

НЕОРГАНИЧЕСКИЙ АЗОТ В АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКАХ ГОРОДА СЕВАСТОПОЛЯ: ИСТОЧНИКИ, ИЗМЕНЧИВОСТЬ И ВЛИЯНИЕ НА ПОВЕРХНОСТНЫЙ СЛОЙ ПРИБРЕЖНЫХ РАЙОНОВ ЧЕРНОГО МОРЯ

А.В. Вареник ^{1),2)}

¹⁾ Морской гидрофизический институт РАН,
Россия, 299011, г. Севастополь, ул. Капитанская, 2; alla_chaykina@mail.ru

²⁾ Севастопольское отделение ФГБУ «Государственный океанологический институт им. Н.Н. Зубова», Россия, 299011, г. Севастополь, ул. Советская, 61

Резюме. Атмосферные выпадения, как источник биогенных и загрязняющих веществ, играют значительную роль в формировании химического состава и характеристик поверхностного слоя Черного моря. Несмотря на то, что неорганический азот является одним из основных биогенных компонентов морской экосистемы, значительное повышение его поступления может приводить к интенсификации продуцирования нового органического вещества.

В результате мониторинга содержания неорганического азота в атмосферных осадках г. Севастополя в 2014-2016 гг. изучено межгодовое и внутригодовое изменение его поступления, определены основные метеорологические факторы, влияющие на это поступление. Определено, что основными соединениями неорганического азота, присутствующими в атмосферных осадках, являются нитратный и аммонийный азот. Внутригодовое распределение концентрации неорганического азота в осадках характеризовалось незначительным увеличением его содержания в холодный период года, при этом наблюдались экстремально высокие концентрации в мае и августе. Поток неорганического азота с атмосферными осадками в 2016 году составил 374 мгN м^{-2} , что практически в полтора раза выше потока в 2014 и 2015 гг. при практически одинаковом количестве выпавших осадках в эти годы. Поступление неорганического азота с атмосферными осадками может приводить к увеличению величины первичной продукции в поверхностном слое прибрежных районов Черного моря до 2.5%. Проведенный анализ данных показал, что на содержание неорганического азота в осадках оказывают влияние метеорологические факторы, такие как количество осадков и направление ветра.

Ключевые слова. Неорганический азот, атмосферные осадки, Черное море.

INORGANIC NITROGEN IN THE ATMOSPHERIC PRECIPITATIONS IN SEVASTOPOL: SOURCES, VARIATIONS AND INFLUENCE ON THE SURFACE LAYER OF THE COASTAL REGIONS OF THE BLACK SEA

A. V. Varenik^{1),2)}

¹⁾ Marine Hydrophysical Institute of Russian Academy of Science, MHI RAS,
2, Kapitanskaya Street, 299011, Sevastopol, Russia; alla_chaykina@mail.ru

²⁾ Sevastopol Branch of State Oceanographic Institute (SOI),
61, Sovetskaya Street, 299011, Sevastopol, Russia

Abstract. Atmospheric precipitations as a source of nutrients and pollutants are of great importance for the chemical composition and characteristics of the surface layer of the Black Sea. Inorganic nitrogen is one of the main nutrients in marine ecosystems, thus its input results in additional production of new organic matter.

Monitoring of inorganic nitrogen in atmospheric precipitations in Sevastopol during 2014-2016 has allowed studying of partitioning, inter annual and intra-annual variations of the nitrogen input, major meteorological drivers. It has been revealed that nitrate and ammonium are the main forms of inorganic nitrogen in atmospheric precipitations. Seasonal variations in average monthly concentrations have been revealed with maximum concentrations in cold period of the year, though there were extremely high nitrogen concentrations in May and August. The input of inorganic nitrogen in 2016 was 374 mgN m^{-2} and has appeared to be 1.5-fold of that in 2014 and 2015. This input of inorganic nitrogen with atmospheric precipitations may result in additional primary production of 2.5%. The analysis has demonstrated that the precipitation amount and wind direction are major drivers of the nitrogen concentration in atmospheric precipitations.

Keywords. Inorganic nitrogen, atmospheric precipitations, the Black Sea.

Введение

Прибрежные районы являются областью взаимодействия человека с морем, а значит, и зоной повышенной антропогенной нагрузки на окружающую среду. Поэтому проблема контроля поступления различных веществ в прибрежные акватории весьма актуальна. Основными источниками поступления биогенных и загрязняющих веществ в Черное море до определенного момента считались речной и хозяйственно-бытовой стоки. Однако наши исследования (Вареник и др., 2010) показали, что атмосферные осадки являются существенным источником биогенного азота. Выхлопные газы, продукты сжигания топлива и развитие транспортных перевозок являются основными источниками выбросов оксида азота в атмосферу, около 90% выбросов аммония даёт сельское хозяйство. Осадки вымывают эти вещества из атмосферы и поставляют их на подстилающую поверхность.

Цели данной работы состоят в:

- получении количественных характеристик содержания неорганических форм азота (нитритного, нитратного и аммонийного) в атмосферных осадках в одном из наиболее индустриально развитых городов Крымского побережья – г. Севастополь;
- анализе межгодового и сезонного изменения содержания неорганического азота в атмосферных осадках;
- оценке влияния выпадений неорганического азота с атмосферными осадками на поверхностный слой Черного моря.

Методы и материалы

Отбор проб атмосферных осадков был организован в г. Севастополь на Павловском мысе (Морская гидрометеорологическая станция (МГС) «Севастополь», рис.1). Пробы атмосферных осадков отбирались за каждый случай выпадения дождя или снега в осадкоборник, открывающийся только на время выпадения осадков.



Рисунок 1. Расположение станции отбора проб атмосферных осадков

Отбор проб атмосферных осадков осуществлялся согласно руководящему утвержденному и действующему документу (Руководство по контролю загрязнения атмосферы, 1991). Пробы атмосферных осадков не замораживались и не хранились. Химический анализ отобранных проб на содержание соединений азота проводился в Морском гидрофизическом институте РАН стандартными методами гидрохимического анализа непосредственно после отбора. Не обрабатывались осадки, количество которых не позволяло провести химический анализ. Краткая характеристика аналитических методов представлена в табл. 1.

Таблица 1. Характеристика методов определения неорганических форм азота в атмосферных осадках

Определяемый элемент	Методика определения	Диапазон концентраций, мкмоль л ⁻¹	Погрешность определения
Аммоний	Спектрофотометрический метод, в основе которого лежит фенолгипохлоритная реакция с образованием интенсивно окрашенного голубого соединения - индофенола	0.1 – 15.0 Статистическая обработка результатов с учетом правила "трех сигм" показала, что минимум определяемых концентраций находится на уровне 0,03-0,05 мкмоль N-NH ₄ л ⁻¹	По результатам метрологического исследования суммарная погрешность не превышает ± 10%.
Нитраты Нитриты	Восстановление нитратов до нитритов с помощью меднокадмиевого редулятора и последующее определение нитритов без редулятора на одном из каналов автоанализатора биогенных элементов ААПBRAUN-LUEBBE и суммы нитратов и нитритов на другом канале прибора	0.012 – 20.0	Концентрация нитритов в диапазоне от 0,0 мкмоль л ⁻¹ до 1,0 мкмоль л ⁻¹ определяется с точностью около 1%, а нитраты - с точностью около 10

Данные о концентрации неорганического азота в пробах были обработаны методами математической статистики, опираясь на требования Руководящего документа (Руководство по контролю загрязнения атмосферы, 1991). Выборка «вылетов» также проводилась с учетом правила «трех сигм».

Результаты и их обсуждение

Всего за период 2014-2016 гг. было обработано 265 проб, из них 61% случаев в холодный период, и 39% – в теплый. При этом обработанные пробы составили 81% от общего количества случаев выпадения осадков в данном пункте наблюдения.

Распределение проанализированных проб по годам представлено на рис. 2а. В 2015 году для изучения вклада сухих выпадений в содержание биогенных и загрязняющих веществ в осадках был установлен постоянно открытый осадкосборник. Соответственно и количество обработанных проб в 2015-2016 гг. возросло по сравнению с 2014 годом практически в 2 раза.

Основными соединениями азота, присутствующими в атмосферных осадках, являются нитратный и аммонийный азот. Процентное соотношение NH₄:NO₃:NO₂ в пробах атмосферных осадков показано на рис. 2 б. Низкое содержание нитритов, по-видимому, объясняется их неустойчивостью и тем, что они являются промежуточным продуктом окисления аммония до нитратов

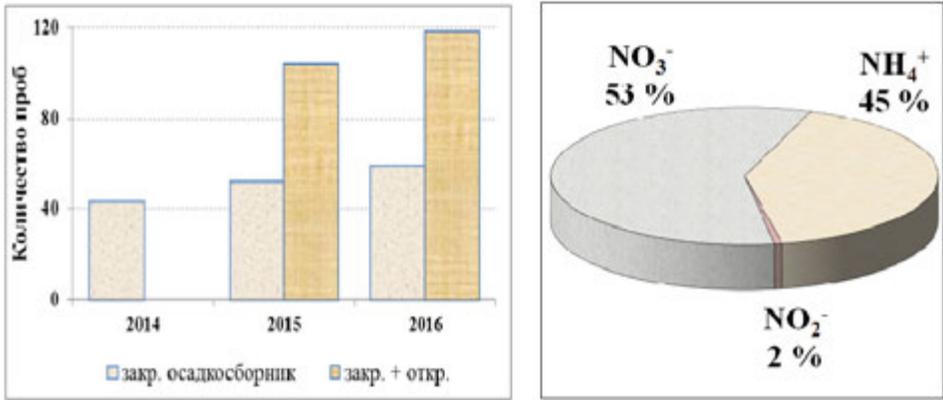


Рисунок 2. Количество проб атмосферных осадков, обработанных в 2014-2016 гг. (а); вклад форм азота в общее содержание неорганического азота в атмосферных осадках (б)

Вклад сухих выпадений в общее содержание неорганического азота в пробах в среднем составил 21%, что согласуется с литературными данными (Селезнева, Дроздова, 1974).

За исследуемый период максимальное содержание неорганического азота (5.76 мгN дм^{-3}) было определено в пробе осадков за 07.08.2016 г, минимальное (0.41 мгN дм^{-3}) – за 11.10.2015 г. Для закрытого осадкосборника величины составили 5.06 мгN дм^{-3} и 0.49 мгN дм^{-3} соответственно и были определены в пробах за 23.10.2016 г. и 19.06.2015 г.

Внутригодовое распределение средневзвешенной концентрации неорганического азота в атмосферных осадках характеризовалось незначительным увеличением его содержания в холодный период года (рис. 3) для всего трехлетнего периода наблюдений. Объясняется это может в том числе и тенденцией к увеличению сжигаемого топлива от котельных города (в Севастополе отопительный период начинается в середине октября и заканчивается в конце марта - начале апреля).

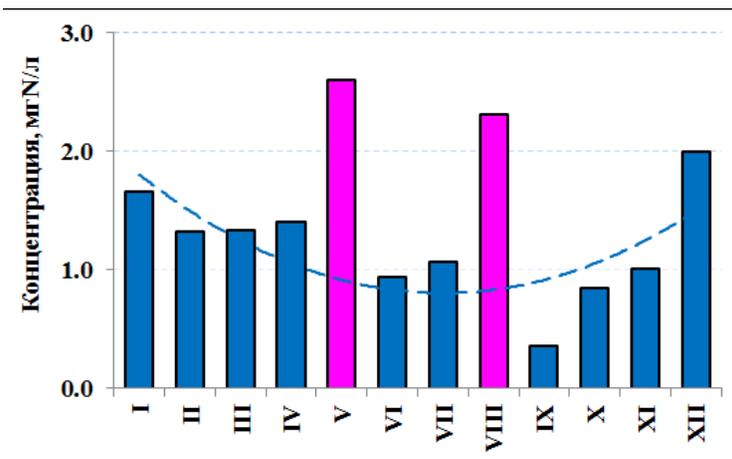


Рисунок 3. Внутригодовое распределение средневзвешенной концентрации неорганического азота в атмосферных осадках в 2014-2016 гг.

Однако обращают на себя внимание два экстремально высоких значения содержания неорганического азота в мае и августе. Проявляются они, только начиная с 2015 года, при этом высокие концентрации азота были определены в пробах с большим количеством выпавших осадков. В эти месяцы осадки также отличались высоким содержанием в них неорганического фосфора и кремния. Анализ полученных данных и выявление причин подобного увеличения концентрации азота планируется продолжить в дальнейшей работе.

Также рассматривалась зависимость содержания неорганического азота в атмосферных осадках от условий их формирования, т.е. от метеоусловий, предшествовавших выпадению осадков, а также от количества выпавших осадков. В результате было определено, что содержание неорганического азота обратно пропорционально количеству выпавших осадков, что может объясняться эффектом разбавления проб при увеличении количества осадков (Pamela et al., 2008; В. Garban et al., 2004). Скорость ветра также оказывает существенное влияние на изменение концентрации азота в пробах – содержание неорганического азота максимально при штиле и возрастает при скоростях ветра 5-7 м/с. Наши данные соответствуют результатам, представленным в работах (Курьшина, 2007; Салуквадзе, 2006).

Изменение содержания неорганического азота в атмосферных осадках от направления ветра для 2015 и 2016 гг. существенно различается. Так, в 2015 г. содержание азота было максимальным при ЮЗ и ВЮВ направлениях ветра, т.е. со стороны суши (рис. 4а).

Однако в 2016 г. наблюдалась противоположная картина – максимум содержания азота наблюдался в осадках, выпадавших при СВ направлении ветра (рис. 4 б), т.е. непосредственно со стороны Севастопольской бухты, в которой в настоящее время постоянно находятся суда Черноморского флота РФ.

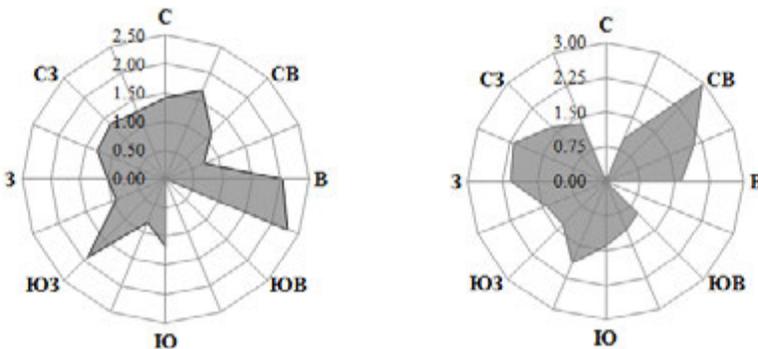


Рисунок 4. Концентрация неорганического азота в пробах атмосферных осадков при различных направлениях ветра: а – в 2015 г., б – в 2016 г

Помимо этого, повышенные величины неорганического азота в осадках, приносимых СВ ветрами, могут объясняться деятельностью зернового терминала «Авлита». Через морской терминал стивидорной компании «Авлита» идет перевалка зерновых, выращенных крымскими агропредприятиями. Зерно отгружается как для доставки в порты материковой части России, так и

на экспорт. При перевалке зерновых культур в атмосферу в виде пыли могут попадать инсектициды (в том числе и содержащие в своей формуле группы азота), которыми обрабатывалось зерно. Затем атмосферные осадки вымывают эти соединения из атмосферы.

Поток неорганического азота с атмосферными осадками в 2014 и 2015 гг. был примерно одинаковым и составил 230 и 283 мг N м⁻². В 2016 г. поступление азота возросло по сравнению с предыдущими годами в 1.4 раза и составило 374 мг N м⁻² при сопоставимом годовом количестве выпавших осадков. Такое увеличение неорганического азота в осадках может объясняться существенным увеличением количества как автомобильного транспорта в городе, выхлопы которого содержат соединения азота, так и более интенсивными полетами над городом самолетов военной и гражданской авиации.

По результатам предыдущих исследований (Varenik et al., 2015) нами было установлено, что поступление неорганического азота на поверхность Черного моря может достигать 200 тыс. тонн и более, что в сравнении с поступлением с реками является значимым источником для всего моря в целом, а для открытой части – основным источником.

Соотношение содержания неорганического азота и неорганического фосфора в атмосферных осадках (N:P) было значительно выше соотношения Рэдфилда для морских экосистем и составило 158:1. Следовательно, поступление атмосферных выпадений может приводить к дисбалансу соотношения N:P, а, значит, и соотношения C:N в поверхностном слое Черного моря. К тому же при значительном превышении содержания азота над фосфором именно фосфор может становиться лимитирующим элементом для развития фитопланктона.

При использовании соотношения Редфилда C:N (106:16) в данном исследовании, было получено, что, к примеру, годовое поступление неорганического азота с атмосферными осадками в 2016 г. 374 мг N м⁻² (около 27 ммоль м⁻²) соответствует величине первичной продукции около 179 ммоль м⁻². Учитывая данные (Demidov, 2008) о том, что среднее значение годовой первичной продукции составляет 100 – 130 гС м⁻² в прибрежных районах и 120 – 170 гС м⁻² в глубоководной области, поток азота с атмосферными осадками может приводить к увеличению первичной продукции до 2.5%.

Выводы

Продолжен многолетний мониторинг загрязнения атмосферных осадков неорганическим азотом в г. Севастополь. Определено, что основными соединениями азота, присутствующими в атмосферных осадках, являются нитратный и аммонийный азот.

Изучено влияние метеорологических условий формирования осадков на их загрязнение неорганическим азотом, выделены наиболее значимые метеорологические условия, к которым относятся количество выпавших осадков, скорость и направление ветра.

Поток неорганического азота с атмосферными осадками в 2014 и 2015 гг. был примерно одинаковым и составил 230 и 233 мг N м⁻². В 2016 г. поступле-

ние азота возросло по сравнению с предыдущими годами в 1.4 раза и составило 327 mgN m^{-2} при примерно одинаковом годовом количестве выпавших осадков. Повышение концентрации азота в осадках может быть вызвано усилением действия антропогенных источников выбросов азота в атмосферу.

Соотношение содержания неорганического азота и неорганического фосфора во влажных атмосферных выпадениях (N:P) в 2014-2016 гг. было значительно выше соотношения Рэдфилда для морских экосистем и составило 158:1. Это может приводить к дисбалансу соотношения N:P, а, следовательно, и соотношения C:N в поверхностном слое всего Черного моря. Поступление неорганического азота с атмосферными осадками может приводить к увеличению величины первичной продукции до 2.5%.

Работа выполнена в рамках программ государственного задания МГИ РАН по теме 0827-2014-0010 «Комплексные междисциплинарные исследования океанологических процессов, определяющих функционирование и эволюцию экосистем Черного и Азовского морей, на основе современных методов контроля состояния морской среды и GRID технологий» (шифр «Фундаментальная океанология») и СО ГОИН по теме 1.4.3.8. «Оценка и прогноз изменения состояния природных экосистем под воздействием трансграничного загрязнения атмосферного воздуха».

Список литературы

Вареник А.В., Коновалов С.К., Метик-Диунова В.В. 2010. Оценка роли атмосферных осадков в пространственно-временном изменении распределения неорганических соединений азота в поверхностном слое вод Черного моря. – В сб.: Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа, вып. 22. – Севастополь, с. 268–273.

Курышина В.Ю. 2007. Влияние метеорологических условий на уровень загрязнения воздушного бассейна г. Одессы. / В.Ю. Курышина // Навколишнє природне середовище-2007: актуальні проблеми екології та гідрометеорології; інтеграція освіти і науки: друга міжнародна наук.-техніч. конф., тези доповідей – Одеса, с.164.

Руководство по контролю загрязнения атмосферы: РД 52.04.186-89. 1991. (Действующий с 1991-07-01) — М.

Салуквадзе М. Исследование влияния метеорологических, антропогенных и терригенных факторов на химический состав атмосферных осадков Восточной Грузии. Автореферат диссертации, 2006. – Электронный ресурс. URL: <http://www.nplg.gov.ge/dlibrary/collect/0002/000159/Avtoreferati%20rus.pdf> (дата обращения 13 апреля 2011 г.)

Селезнева Е.С., Дроздова В.А. О влиянии методики сбора проб осадков на их химический состав. 1974. – В Сб: Труды ГГО, вып. 314, с. 158-167.

Demidov A.B. Seasonal dynamics and estimation of the annual primary production of phyto-plankton in the Black Sea. 2008. — *Oceanology*, vol. 48, pp. 664–678, doi: 10.1134/s0001437008050068.

Garban B., Motelay-Massei A., Blanchoud H., and Ollivon D. 2004. A single law to describe atmospheric nitrogen bulk deposition versus rainfall amount: inputs at the Seine River watershed scale. – *Water, Air, Soil Pollution*, vol. 155, pp. 339–354.

Pamela E. Padgett, Richard A. Minnich. 2008. 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*, vol. 187, pp. 337–341.

Varenik A., Konovalov S., and Stanichny S. 2015. Quantifying importance and scaling effects of atmospheric deposition of inorganic fixed nitrogen for the eutrophic Black Sea. – *Biogeosciences*, vol. 12, pp. 6479-6491, doi:10.5194/bg-12-6479-2015.

References

A.V. Varenik, S.K. Konovalov, V.V. Metik-Diyunova. 2010. Ocenka roli atmosferyh osadkov v prostranstvenno-vremennom izmenenii raspredelenija neorganicheskih soedinenij azota v poverhnostnom sloe vod Chernogo morja [Assessment of the role of atmospheric precipitations in the spatio-temporal variation of the distribution of inorganic nitrogen compounds in the surface layer of the Black Sea] *Ekologicheskaya bezopasnost pribrezhnoyi shelfovoy zoni kompleksnoe ispolzovanie resursov shelfa – Ecological safety of coastal and shelf zones and integrated use of shelf resource*, vol. 22. pp. 268–273. (In Russian).

Kuryishina V. Yu. 2007. *Vlijanie meteorologicheskikh uslovij na uroven' zagryaznenija vozdušnogo bassejna g.Odessy*. [The influence of meteorological conditions on the level of air pollution in Odessa] *Navkolishn eprirodne seredovische-2007: aktualni problem ekologiyi ta gidrometeorologiyi; Integratsiyaosviti I nauki: druga mizhnarodnanauk.- tehnic. konf.* [Proc. Second International scientific and technical. Conf. “Environment 2007: actual problems of ecology and meteorology; Integration of Education”]. Odesa, p.164. (In Russian).

Rukovodstvo po kontrolju zagryaznenija atmosfery: RD 52.04.186-89. Deystvuyuschiy s 1991-07-01 [Manual control of air pollution: RD 52.04.186-89. 1991. (Valid with 1991-07-01)]. Moscow. (In Russian).

Salukvadze M. 2006. *Issledovanie vlijaniya meteorologicheskikh, antropogennyh I terrigennyh faktorov na himicheskij sostav atmosferyh osadkov Vostochnoj Gruzii. Avtoreferat dissertatsii* [Research of the influence of meteorological, anthropogenic and terrigenous factors on the chemical composition of atmospheric precipitations in Eastern Georgia] [Elektronnyiy resurs]. http://www.nplg.gov.ge/dlibrary/collect/0002/000159/Avtoreferati_rus.pdf. (In Russian).

E.S. Selezneva, V.A. Drozdova. 1974. O vlijanii metodiki sbora prob osadkov na ih himicheskij sostav. [On the influence of the method of collection of precipitation samples on their chemical composition]. *Sb. trudov GGO — SB: Trudy GGO*, vol. 314, pp. 158-167. (In Russian).

Demidov A.B. Seasonal dynamics and estimation of the annual primary production of phyto-plankton in the Black Sea. 2008. — *Oceanology*, vol. 48, pp. 664–678. doi: 10.1134/s0001437008050068.

Garban B., Motelay-Massei A., Blanchoud H., and Ollivon D. 2004. A single law to describe atmospheric nitrogen bulk deposition versus rainfall amount: inputs at the Seine River watershed scale. – *Water, Air, Soil Pollution*, vol. 155, pp. 339–354.

Pamela E. Padgett, Richard A. Minnich. 2008. 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*, vol. 187, pp. 337–341.

Varenik A., Konovalov S., and Stanichny S. 2015. Quantifying importance and scaling effects of atmospheric deposition of inorganic fixed nitrogen for the eutrophic Black Sea. – *Biogeosciences*, vol. 12, pp. 6479-6491, doi:10.5194/bg-12-6479-2015.

Статья поступила в редакцию: 20.04.2017 г.

После переработки: 31.05.2017 г.