girdilerinin açık suya taşınımını belirlemek için yapılan model ve bütçe çalışmalarının bu çalışmadan elde edilen veriler doğrultusunda yeniden gözden geçirilmesi ve özellikle yatay – dikey taşınımların yeniden hesaplanması gerekmektedir. Ayrıca, sisteme dışarıdan NH_4^+ ve ayrışabilir çözünmüş organik azot girdilerini belirleyecek izleme çalışmaları ve bu

girdilerin Karadeniz'in açık bölgelerine taşınım mekanizmalarının tanımlanması 'yeni' NH_4^+ 'un birincil üretime katkısını belirlemek açısından önemlidir.

Teşekkür

Bu çalışma NSF/ABD ve TÜBİTAK/TÜRKİYE tarafından desteklenmiştir. Yazarlar, oto-analizörde yapılan ölçümler için Prof. Süleyman Tuğrul'a ve ODTÜ - Deniz Bilimleri Enstitüsü'nün teknisyenlerine içtenlikle teşekkür ederler.

KAYNAKLAR

- Bologa, A.S., 1985/1986. Planktonic primary productivity of the Black Sea: A review. *Thalassia Jugoslavica*, 21/22, 1/2, 1-22.
- Brzezinski, M.A., 1987. Colorimetric determination of nanomolar concentrations of ammonium in seawater using solvent extraction. *Marine Chemistry*, 20, 277-288.
- Cociasu, A., L. Dorogan, C. Humborg, L. Popa, 1996. Long-term ecological changes in Romanian coastal waters of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 32, 32-38.
- Çoban-Yıldız, Y., 2003. Nitrogen cycling in the Black Sea. Ph.D. Thesis, Institute of Marine Sciences, Middle East Technical University, Erdemli, İçel, Turkey, 176 pp.
- Dore, J.E. and Karl, D.M., 1996. Nitrification in the euphotic zone as a source of nitrite, nitrate and nitrous oxide at station ALOHA. *Limnology and Oceanography*, 41, 1619-1628.
- Dugdale, R.C. and Goering, J.J., 1967. Uptake of new and regenerated forms of nitrogen in primary productivity. *Limnology and Oceanography*, 12, 196-206.
- El Agha, Omar, 2000. Wet and dry deposition fluxes of pollutants over a Black Sea forest region. Ph.D. Thesis, Department of Chemistry, Middle East Technical University, Ankara, Turkey, 231 pp.
- Erdman, L., A. Soudine, S. Subbotin, I. Dedkova, O. Afinogenova, T. Cheshuikina, L. Pavlovskaya., 1994. Assessment of airborne pollution of the Mediterranean Sea by sulfur and nitrogen compounds and heavy metals in 1991. UNEP/WMO, Mediterranean Action Plan (MAP) Technical Reports Series No: 85.
- Grasshoff, K., Erhardt, M., Kremling, K., 1983. Determination of nutrients. In: *Methods of sea water analysis*, 2nd edition, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, pp. 125-188.
- Gregoire, M. and Lacroix, G., 2003. Exchange processes and nitrogen cycling on the shelf and continental slope of the Black Sea basin. Submitted to *Global Biogeochemical Cycles*.

- Humborg, C., Ittekkot, V., Cociasu, A., Bodungen, B.V., 1997. Effect of Danube River dam on Black Sea biogeochemistry and ecosystem structure. *Nature*, 386, 385-388.
- Mee, L.D., 1992. The Black Sea in crisis: a need for concentrated international action. *Ambio*, 21, 278-285.
- Oğuz, T. and Tuğrul, S., 2003. Water, dissolved inorganic nitrogen and total organic carbon budgets of the Black Sea and the Turkish Straits System In: *Carbon and Nutrient Fluxes in Continental Margins: A Global Synthesis, Part II: Marginal Seas* Liu, K.K., Quinones, R., Talaue-McManus, L., Atkinson, L. (Eds.), Springer-Verlag, New York. In press.
- Sorokin, Y.I., 2002. *The Black Sea: Ecology and Oceanography*. Backhuys Publishers, Leiden, The Netherlands pp. 875.
- Strickland, J.D.H. and Parsons, T.R., 1972. *A practical handbook of seawater analysis*, 2nd edn., Ottawa, Fisheries Research Board.
- Tsyro, S.G., and Innes, J., 1996. Emissions, dispersion and trends of acidifying and eutrophying agents. Appendix B: Country to country allocated deposition matrices from the 150 km Lagrangian Acid Deposition Model. In *Transboundary air pollution in Europe- Part 2*, E. Berge, ed. Oslo, pp. EMEP MSC_W Status Report 1-97, DNMI Research Report No. 48