

А.В.Вареник*, О.Н.Козловская**

**Севастопольское отделение Государственного океанографического института
им.Н.Н.Зубова, г.Севастополь*

***Морской гидрофизический институт, г.Севастополь*

ПОСТУПЛЕНИЕ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С АТМОСФЕРНЫМИ ОСАДКАМИ НА ПОВЕРХНОСТЬ ЧЕРНОГО МОРЯ В 2010 –13 ГГ.

Получены количественные оценки поступления неорганического азота, фосфора и кремния с атмосферными осадками в районе пгт.Кацивели. В ходе статистической обработки массивов данных установлены количественные соотношения химических и метеорологических показателей. Рассмотрены зависимости уровня загрязнения атмосферных осадков биогенными веществами от таких метеопараметров, как скорость и направление ветра, относительная влажность воздуха и количество выпавших осадков. Показано, что поступление неорганического азота возросло в 1,3 раза по сравнению с периодом 2004 – 2008 гг. Поступление фосфора и кремния было значительно меньше, однако его также необходимо учитывать, поскольку фосфор в некоторых морских районах может стать лимитирующим элементом в условиях повышенного поступления неорганического азота. Проанализировано влияние поступления неорганического азота и фосфора с атмосферными осадками на уровень первичной продукции.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: *неорганический азот, фосфор, биогенные элементы, атмосферные осадки, Черное море.*

Черное море является чрезвычайно важным для региональной экономики, в первую очередь, в связи с возможностью использования его минеральных и биологических ресурсов, а также рекреационного и транспортного потенциала. Как и для любой морской экосистемы, первоочередное значение для экологического состояния и биологических ресурсов Черного моря имеет знание о потоках биогенных веществ и углерода. Одним из источников поступления биогенных веществ в морские экосистемы являются сухие и влажные атмосферные выпадения [1]. Он действует не только вблизи урбанизированных и промышленных регионов на берегу моря, но и обеспечивает транспортировку и распределение веществ по всей поверхности Черного моря.

Природные поступления азота в окружающую среду связаны главным образом с электрическими разрядами, при которых под воздействием высоких температур часть молекулярного азота окисляется до оксида азота NO , который, вступая в реакцию с кислородом, образует диоксид NO_2 , а также с жизнедеятельностью бактерий.

Оксиды азота техногенного происхождения образуются, в основном, в процессах сжигания топлива. Промышленное производство азотной кислоты и аммиака, выхлопные газы от транспорта, сельское хозяйство, интенсивно использующее химические удобрения, в первую очередь содержащие соединения азота также являются источниками соединений азота в атмосферном воздухе.

Основными природными источниками фосфора в атмосфере являются ветровая эрозия почвенного покрова в районах с засушливым климатом;

© А.В.Вареник, О.Н.Козловская, 2014

генерация биогенных аэрозолей наземной растительностью (споры, пыльца, растительные остатки и т.д.); разрушение воздушных пузырьков на поверхности водоемов, а также вулканическая деятельность. Антропогенное поступление фосфора связано с производством удобрений, осуществлением агротехнических работ при внедрении этих удобрений в почву, а также с металлургическими производствами.

Наличие кремния в атмосферных осадках в первую очередь говорит о «загрязнении» их терригенными частицами.

Основной целью данного исследования является оценка величин поступления биогенных веществ (азота, фосфора и кремния) с атмосферными осадками на поверхность Черного моря. Работа является продолжением исследований, проводимых в 2004 – 2008 гг. [2 – 5].

Методы и материалы. Пробы атмосферных осадков отбирались в пгт.Кацивели (ЭО МГИ). Также фиксировались и метеорологические условия, при которых выпадали атмосферные осадки. Лабораторный анализ содержания биогенных веществ в атмосферных осадках осуществлялся в Морском гидрофизическом институте НАН Украины. Краткая характеристика аналитических методов представлена в табл.1.

Т а б л и ц а 1. Характеристика методов определения биогенных веществ в атмосферных осадках.

определяемый ион	методика определения	диапазон концентраций, мкмоль/л	погрешность определения, %
NO_3^- NO_2^-	восстановление нитратов до нитритов с помощью медно-кадмиевого редуктора и последующее определение нитритов без редуктора на одном канале автоанализатора биогенных элементов AA II BRAN+LUEBBE и суммы нитратов с нитритами на другом канале прибора	0,012 – 20	от 0 до 2 мкмоль/л нитритов $\sigma = 0,003$ мкмоль/л, от 0 до 5 мкмоль/л нитратов $\sigma = 0,022$ мкмоль/л с пределом обнаружения 0,012 мкмоль/л [6]
NH_4^+	спектрофотометрический метод, в основе которого лежит фенол-гипохлоритная реакция с образованием интенсивно окрашенного голубого соединения – индофенола	0,1 – 15	от 1,1 до 3, мкмоль/л – 11,4 %, от 3,5 до 7,1 мкмоль/л – 4,27 %, от 7,1 до 35,7 мкмоль/л – 2,8 %, от 35,7 до 107,1 мкмоль/л – 1,69 % [7]
PO_4^{3-}	спектрофотометрический метод, основанный на образовании голубого фосфорномолибденового комплекса	~ 0,03 – 10	до 0,2 мкмоль/л $\pm 15\%$, средние концентрации (0,9 мкмоль/л) $\pm 5\%$, при высоких концентрациях $\pm 2\%$ [7]
$SiO_2 \cdot 2H_2O$	спектрофотометрический метод, основанный на образовании голубого кремнемолибденового комплекса	0,005 – 20	до 0,36 мкмоль/л 20 %, до 0,71 мкмоль/л $\pm 10\%$, средние и большие концентрации $\pm 3 - 5\%$ [8]

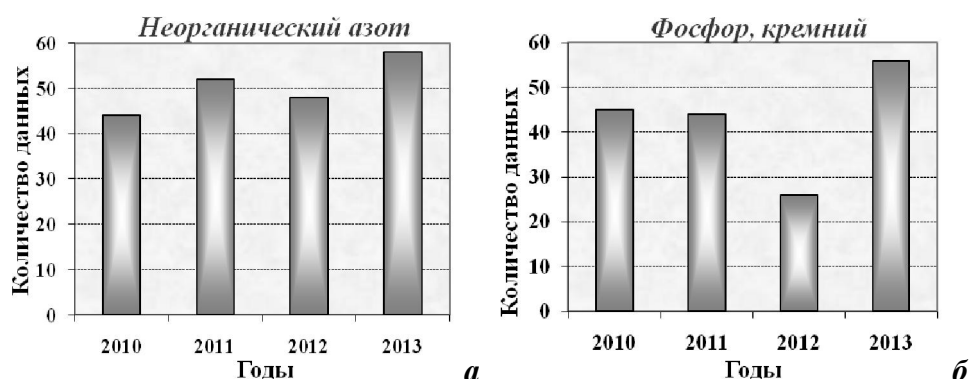


Рис. 1. Количество проб, обработанных в период 2010 – 2013 гг. на содержание в них неорганического азота (а), фосфора и кремния (б).

Результаты и обсуждение. Всего за период 2010 – 2014 гг. было отобрано 202 пробы атмосферных осадков, которые были проанализированы на содержание в них неорганического азота, и 171 проба на содержание фосфора и кремния (рис.1). Из них 61 % были отобраны в холодное время года, 39 % – в теплое.

Статистическая обработка данных показала логнормальное распределение концентраций рассматриваемых элементов в атмосферных осадках.

Характеристики метеоусловий в целом в исследуемый период не отличаются от метеоусловий в 2004 – 2008 гг. (табл.2).

Таблица 2. Характеристика метеоусловий при отборе атмосферных осадков (числитель – в 2004 – 2008 гг., знаменатель – в 2010 – 2013 гг.).

	R_i , мм	V , м/с	f , %
среднее	$\frac{7,0}{7,5}$	$\frac{3,0}{2,6}$	$\frac{80}{86}$
минимум	$\frac{0,2}{1,1}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{41}{43}$
максимум	$\frac{32,4}{38,4}$	$\frac{12,6}{10,6}$	$\frac{100}{100}$

Однако преобладающим направлением ветра, при котором выпадали осадки, было западное, в то время как в 2004 – 2008 гг. – юго-западное и северо-восточное (рис.2).

Неорганический азот. Приоритетными формами неорганического азота по-прежнему являются нитратный и аммонийный азот (рис.3). При этом доля нитратного азота возросла, а аммонийного уменьшилась по сравнению с периодом 2004 – 2008 гг. и составила 68 и 31 % соответственно.

Максимальные значения нитратов и аммония были зафиксированы в августе 2012 и сентябре 2011 гг. соответственно, минимальные – в июне и июле 2013 г.

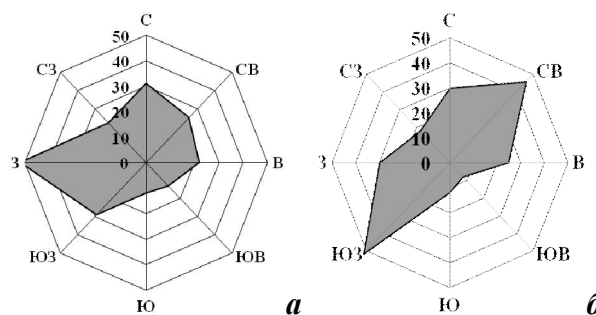
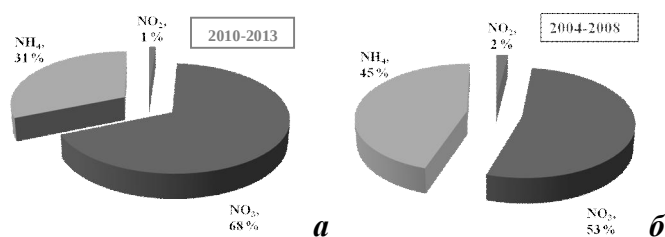


Рис. 2. Розы ветров в 2010 – 2013 (а) и 2004 – 2008 (б) гг.

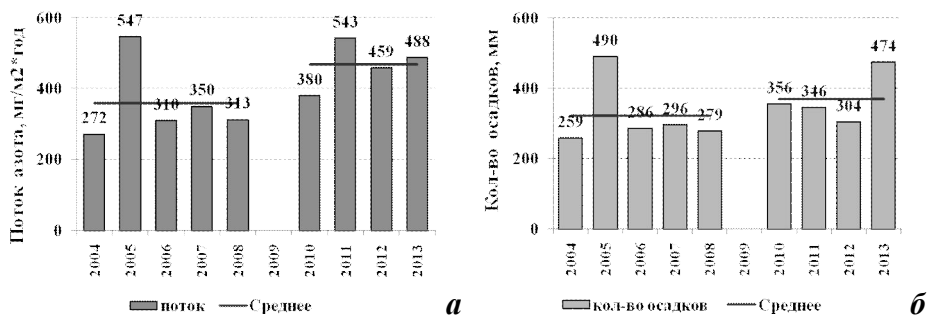


Р и с . 3. Относительный вклад азотсодержащих ионов в 2010 – 2013 (а) и 2004 – 2008 (б) гг.

Результаты химических анализов показывают, что в период с 2010 по 2013 гг. средняя концентрация неорганического азота соответствовала средней концентрации за 2004 – 2008 гг. и составила 1,41 мгN/л. Полученные данные не согласуются с данными [9] для о.Змеиный, в которой авторы отмечают рост концентрации неорганического азота в атмосферных осадках в период 2008 – 2010 гг. в 1,3 – 2 раза по сравнению с периодом 2004 – 2007 гг.

В то же время поток азота за период 2010 – 2013 гг. изменялся в диапазоне от 380 до 540 мг/м²·год и в среднем был в 1,3 раза больше, чем в 2004 – 2008 гг. (рис.4). Учитывая, что суммарная концентрация неорганических форм азота осталась на уровне 2004 – 2008 гг., увеличение потока азота может быть связано с увеличением количества осадков (рис.4).

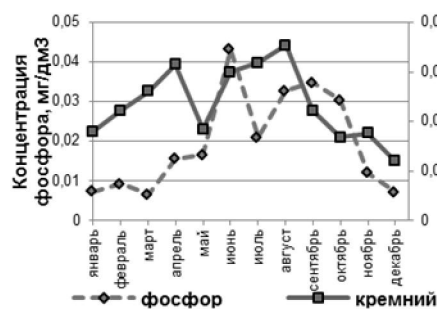
Неорганический фосфор. Средняя концентрация неорганического фосфора в атмосферных осадках составила 0,017 мг/л. При этом содержание фосфатов в пробах, отобранных в 2010 и 2011 гг. было примерно в 2 раза выше, чем в 2012 – 2013 гг. (табл.2).



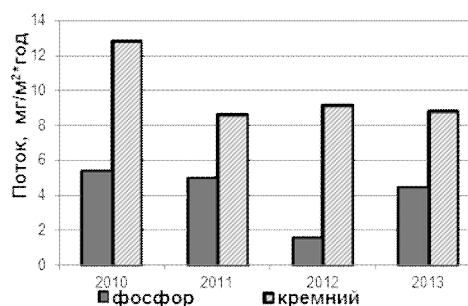
Р и с . 4. Поток неорганического азота с атмосферными осадками (а) и количество выпавших осадков (б).

Т а б л и ц а 2. Концентрации биогенных элементов в атмосферных осадках в 2010 – 2013 гг.

элемент год	фосфор, мг/дм ³		кремний, мг/дм ³		азот, мг/дм ³	
	ср. арифм.	медиана	ср. арифм.	медиана	ср. арифм.	медиана
2010	0,024	0,011	0,068	0,032	1,225	1,075
2011	0,023	0,011	0,042	0,031	1,647	1,463
2012	0,011	0,005	0,110	0,051	1,625	1,547
2013	0,010	0,006	0,025	0,018	1,267	0,960



Р и с . 5 . Внутригодовое изменение концентрации неорганического фосфора и кремния в атмосферных осадках.



Р и с . 6 . Поток неорганического фосфора и кремния с влажными выпадениями.

Внутригодовое изменение концентрации неорганического фосфора (рис.5) характеризовалось увеличением концентрации фосфора в летний период, что соответствует результатам, полученным в [10], и объясняется поступлением фосфора с продуктами метаболизма растений.

Поток неорганического фосфора (рис.6) с влажными выпадениями в 2012 году был минимальным. Однако такой результат можно объяснить тем, что количество проб, обработанных на содержание в них фосфора, за этот год было существенно меньше, чем в остальные. При этом отсутствуют данные за летние месяцы, когда содержание фосфора увеличивается за счет роста продуктов метаболизма и пыльцы в атмосфере.

Кремний. Минимальная концентрация кремния в атмосферных осадках наблюдалась в 2013 г. (среднегодовое значение 0,02 мг/л), максимальная – в 2012 г. (среднегодовое значение 0,11 мг/л). Средняя величина за период 2010-2013 гг. составила 0,06 мг/л.

Внутригодовое изменение концентрации кремния показало увеличение концентраций в весенне-летний период (рис.5), что связано с уменьшением количества случаев выпадения осадков и накоплением в атмосфере терригенного кремния в виде аэрозолей.

Поток кремния был наибольшим в 2010 г. и, практически не менялся в остальные годы (рис.6).

Зависимость содержания биогенных элементов от метеоусловий. В рассматриваемый период наблюдается уменьшение содержания неорганического азота и кремния в атмосферных осадках при увеличении количества выпавших осадков (рис.7, а), что объясняется эффектом разбавления проб.

Однако для неорганического фосфора подобной зависимости не наблюдается. Это может объясняться сильной пространственно-временной изменчивостью источников фосфора в атмосфере [10].

Также наблюдается обратная зависимость концентрации неорганического азота, фосфора и кремния в осадках и относительной влажности воздуха (рис.7, б).

Некоторые авторы [11, 12] объясняют это тем, что при росте относительной влажности воздуха увеличивается количество осадков, а, следовательно, как было сказано выше, содержание в них загрязняющих веществ уменьшается.

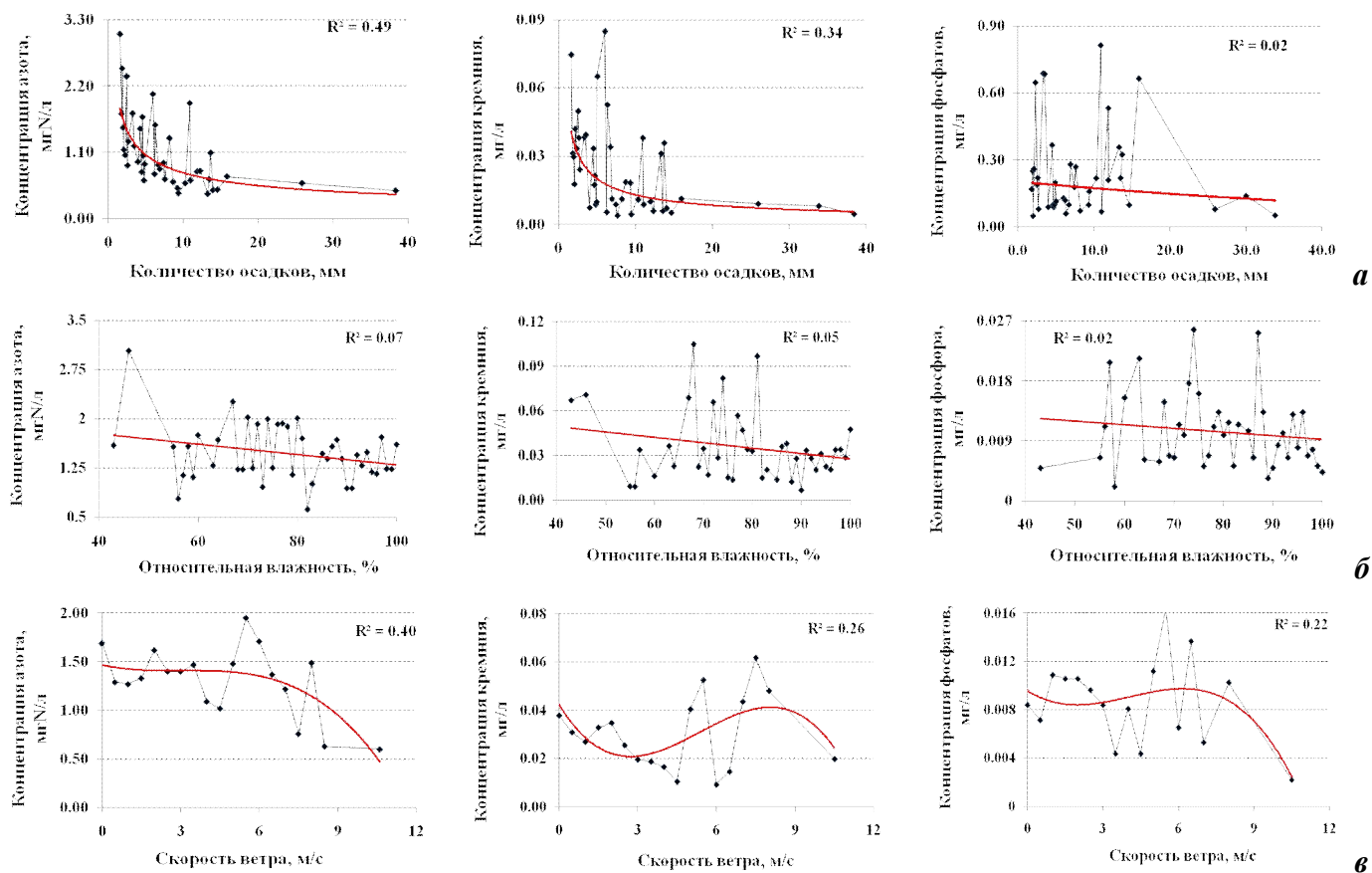


Рис. 7. Зависимость концентрации неорганического азота, кремния и неорганического фосфора от количества осадков (а), от относительной влажности воздуха (б), от скорости ветра (в).

Зависимость содержания биогенных элементов от скорости ветра описывается полиномом 3-ей степени (рис.7, в).

Все зависимости от метеоусловий согласуются с результатами, полученными авторами ранее и с данными, опубликованными в литературных источниках [11, 12].

Влияние на уровень первичной продукции. Соотношение содержания неорганического растворенного азота к неорганическому растворенному фосфору ($N : P$) было равно 113, что значительно выше соотношения Рэдфилда. Эта величина соответствует соотношению растворенного азота к растворенному фосфору во влажных осадках, полученному для северо-западной части Средиземного моря [13].

Используя соотношение Редфилда, было оценено влияние поступления неорганического азота и фосфора с атмосферными осадками на изменение первичной продукции в Черном море. Получено, что поступление неорганического азота $0,47 \text{ г/м}^2$ соответствует увеличению первичной продукции на 1,47 % при средней величине первичной продукции Черного моря около 212 гС/м^2 или $81 \cdot 10^6 \text{ т/год}$ [14]. Поступление растворенного неорганического фосфора $0,004 \text{ г/м}^2$ соответствует увеличению первичной продукции на 0,21 %.

Выводы. Приоритетными формами неорганического азота по-прежнему являются нитратный и аммонийный азот. При этом доля нитратного азота возросла, а аммонийного уменьшилась по сравнению с периодом 2004 – 2008 гг.

Поток неорганического азота с атмосферными осадками изменялся от 380 до $540 \text{ мг/м}^2 \cdot \text{год}$. Максимальным он был в 2011 г. При этом суммарная концентрация неорганических форм азота осталась на уровне 2004 – 2008 гг.

Поток фосфатов и кремния с атмосферными осадками существенно ниже потока неорганического азота. Однако фосфор также может быть лимитирующим биогенным элементом в открытом океане, а некоторые ученые полагают [13], что более интенсивное поступление антропогенного азота в океан может привести к тому, что некоторые морские районы с лимитированием по азоту перейдут в разряд районов с лимитированием по фосфору.

В рассматриваемый период наблюдается уменьшение содержания биогенных элементов в атмосферных осадках при увеличении количества выпавших осадков. Наблюдается обратная зависимость концентрации неорганического азота, фосфора и кремния в осадках и относительной влажности воздуха. Изменение содержания биогенных элементов от скорости ветра описывается полиномом 3-й степени.

Данные, полученные в ходе исследований 2010 – 2013 гг., согласуются с известными литературными данными [11, 12, 15, 16] и результатами, полученными в 2004 – 2008 гг. [2 – 5].

Поступление неорганического азота и фосфора с атмосферными осадками может способствовать увеличению величины первичной продукции Черного моря на 1,47 и 0,21 % соответственно.

Исследование частично выполнено при финансовой поддержке РФФИ и г.Севастополь в рамках научного проекта № 14-45-01008 "инициативные научные проекты – р_юг_а".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Duce R.A., Galloway J.N., Liss P.S. The impacts of atmospheric deposition to the ocean on marine ecosystems and climate // World Meteorological Organization (WMO).– Bulletin 58 (1).– P.61-66.
2. Чайкина А.В., Холодцев А.В. Особенности гидрохимического состава атмосферных осадков летнего периода 2004 г. в районе пос.Кацивели (Южный берег Крыма) // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа.– Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2005.– вып.12.– С.215-219.
3. Чайкина А.В. Зависимость уровня загрязнения атмосферных осадков в районах пос.Кацивели и г.Севастополь от метеорологических параметров // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа.– Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2007.– вып.15.– С.132-138.
4. Chaykina A.V., Dolotov V.V., Ilyin Y.P., Konovalov S.K., Kuznetsov A.S., Repetin L.N., Voitsekhovich O.V. Observational studies of nutrient loads on the Black Sea with atmospheric precipitations // Proc. 1st Bian. Scien. Conf. «Black Sea Ecosystem 2005 and Beyond».– электрон. опт. диск (CD-ROM).– Istanbul, Turkey, 2008.– P.199-210.
5. Вареник А.В. Пространственное распределение потока неорганического азота с атмосферными осадками на поверхность Черного моря // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа.– Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2009.– вып.19.– С.395-400.
6. AutoAnalyzer Applications, Nitrate and nitrite in water and seawater, Method No. G-172-96 (Multitest MT 19), 1996.
7. Орадовский С.Г. Руководство по химическому анализу морских вод (РД52.10.243-293).– С-Пб: Гидрометеиздат, 1993. (Руководящий документ).
8. Методы гидрохимических исследований океана / Под ред. О.К.Бордовского, В.Н.Иваненкова.– М.: Наука, 1978.– 271 с.
9. Medinets S., Medinets V. Investigations of atmospheric wet and dry nutrient deposition to marine surface in western part of the Black Sea // Turk. J. Fish. Aquat. Sci.– 2012.– 12.– P.497-505.
10. Савенко В.С. Фосфор в атмосферных осадках // Водные ресурсы.– 1996.– 23, № 2.– С.189-199.
11. Сонькин Л.Р., Разбегаева Е.А., Терехова К.М. К вопросу о метеорологической обусловленности загрязнения воздуха над городами // Сб. трудов ГГО.– 1966.– № 185.– С.11-17.
12. Салуквадзе М. Исследование влияния метеорологических, антропогенных и терригенных факторов на химический состав атмосферных осадков Восточной Грузии / Автореф. дисс., 2006. <http://www.nplg.gov.ge/dlibrary/collect/0002/000159/Avtoreferati%20rus.pdf>
13. Herut B., Krom M.D., Pan, G., Mortimer, R. Atmospheric input of nitrogen and phosphorus to the Southeast Mediterranean: Sources, fluxes, and possible impact // Limnology and Oceanography.– 1999.– 44(7).– P.1683-1692. doi:10.4319/lo.1999.44.7.1683/
14. Финенко З.З., Суслин В.В., Чурилова Т.Я. Региональная модель для расчета первичной продукции Черного моря с использованием данных спутникового сканера цвета SeaWiFS // Морской экологический журнал.– 2009.– 8, № 1.– С.81-106.

15. Beverland I.J., Crowther J.M., Srinivas M.S.N., et al. The influence of meteorology and atmospheric transport patterns on the chemical composition of rainfall in south-east England // *Atmosph. Environ.*– 1998.– № 32(6).– P.1039-1048.
16. Padgett P.E., Minnich R.A. Wet deposition of nitrogenous pollutants and the effect of storm duration and wind direction: a case study from Inland Southern California // *Water, Air, and Soil Pollution.*– 2008.– № 187.– P.337-341.

Матеріал поступив в редакцію 03.12.2014 г.

АНОТАЦІЯ Отримано кількісні оцінки надходження органічного азоту, фосфору і кремнію з атмосферними опадами в районі пмт.Кацівелі. У ході статистичної обробки масивів даних встановлені кількісні співвідношення хімічних і метеорологічних показників. Розглянуто залежності рівня забруднення атмосферних опадів біогенними речовинами від таких метеопараметрів, як швидкість і напрям вітру, відносна вологість повітря і кількість опадів, що випали. Показано, що надходження неорганічного азоту зросла в 1,3 рази в порівнянні з періодом 2004 – 2008 рр. Надходження фосфору і кремнію було значно менше, проте його також необхідно враховувати, оскільки фосфор в деяких морських районах може стати лімітуючим елементом в умовах підвищеного надходження неорганічного азоту. Проаналізовано вплив надходження неорганічного азоту і фосфору з атмосферними опадами на рівень первинної продукції.

ABSTRACT The quantitative estimates of organic nitrogen, phosphorus and silicon intake with precipitation in the Katsiveli area. During statistical processing of data sets the quantitative correlations of chemical and meteorological parameters are determined. The dependences of the precipitation contamination level by nutrients from such meteoroparameters as wind speed and direction, relative humidity and rainfall are considered. It is shown that the availability of inorganic nitrogen has increased by 1.3 times compared with 2004 – 2008. The phosphorus and silicon availability was significantly less, but it must be also considered, since in some sea areas phosphorus may become a limiting element if inorganic nitrogen high increases. The influence of inorganic nitrogen and phosphorus receipt with precipitation on the primary production level is analyzed.