

12. Ashok K., Behera S. K., Rao S. A., Weng H., Yamagata, T. El Nino Modoki and its possible teleconnection. *J. Geophys. Res.* 2007, 112, C11007, doi:10.1029/2006JC003798.
13. Dewitte B., Gushchina D. Yu., duPenhoat Y., Lakeev S., On the importance of subsurface variability for ENSO simulation and prediction with intermediate coupled models of the Tropical Pacific: A case study for the 1997–1998 El Nino. // *Geophys. Res. Lett.*, 2002, 29, doi:10.1029/2002JC001498.
14. Dewitte B., Gushchina D., duPenhoat Y. and Lakeev S.: On the importance of subsurface variability for ENSO simulation and prediction with intermediate coupled models of the Tropical Pacific: A case study for the 1997–1998 El Nino. // *Geoph. Res. Lett.* 2002. V. 29., p. 652–657.
15. Gushchina, D. and Dewitte B.: The relationship between intraseasonal tropical variability and ENSO and its modulation at seasonal to decadal time-scales. // *Cent. Eur. J. Geosci.* 2011. No.1(2), p. 175–196, DOI: 10.2478/s13533-011-0017-3.
16. Gushchina D., Dewitte B. 2012: Intraseasonal Tropical Atmospheric Variability Associated with the Two Flavors of El Nino. // *Mon. Wea. Rev.* 2012. V. 140, p. 3669–3681.
17. Hasselman K. Stochastic climate models. Part I. Theory. *Tellus*, 1976, 28, N.6, pp.473–485.
18. Hendon H. H., M. C. Wheeler, and C. Zhang, 2007: Seasonal Dependence of the MJO–ENSO Relationship. // *J. Climate*, 20, 531–543.
19. Kug, J.S., F.F. Jin, and S.I. An (2009), Two types of El Niño events: Cold tongue El Niño and warm pool El Niño. // *J. Clim.*, 22, 1499–1515.
20. Madden R. and P. Julian, 1972: Description of global-scale circulation cells in the tropics with a 40–50 day period. // *J. Atmos. Sci.*, 29, 1109–1123.
21. Slingo J. M., D. P. Rowel, and K. R. Sperber, 1999: On the predictability of the interannual behavior of the Madden-Julian Oscillation and its relationship with El Niño. // *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 125, 583–609.
22. Takahashi K., A. Montecinos, K. Goubanova, and B. Dewitte, 2011: ENSO regimes: Reinterpreting the canonical and Modoki El Nino. // *Geophys. Res. Lett.*, 38, L10704, doi:10.1029/2011GL047364
23. Wheeler, M. C., and G. N. Kiladis, 1999: Convectively coupled equatorial waves: Analysis of clouds and temperature in the wavenumber–frequency domain. // *J. Atmos. Sci.*, 56, 374–399
24. Yeh S.-W., S.-J. Kug, B. Dewitte, M.-H. Kwon, B. P. Kirtman and F.-F. Jin, 2009: El Niño in a changing climate // *Nature*, 461, 511–514.

УДК 551.577:550.424 502.51:502.175

ОСОБЕННОСТИ ПОСТУПЛЕНИЯ БИОГЕННЫХ И ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ И РАДИОНУКЛИДОВ С АТМОСФЕРНЫМИ ОСАДКАМИ И АЭРОЗОЛЯМИ В РАЙОНЕ г. СЕВАСТОПОЛЯ И КРЫМСКОГО ПОБЕРЕЖЬЯ

*А.В. Вареник, С.А. Боброва, В.Ю. Еркушов,
Е.В. Катунина, Ю.А. Мальченко, О.А. Переверзев*

Севастопольское отделение Государственного океанографического института им. Н.Н. Зубова

В работе приводятся данные исследования содержания неорганических форм азота, общего и неорганического фосфора, кремния, АСПАВ и величины pH в атмосферных осадках, отобранных в 2015 г. в г. Севастополе. По результатам непрерывного гранулометрического мониторинга состава аэрозолей в атмосферном воздухе выполнены оценки качества атмосферного воздуха, нормирующие содержание (массовую концентрацию) ультрадисперсных аэрозолей размерных групп < 2.5 и < 10 мкм (PM_{2.5} и PM₁₀).

Введение

Одним из основных направлений социально-экономического развития Крыма является курортно-рекреационное. Поэтому проблема контроля поступления различных веществ в прибрежные акватории и охраны этих акваторий весьма актуальна.

Атмосфера является существенным источником поступления биогенных и загрязняющих веществ в морскую среду. Различные соединения выбрасываются в атмосферу в результате деятельности человека и природных процессов, затем выводятся из нее с влажными осадками и сухими выпадениями, попадая в водосбор или собственно в море [1]. Таким образом, атмосферные осадки могут способствовать возникновению эвтрофикации, а также повышенному уровню загрязнения фотического слоя.

Методы и материалы

Пробы атмосферных осадков в г. Севастополь отбирались сотрудниками Морской гидрометеорологической станции (МГС) Севастополь, расположенной на Павловском мысе. Для изучения вклада сухих выпадений в общий бюджет биогенных веществ в атмосферных осадках на МГ «Севастополь» было установлено два осадкосборника – закрытый (открывался только во время выпадения осадков) и открытый.

При выполнении работ по мониторингу гранулометрического состава аэрозолей на базе СО ГОИН был организован пункт непрерывного измерения размерного спектра аэрозолей на фоновой точке, расположенной в здании СО ГОИН'а, на высоте 105 м над уровнем моря.

Результаты и обсуждение

Содержание биогенных и загрязняющих веществ в осадках. Всего за 2015 год было проанализировано 75 проб на содержание общего и неорганического фосфора, 104 – на содержание неорганических форм азота, 123 и 113 проб на СПАВ и величину pH (Рис. 1).

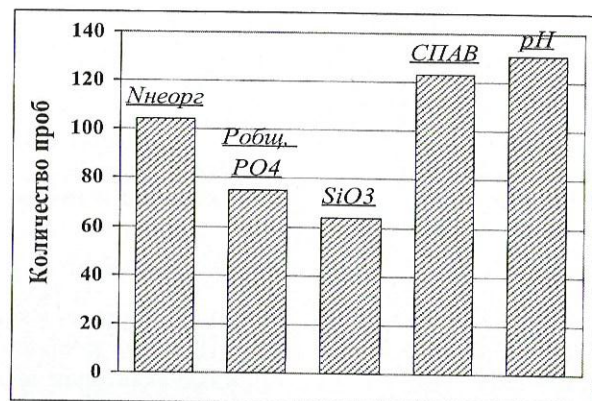
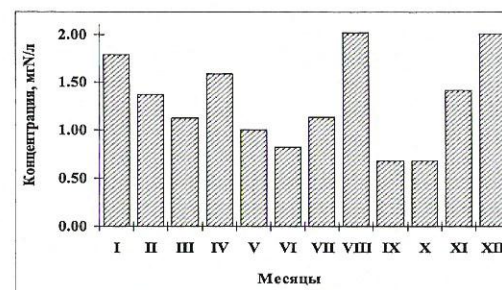


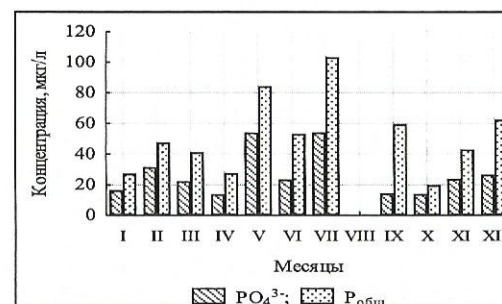
Рис. 1. Количество проб атмосферных осадков, проанализированных в 2015 г.

В сезонном ходе наблюдается небольшое увеличение концентрации неорганического азота в пробах, отобранных в холодное время года (Рис. 2а). При этом выделяются два пика весенней и летней концентрации в апреле и августе. При анализе данных было выявлено, что эти пики обусловлены одновременно высокими значениями концентрации азота и большим количеством выпавших осадков. Средневзвешенная концентрация неорганического азота в атмосферных осадках в 2015 г. составила 1,3 мгN/л.

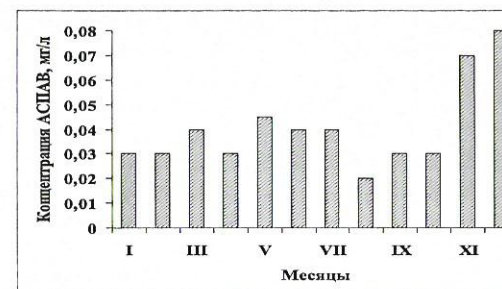
а)



б)



в)



г)

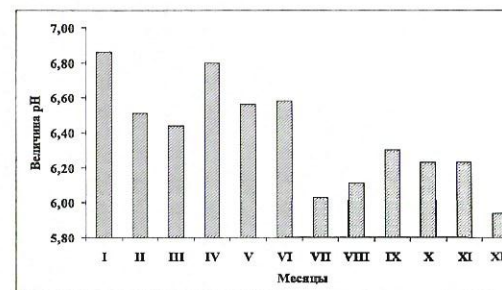


Рис. 2. Внутригодовое изменение концентраций исследуемых элементов и величины pH в атмосферных осадках.

Наиболее высокие концентрации фосфора наблюдались в июле, а также в мае и сентябре (Рис. 2б). Данная особенность внутригодового распределения связана с особенностями миграции элемента в биосфере, связанной, в большей мере, с поступлением минеральных форм фосфора с пылевыми частицами, образующимися при эрозии почвы и горных пород. Характерным является и снижение доли минерального фосфора в пробах осадков, выпадавших в июне, июле и сентябре 2015 г. Отмеченная особенность связана с повышением температуры окружающего воздуха и увеличением в нем пылевых частиц биологического происхождения. Средние за год значения концентрации форм фосфора составили 26 и 45 мкг/л для неорганического и общего фосфора соответственно.

В большинстве отобранных проб осадков были выявлены анионные детергенты. Максимальная величина АСПАВ (не учитывавшаяся при построении внутригодового распределения) составила 4540 мкг/л и была определена в пробе за 7 мая 2015 г. В течение всего года их содержание было достаточно равномерным (Рис. 2в). Однако в ноябре-декабре наблюдались повышенные концентрации загрязнителя в осадках (более 100 мкг/л). Выпадению осадков с максимальными концентрациями АСПАВ предшествовали ветра южного и юго-западного направлений.

Величина pH атмосферных осадков изменялась в диапазоне 4,26–8,50 ед. pH. Внутригодовое изменение характеризуется постепенным снижением величины pH к концу года (Рис. 2г). Вероятно, это связано с увеличением кислотообразующих элементов в ноябре-декабре 2015 г. за счет повышенного сжигания топлива в котельных города и работы генераторов.

В 2015 г. суммарный поток неорганического азота с атмосферными осадками в Севастополе составил 370 мг/м². Процентное соотношение $\text{NH}_4:\text{NO}_3:\text{NO}_2$ в пробах атмосферных осадков составило 45:53:2. Такое низкое содержание нитритов, по-видимому, объясняется тем, что они являются промежуточным продуктом окисления аммония до нитратов. Эти результаты хорошо соответствуют имеющимся данным о соотношении форм азота в пробах атмосферных осадках [2–5]. В результате проведенного исследования выяснилось также, что поток неорганического азота с атмосферными осадками, отобранными в постоянно открытый осадкоборник, превышал поток с осадками, отобранными только во время дождя, в среднем в 1,2 раза.

Суммарный поток неорганического и общего фосфора на территорию г. Севастополь в 2015 г. составил 6,5 и 10 мг/м², соответственно, что приблизительно на 1/3 выше суммарного потока элемента, наблюдавшегося в сопоставимый период 2014 г. Различия, вероятно, имеют статистически

незначимый характер и указывают на необходимость изучения более долгопериодических характеристик распределения потока и концентраций элемента, нежели используемые внутригодовые.

Суммарный годовой поток анионных детергентов с атмосферными осадками в г. Севастополь составил 7 мг/м².

Зависимость содержания элементов от условий формирования осадков. Содержание загрязняющих и биогенных веществ в атмосферных осадках может напрямую зависеть от метеоусловий, при которых эти осадки выпадали. В ходе работы был проведен анализ зависимостей содержания определяемых веществ в осадках от метеопараметров.

Для Севастополя можно выделить несколько приоритетных направлений поступления фосфора в атмосферный воздух, осадки и подстилающие поверхности (Рис. 3а, б). Главными являются ветры северных и восточных румбов, а также ветры южного направления. Такое распределение главных направлений переноса свидетельствует о доминирующей роли терригенной компоненты в поступлении всех форм фосфора в атмосферу, с которыми поступает более 95 % фосфора. На долю ветров западного направления приходится менее 5 % суммарного потока, что свидетельствует о незначимости вклада аэрозолей, генерируемых морской поверхностью в миграции форм фосфора и загрязнении атмосферных осадков.

Приоритетными направлениями ветра, приносящими осадки с максимальным содержанием неорганического азота в них, являлись ветры северных направлений, а также восточный и юго-западный, что представлено на Рис. 3в).

Как и для других элементов можно выделить несколько приоритетных направлений поступления кремния в атмосферный воздух, осадки и на подстилающие поверхности (Рис. 3г). Главными являются ветры северных румбов, а также ветры южного и восточного направления. Все приоритетные направления связаны с доминированием терригенного источника поступления аэрозолей силикатов, что подтверждает тезис о приоритете этого источника в поступлении кремния в атмосферные осадки и аэрозоли.

Приоритетными направлениями ветра, приносящими осадки с повышенным содержанием АСПАВ в них, были ветры северных румбов, а также южный ветер (Рис. 3д). Это может свидетельствовать о влиянии на загрязнение атмосферных осадков в разные годы как континентальных, так и морских источников загрязнения.

Корреляционный анализ связи относительных и абсолютных величин потока форм фосфора не позволяет выявить их устойчивых корреляционных связей с метеорологическими факторами (температурой, давлением, скоростью ветра, количеством осадков). Максимальное значение коэффи-

коэффициента корреляции не превышает величины 0,3, что свидетельствует о метеонезависимости потоков фосфора (за исключением направления ветра). Этот вывод хорошо согласуется с ранее выдвинутой тезисом о поступлении фосфора в осадки с терригенным материалом и биологическими объектами.

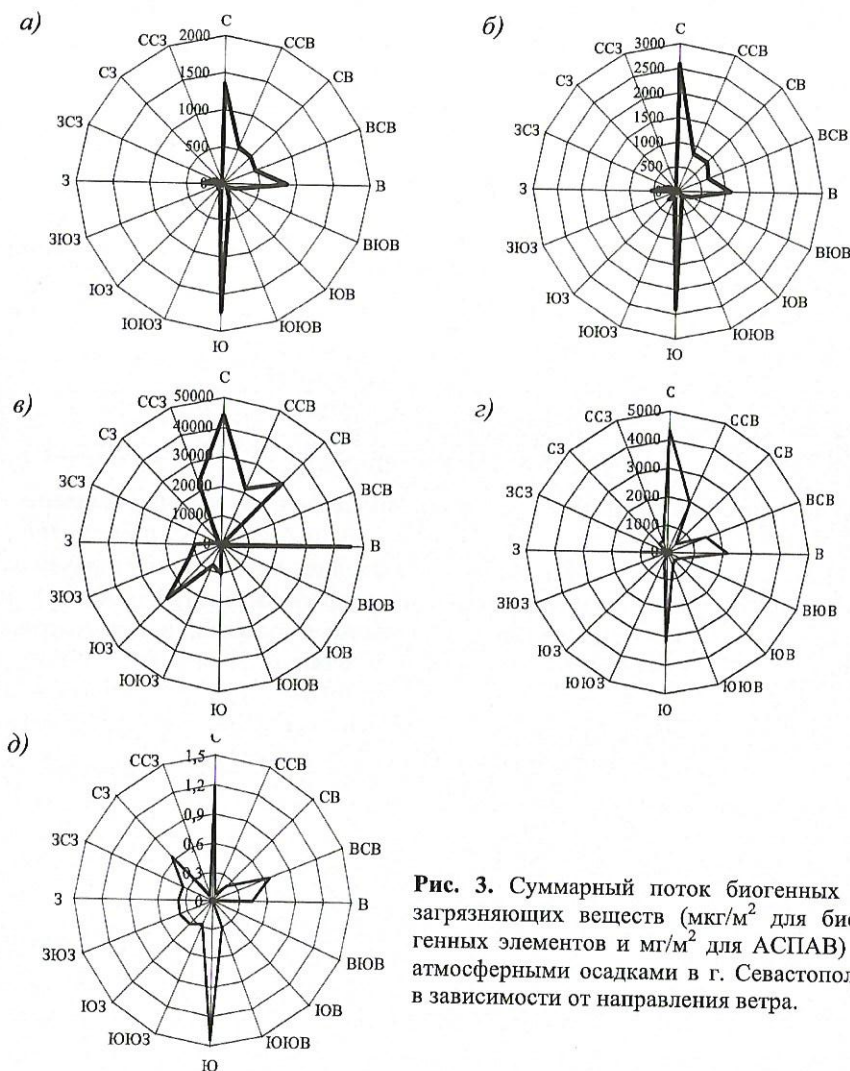


Рис. 3. Суммарный поток биогенных и загрязняющих веществ (мкг/м^2 для биогенных элементов и мг/м^2 для АСПАВ) с атмосферными осадками в г. Севастополе в зависимости от направления ветра.

Таблица 1.

Предельно допустимые концентрации (ПДК) и иные критерии допустимого содержания взвешенных веществ (TSP), PM10, PM2,5 в атмосферном воздухе в РФ, США, ЕС и по рекомендациям ВОЗ

Вещество	Время осреднения	Россия, мг/м^3	ВОЗ, мг/м^3	США, мг/м^3	ЕС, мг/м^3
Взвешенные вещества (TSP)	МР*	0,50	—	—	—
	24 ч.	0,15	—	0,26	—
	1 год	—	—	0,075	—
Взвешенные частицы PM10	МР	0,3	—	—	—
	24 ч.	0,060	0,050	0,150	0,050
	1 год	0,040	0,020	—	0,040
Взвешенные частицы PM2,5	МР	0,16	—	—	—
	24 ч.	0,035	0,025	0,035	—
	1 год	0,025	0,010	0,015	0,025
Ссылка на нормативный документ		[6,7]	[8]	[9]	[10]

Примечания: * — максимальная разовая концентрация (20 мин).

При анализе зависимости изменения концентрации неорганического азота в осадках от метеоусловий, при которых эти осадки выпадали, было выявлено, что при росте количества выпавших осадков концентрация азота в пробах уменьшалась, что объясняется эффектом разбавления проб. Наблюдается максимум концентрации при скоростях ветра 7–8 м/с и увеличение концентрации при небольшой скорости ветра (0–1 м/с).

Значимых коэффициентов корреляции между метеопараметрами и концентрацией кремния в атмосферных осадках г. Севастополя в наблюдаемый период не обнаружилось.

Мониторинг гранулометрического состава аэрозолей. По результатам непрерывного мониторинга гранулометрического состава аэрозолей выполнены оценки качества атмосферного воздуха, нормирующие содержание (массовую концентрацию) ультрадисперсных аэрозолей размерных групп < 2.5 и < 10 мкм (PM2.5 и PM10). Аналогичные показатели нормируются в странах ЕС и США, а также ВОЗ [6–10]. Предельно допустимые концентрации различных групп аэрозолей, установленные в РФ, а также регламентированные международными нормативами, представлены в Таблице 1.

За отчетный период было проведено свыше 120 тыс. измерений. Графики динамики PM2,5 и PM10 по результатам измерений 2015 г. представлены на Рис. 4. Колебания показателей гранулометрического состава содержали только короткопериодную (суточную) компоненту, появление которой связано с суточным ходом температуры и перестройкой состава аэрозолей в зависимости от положения Солнца.

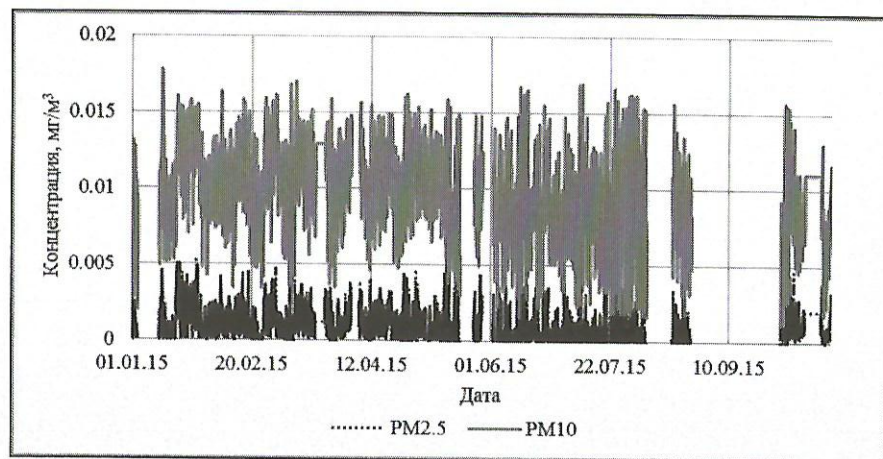


Рис. 4. Диаграмма величин показателя PM2,5 и PM10 на фоновой точке мониторинга в г. Севастополе в 2015 г.

Ни в одном из результатов измерений превышения величины ПДК (ГН 2.1.6.1338-03) максимальной разовой концентрации показателя величин PM2,5 и PM10 (0,16 и 0,3 мг/м^3) отмечено не было. Также не наблюдалось превышения величин среднесуточных значений показателей (0,035 и 0,060 мг/м^3 соответственно).

Наиболее высокие значения PM2,5 и PM10 наблюдаются при ветрах северного и северо-северо-восточного направлений, а также при ветрах юго-восточных румбов (Рис. 5).

Учитывая рельеф местности, отмеченные направления соответствуют наиболее высокой повторяемости ветра и перемещению воздушных масс над поверхностью суши.

Близкий к описанному характер распределения имеет и величина счетной концентрации аэрозолей (Рис. 6).

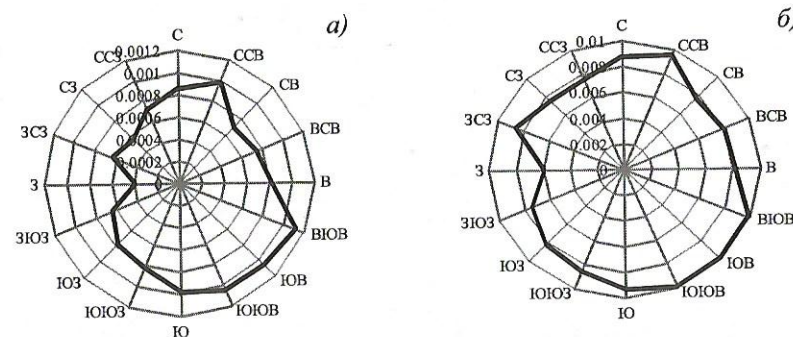


Рис. 5. Средние значения показателя PM2,5 (а) и PM10 (б) при различных направлениях ветра.

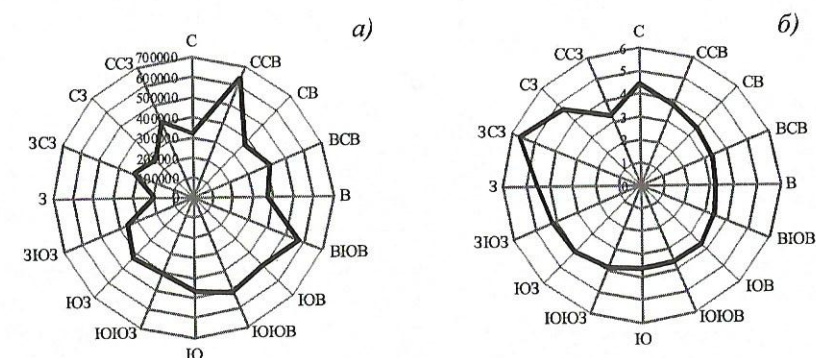


Рис. 6. Средние значения счетной концентрации (част/м^3) (а) и среднего диаметра аэрозолей (мкм), (б) при различных направлениях ветра.

Максимальные значения наблюдаются при ветрах северо-северо-восточного и юго-восточного направлений. Поступление аэрозолей, генерируемых морской поверхностью, в атмосферу прибрежных территорий определяет бальнеологическую привлекательность этих территорий. Генерация и поступление аэрозолей протекает при западных ветрах, что определяет увеличение среднего диаметра аэрозолей до 6 мкм. При других направлениях ветра величина среднего диаметра аэрозолей не превышает 4–5 мкм.

Анализ показателей суммарной бета-активности атмосферных выпадений

Верхние слои атмосферы (стратосфера) содержат более высокие концентрации бета-активных естественных и техногенных радионуклидов, чем ее нижние слои (тропосфера), так как некоторые бета-активные радионуклиды имеют исключительно космогенное происхождение. Повышенное содержание указанных радионуклидов в приземном воздухе классифицируется как загрязнение. На сети радиационного мониторинга в оперативном режиме отслеживаются колебания потоков суммарной бета-активности атмосферных выпадений и аэрозолей для выявления многократного превышения фоновых концентраций как следствия проникновения стратосферных воздушных масс в приземные слои атмосферы.

Подготовлены базы усредненных значений метеопараметров за март 2009 г. – март 2014 г. в Керчи, Феодосии, пгт Черноморское за двое суток, синхронных отбору проб атмосферных выпадений, в которых были измерены концентрации бета-активных радионуклидов. Для Севастополя также подготовлена база трехсуточного усреднения для последующего выявления региональных особенностей поступления радионуклидов из атмосферы, в том числе и от антропогенных источников.

Проведен анализ показателей суммарной бета-активности атмосферных выпадений в Керчи, Феодосии, Черноморском и Севастополе в марте 2009 г. – феврале 2014 г.

В Керчи двухсуточные потоки бета-активных радионуклидов немонотонно изменялись в диапазоне 0,9–7,6 Бк/м². Значения ежемесячных потоков колебались в пределах от 29,3 (август 2012 г. и январь 2013 г.) до 58,2 Бк/м²·месяц (август 2010 г.). Годовые потоки изменялись в диапазоне 421,4–520,0 Бк/м². Максимальный суммарный годовой поток за период наблюдений был зафиксирован в 2010 г. (520,0 Бк/м²·год), а минимальный – в 2012 г. (421,4 Бк/м²·год). Общее значение суммарной бета-радиоактивности для всей площади Керчи за пятилетний период составило $25,2 \cdot 10^{10}$ Бк.

В Феодосии двухсуточные потоки бета-активных радионуклидов немонотонно изменялись в диапазоне 0–7,5 Бк/м². Значения ежемесячных потоков колебались в пределах от 31,7 (апрель 2013 г.) до 55,1 Бк/м²·месяц (август 2013 г.). Годовые потоки изменялись в диапазоне 459,2–553,2 Бк/м². Максимальный суммарный годовой поток за период наблюдений был зафиксирован в 2009 г. (553,2 Бк/м²·год), а минимальный – в 2012 г. (459,2 Бк/м²·год). Общее значение суммарной бета-радиоактивности для всей площади Феодосии за пятилетний период составило $91,2 \cdot 10^9$ Бк.

В Черноморском двухсуточные потоки бета-активных радионуклидов немонотонно изменялись в диапазоне 0–9,9 Бк/м². Значения ежемесячных потоков колебались в пределах от 29,2 (август 2012 г.) до 73,1 Бк/м²·месяц (август 2009 г.). Годовые потоки изменялись в диапазоне 416,7–591,5 Бк/м². Максимальный суммарный годовой поток за период наблюдений был зафиксирован в 2009 г. (591,5 Бк/м²·год), а минимальный – в 2012 г. (416,7 Бк/м²·год). Общее значение суммарной бета-радиоактивности для всей площади Черноморского за пятилетний период составило $30,6 \cdot 10^{10}$ Бк.

Для Севастополя двухсуточные потоки бета-активных радионуклидов немонотонно изменялись в диапазоне 0–8,6 Бк/м². Значения суммарных ежемесячных потоков колебались в пределах от 34,3 (февраль 2013 г.) до 60,0 Бк/м²·месяц (июнь 2010 г.). Годовые потоки изменялись в диапазоне 447,2 – 538,5 Бк/м². Максимальный суммарный годовой поток за период наблюдений был зафиксирован в 2010 г. (538,5 Бк/м²·год), а минимальный – в 2009 г. (447,2 Бк/м²·год).

Заключение

В результате организованного мониторинга химического состава атмосферных осадков в районе г. Севастополь было изучено поступление биогенных и загрязняющих веществ, а также изменение величины pH осадков.

В сезонном ходе наблюдается небольшое увеличение концентрации неорганического азота в пробах, отобранных в холодное время года. Наиболее высокие концентрации фосфора наблюдались в июле, мае и сентябре. Максимальный поток детергентов из атмосферы с осадками наблюдался в ноябре-декабре 2015 г.

Изучен характер зависимости содержания биогенных и загрязняющих веществ в атмосферных осадках от условий их формирования. Можно выделить несколько приоритетных направлений поступления биогенных элементов и СПАВ: для фосфора это ветры северных и восточных румбов, а также ветры южного направления; для неорганического азота – ветры северных направлений, а также восточный и юго-западный; для кремния главными являются ветры северных румбов, а также ветры южного и восточного направления. Приоритетными направлениями ветра, приносящими осадки с повышенным содержанием АСПАВ, были ветры северных румбов, а также южный ветер.

Мониторинг гранулометрического состава аэрозолей в г. Севастополе показал, что ни в одном из результатов измерений превышения величины ПДК (ГН 2.1.6.1338-03) максимальной разовой концентрации показателя величин PM_{2,5} и PM₁₀ (0,16 и 0,3 мг/м³) отмечено не было.

**REGIONAL CHARACTERISTICS OF NUTRIENTS,
POLLUTANTS AND RADIONUCLIDES DEPOSITION WITH
ATMOSPHERIC PRECIPITATIONS AND AEROSOLS IN
SEVASTOPOL AND CRIMEAN REGION**

Varenik A.V., Bobrova S.A., Katunina E.V.,
Malchenko Yu.A., Pereverzev O.A.

In the following paper, results of research are presented on the concentrations of inorganic forms of nitrogen, total and inorganic phosphorus, silicon, detergents and pH values in atmospheric precipitation collected in Sevastopol in 2015. The air quality assessment, based on the normalized content (mass concentration) of ultrafine aerosols with particle sizes of < 2.5 and < 10 microns (PM_{2.5} and PM₁₀), has been performed via continuous monitoring of the composition of the aerosol's particle size distribution in the atmosphere.

Литература

1. The 16th Baltic Sea Parliamentary Conference Berlin, Germany, 27-28 August 2007. / <http://www.bspc.net/page/show/26>.
2. Guerzoni S, Chester R, Dulac F, Herut B, Lo'ye-Pilot MD, et al. (1999) The role of atmospheric deposition in the biogeochemistry of the Mediterranean Sea. *Progress in Oceanography* 44: 147–190. doi: 10.1016/s0079-6611(99)00024-5.
3. Jickells, T. 1995. Atmospheric inputs of metals and nutrients to the oceans: Their magnitude and effects. *Mar. Chem.* 48: 199–214.
4. Koçak, M., Kubilay, N., Tuğrul, S., and Mihalopoulos, N.: Atmospheric nutrient inputs to the northern levantine basin from a long-term observation: sources and comparison with riverine inputs, *Biogeosciences*, 7, 4037–4050, doi:10.5194/bg-7-4037-2010, 2010.
5. Medinets, S., Medinets, V., 2012. Investigations of atmospheric wet and dry nutrient deposition to marine surface in western part of the Black Sea. *Turk. J. Fish. Aquat. Sci.* 12, 497–505.
6. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Гигиенические нормативы ГН 2.1.6.1338-03, Минздрав России, Москва, 2003 г.
7. Дополнение № 8 к ГН 2.1.6.1338-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест». Гигиенические нормативы ГН 2.1.6.2604-10, Минздрав России, Москва, 2010 г.

8. WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide – Global update 2005. Summary of risk assessment. (WHO/SDE/PHE/OEH/06.02) – WHO, 2006, 22 p.
9. National Ambient Air Quality Standards for Particulate Matter; Final Rule. Federal Register. Vol. 71, No. 200, October 17, 2006 /Rules and Regulations ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY.
10. Директива № 2008/50/ЕС Европейского Парламента и Совета о качестве атмосферного воздуха и мерах его очистки. Европейский союз. Страсбург, 21 мая 2008 года.