

## Оценка поступления биогенных элементов с атмосферными выпадениями в районе Южного берега Крыма (Кацивели) в 2010 – 2015 годах

© 2016 А.В. Вареник<sup>1,2</sup>, О.Н. Козловская<sup>1</sup>, Ю.В. Симонова<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Морской гидрофизический институт РАН, Севастополь, Россия

E-mail: [alla\\_chaykina@mail.ru](mailto:alla_chaykina@mail.ru)

<sup>2</sup> Севастопольское отделение ФГБУ «Государственный океанографический институт им. Н.Н. Зубова», Севастополь, Россия

<sup>3</sup> Черноморский гидрофизический полигон РАН, Кацивели, Россия

Поступила в редакцию 21.03.2016 г. После доработки 17.05.2016 г.

Обсуждаются результаты оценки поступления растворенного неорганического азота (нитраты, нитриты, аммоний), растворенного неорганического фосфора (фосфаты) и кремния с атмосферными выпадениями в районе Кацивели в 2010 – 2015 гг., а также сезонного и межгодового изменения этого поступления. Установлено, что среднее за 6 лет годовое поступление биогенных элементов составило 30,4 ммоль/м<sup>2</sup>·год для неорганического азота, 118 и 318 мкмоль/м<sup>2</sup>·год – для фосфора и кремния соответственно. Отмечено, что поступление биогенных веществ с атмосферными выпадениями может способствовать увеличению первичной продукции в Черном море до 2,5%.

**Ключевые слова:** неорганический азот, фосфор, кремний, атмосферные выпадения, Черное море.

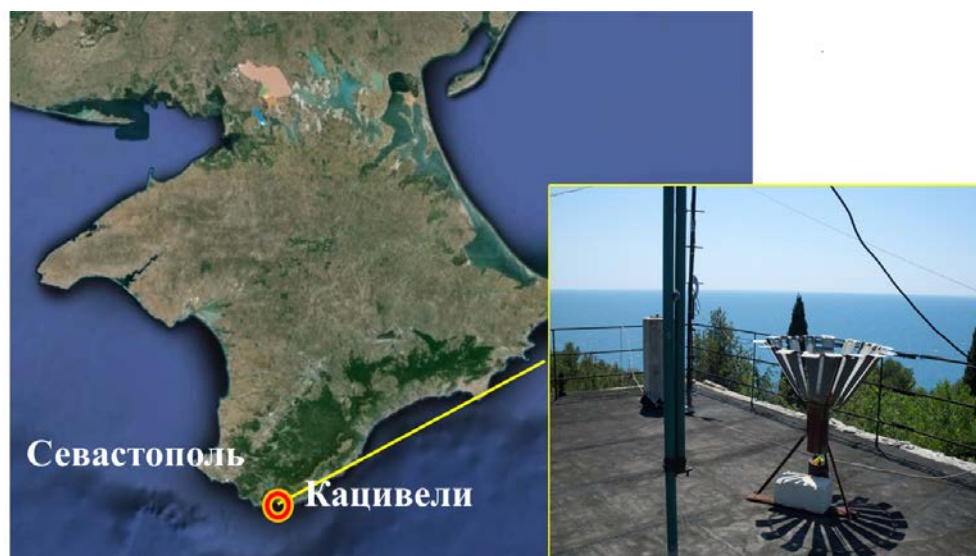
**Введение.** Активное использование прибрежных районов Крыма в рекреационных, сельскохозяйственных и промышленных целях привело к тому, что в морскую среду стало поступать дополнительное количество биогенных элементов. И хотя биогенные элементы как таковые не наносят непосредственного вреда, поскольку являются компонентами экосистемы, при превышении объемов их поступления над расходуемыми объемами экосистема становится перенасыщенной и, следовательно, явно возникает проблема эвтрофикации.

Атмосфера является существенным источником биогенных элементов. Соединения азота (оксид азота и аммоний), фосфор и кремний вследствие влияния природных и антропогенных процессов попадают в атмосферу. Затем эти биогенные элементы выводятся с атмосферными выпадениями [1] и попадают в водосбор или в море.

Предполагается [2], что вклад атмосферного поступления питательных веществ в открытых частях морей незначителен в период интенсивного производства первичной продукции вследствие перемешивания вод. С другой стороны, в течение лета и в начале осени стратификация водной толщи делает атмосферный вклад значительным, а в некоторых случаях – основным источником «новых» питательных веществ в эвфотическом слое глубоководных районов.

Основной целью данного исследования является оценка величин поступления биогенных элементов (неорганический азот, фосфор, кремний) с атмосферными выпадениями на побережье Черного моря.

**Методы и материалы.** Пробы суммарных атмосферных выпадений отбирались в районе Южного берега Крыма (пгт Кацивели, Черноморский гидрофизический полигон) в период 2010 – 2015 гг. (рис. 1). Всего за время наблюдения было отобрано и проанализировано 284 пробы на содержание в них неорганических форм азота (нитраты, нитриты, аммоний) и 232 пробы – на содержание неорганического фосфора и кремния. Лабораторный анализ атмосферных выпадений выполнялся в Морском гидрофизическом институте (Севастополь). Статистическая обработка данных проводилась методами описательной статистики, а также с помощью надстройки «Анализ данных» в *Excel*.



**Рис. 1.** Пункт мониторинга содержания биогенных элементов в атмосферных выпадениях (пгт Кацивели)

Из всех собранных и проанализированных проб атмосферных выпадений 39% были отобраны в теплый период (апрель – сентябрь), 61% – в холодный период (октябрь – март) года. По данным о содержании биогенных веществ в атмосферных выпадениях рассчитывался их годовой поток. При этом обработанные пробы составили 71% от общего количества случаев выпадения осадков в данном пункте наблюдения.

**Результаты и обсуждение.** Соединения азота. Полученные данные показали, что в атмосферных выпадениях преобладали кислотообразующие компоненты форм азота. Процентное соотношение  $\text{NH}_4:\text{NO}_3:\text{NO}_2$  в пробах атмосферных осадков составило 33:66:1. 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 осадков [2 – 5].

Максимальная концентрация неорганического азота (596,55 мкмоль/л) была определена в пробе, отобранной в июне 2015 г. Минимальным содержание неорганического азота (21,45 мкмоль/л) было в январе 2014 г.

Годовое поступление суммы неорганических форм азота с атмосферными выпадениями изменялось от 22,4 ммоль/м<sup>2</sup>·год (2014 г.) до 38,8 ммоль/м<sup>2</sup>·год (2011 г.) (рис. 2).

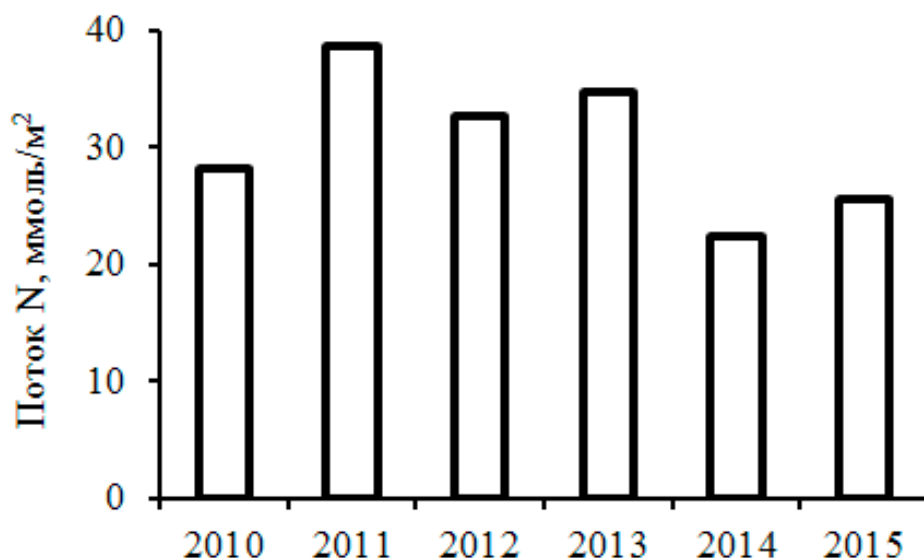


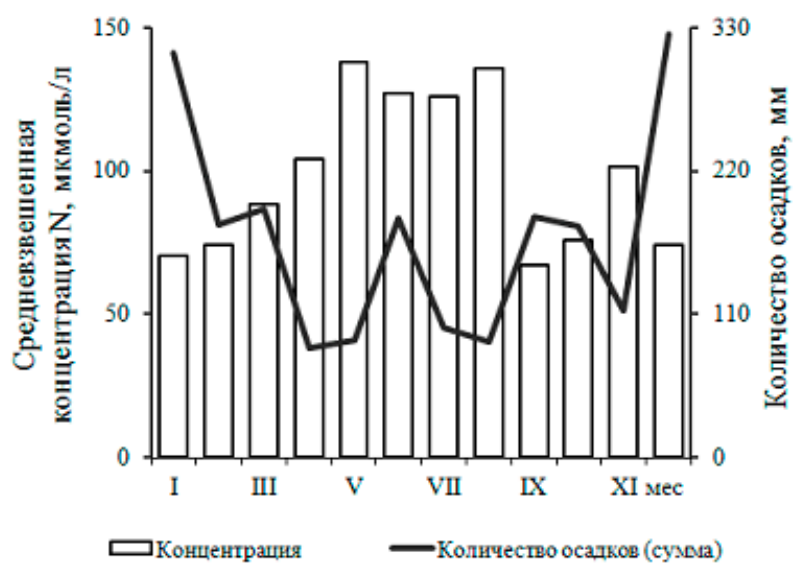
Рис. 2. Поток неорганического азота с атмосферными выпадениями в 2010 – 2015 гг. (поток азота в 2015 г. рассчитан по данным за январь – июль)

Во внутригодовом ходе средневзвешенной концентрации неорганического азота, поступающего с атмосферными выпадениями, наблюдается увеличение с марта по август и снижение в холодное время года (рис. 3, а). При этом изменение концентрации и суммы количества выпавших осадков находится в противофазе. Вероятно, такой результат может объясняться уменьшением концентрации неорганического азота при увеличении объема выпадающих осадков (рис. 3, б), что соответствует известным литературным данным [6, 7].

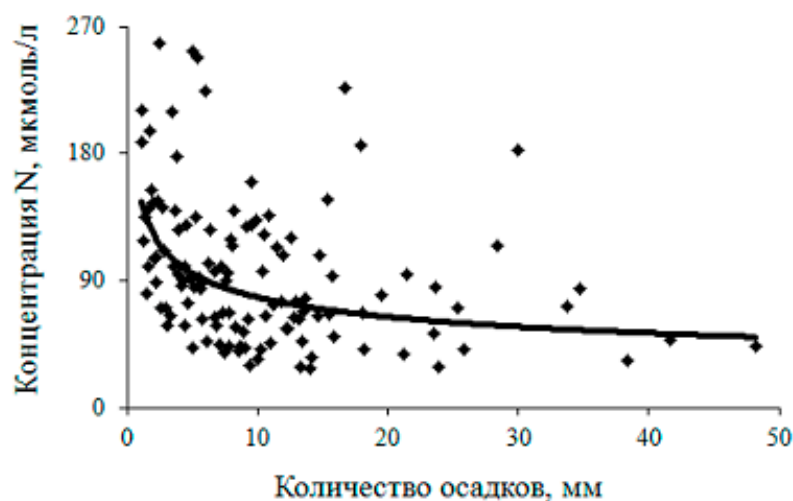
В то же время наблюдались случаи определения высокой концентрации неорганического азота в пробах при большом количестве выпавших осадков в теплое время года, что также способствовало увеличению общего потока азота.

В межгодовом изменении средневзвешенной концентрации неорганического азота в атмосферных выпадениях (рис. 4) можно выделить некоторое статистически незначимое увеличение концентрации в 2011 г. с ее последующим уменьшением к 2013 г. Также наблюдаются пики концентрации неорганического азота в мае 2013 и 2015 гг. и в августе 2014 г. Эти пики характерны для единичных случаев выпадения осадков (один случай в мае 2013 г.

и по два случая в августе 2014 г. и мае 2015 г.). При этом осадки характеризовались малым количеством (1 – 5 мм) и высоким содержанием азота.

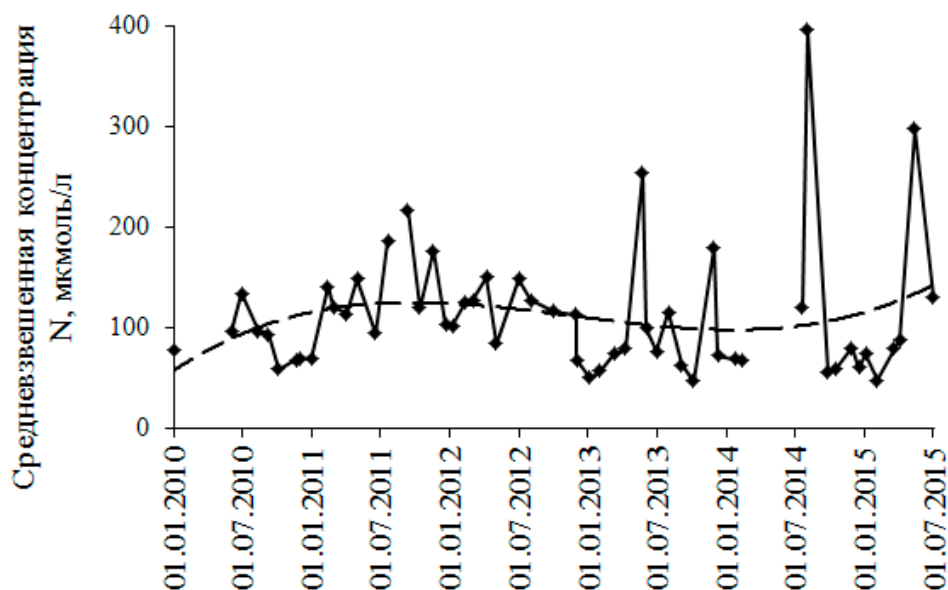


*a*



*б*

**Рис. 3.** Внутригодовое изменение средневзвешенной концентрации неорганического азота в атмосферных выпадениях и суммы количества выпавших осадков (*a*); изменение концентрации неорганического азота в зависимости от количества выпавших осадков (*б*)

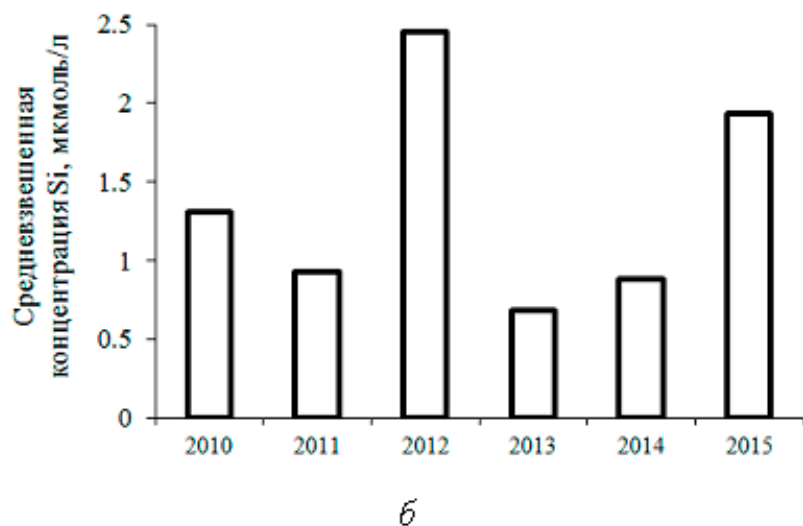
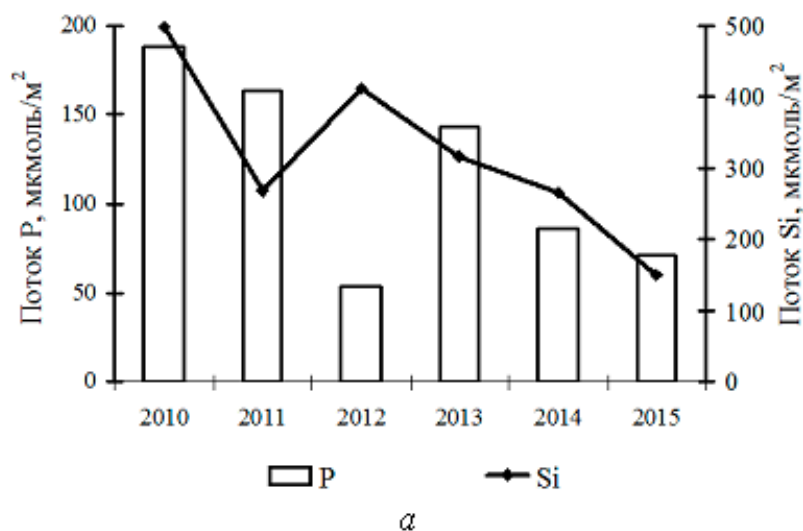


**Рис. 4.** Межгодовое изменение средневзвешенной концентрации неорганического азота в атмосферных выпадениях

Неорганический фосфор и кремний. Поток фосфатов и кремния с атмосферными выпадениями в исследуемый период был существенно ниже потока неорганического азота (рис. 5, *a*). Однако при определенных условиях фосфор также может быть лимитирующим биогенным элементом. Согласно [8], более интенсивное поступление антропогенного азота в морскую экосистему может привести к тому, что некоторые морские районы перейдут в разряд лимитированных по фосфору.

Минимальный поток фосфора был в 2012 г. (рис. 5, *a*), что можно объяснить отсутствием данных о его концентрации в выпадениях в период с мая по сентябрь (включительно), т. е. в те месяцы, когда в другие годы наблюдались максимальные концентрации элемента в атмосферных выпадениях. Однако поток кремния при этих же условиях в 2012 г. был выше потока в другие годы (за исключением 2010 г.). Если рассматривать изменение концентрации элемента в атмосферных выпадениях в этот период (рис. 5, *b*), можно заметить, что в 2012 г. она была максимальной. По-видимому, это и явилось фактором, определяющим большой поток кремния.

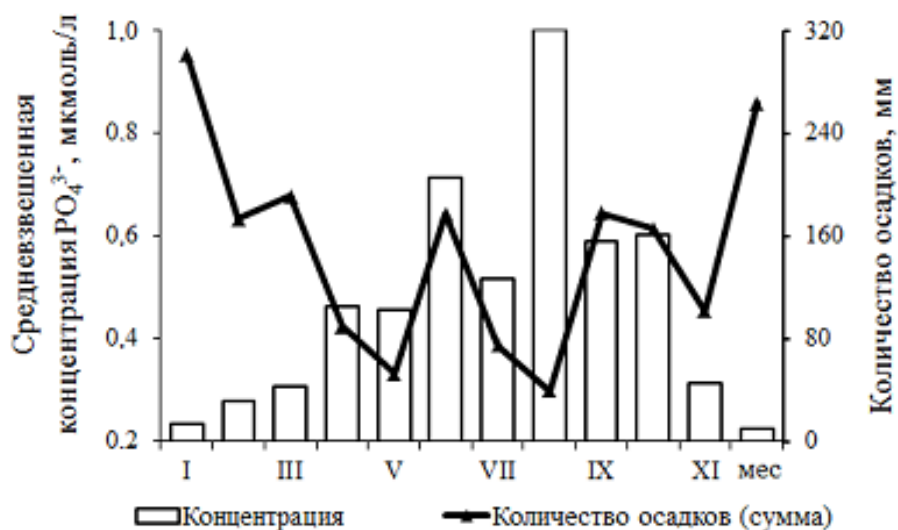
Во внутригодовом ходе средневзвешенной концентрации неорганического фосфора (рис. 6, *a*) наблюдается ее существенное увеличение в теплый период года. Это может объясняться, так же как и для неорганического азота, уменьшением количества выпадающих осадков в этот период. Кроме того, такое внутригодовое распределение может быть объяснено особенностями миграции фосфора в биосфере, связанной в том числе и с поступлением минеральных форм элемента с пылевыми частицами, образующимися при эрозии почвы и горных пород.



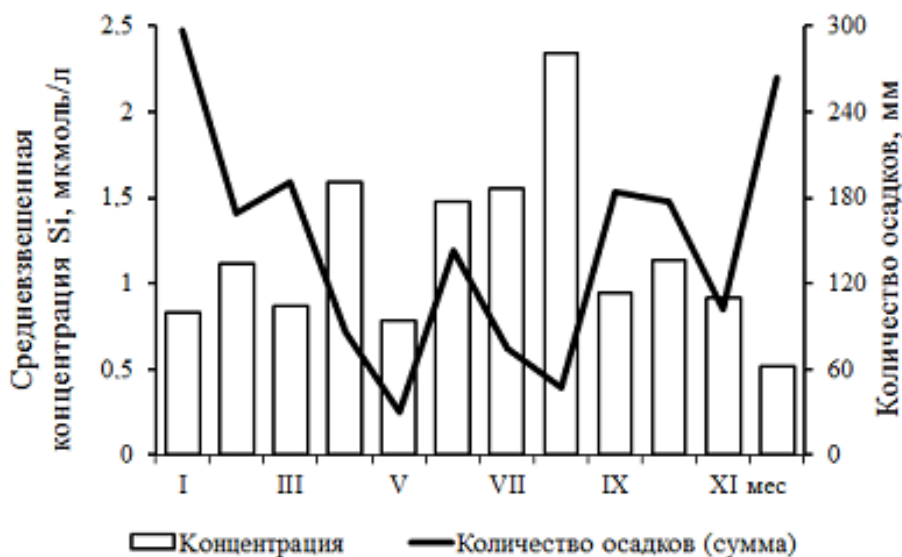
**Рис. 5.** Поток неорганического фосфора и кремния с атмосферными выпадениями (а) и изменение средневзвешенной концентрации кремния (б)

Для кремния (рис. 6, б) также характерно некоторое увеличение средневзвешенной концентрации в период с апреля по август, что может быть связано с уменьшением количества случаев выпадения осадков и, как следствие, – с накоплением в атмосфере терригенного кремния в виде аэрозолей.

Межгодовое изменение содержания неорганического фосфора (рис. 7, а) и кремния (рис. 7, б) в атмосферных выпадениях характеризуется снижением к 2015 г. При этом средневзвешенная концентрация фосфатов в 2010 – 2011 гг. была в 1,5 раза выше, чем в 2012 – 2015 гг.



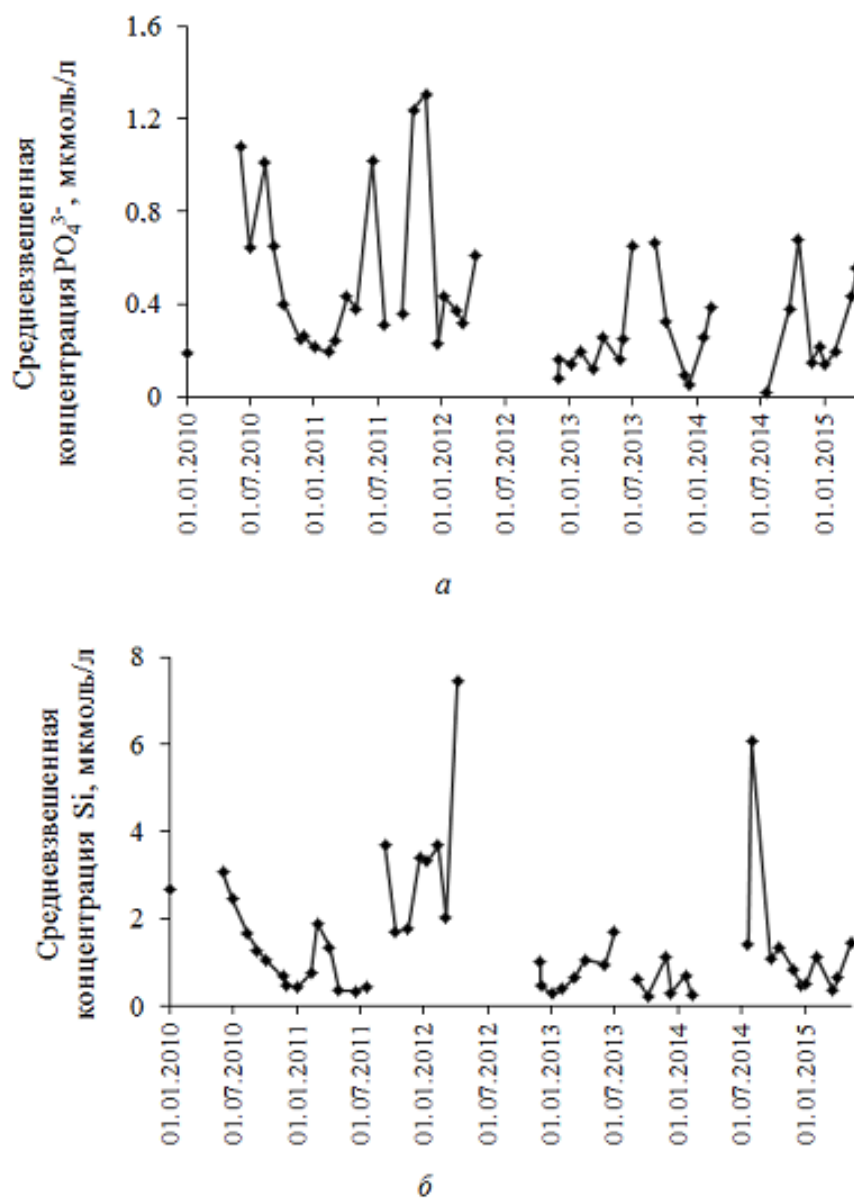
*а*



*б*

**Рис. 6.** Внутригодовое изменение суммы количества осадков и средневзвешенной концентрации неорганического фосфора (*а*), суммы количества осадков и средневзвешенной концентрации кремния (*б*) в атмосферных выпадениях

Максимальные значения концентрации кремния наблюдались в апреле 2012 г. и августе 2014 г., когда высокие концентрации элемента были определены в выпадениях с небольшим количеством осадков.



**Рис. 7.** Межгодовое изменение средневзвешенной концентрации неорганического фосфора (а) и кремния (б) в атмосферных выпадениях

**Влияние на уровень первичной продукции.** Соотношение содержания неорганического азота и неорганического фосфора (N:P) в атмосферных выпадениях в 2010 – 2015 гг. было равно 258, что значительно выше соотношения Редфилда [9] для морских экосистем. Таким образом, поступление атмосферных выпадений может приводить к дисбалансу соотношения N:P и, следовательно, – соотношения C:N как в поверхностном слое Черного моря, так и в глубоководной части [9].



Для оценки влияния поступления биогенных элементов (неорганический азот, фосфор) с атмосферными выпадениями на уровень первичной продукции многие авторы [8,10 – 12] используют соотношение Редфилда. В работе [9] сообщается об увеличении первичной продукции на 25% в результате атмосферного поступления азота. По данным [13], при среднем поступлении азота с осадками  $0,8 \text{ ммольN/м}^2 \cdot \text{день}$  рост первичной продукции составляет около  $5,3 \text{ ммольC/м}^2 \cdot \text{день}$ .

Применяя соотношение Редфилда C:N (106:16) в нашем исследовании, мы получили, что среднее годовое поступление неорганического азота с атмосферными осадками  $30,4 \text{ ммоль/м}^2$  соответствует величине первичной продукции  $201,4 \text{ ммоль/м}^2$ . Учитывая данные [14] о том, что среднее значение годовой первичной продукции составляет  $100 - 130 \text{ гC/м}^2$  в прибрежных районах и  $120 - 170 \text{ гC/м}^2$  в глубоководной области, мы определили, что поток азота с атмосферными выпадениями может приводить к увеличению первичной продукции на  $1,4 - 2,4\%$ .

Годовое поступление растворенного неорганического фосфора с атмосферными выпадениями ( $118 \text{ мкмоль/м}^2$ ) дает увеличение первичной продукции на  $0,08 - 0,14\%$  от ее среднемноголетнего значения для открытых и прибрежных районов Черного моря. Без учета регенерационной продукции, среднее значение которой равно  $64\%$  от общей первичной [15], вклад атмосферного неорганического фосфора в образование первичной продукции составляет  $0,5\%$ .

В работе [16] утверждается, что соотношение C:Si для диатомовых составляет 8:1. Исходя из этого получено, что дополнительный вклад атмосферного поступления неорганического кремния в образование первичной продукции составляет  $0,02\%$  от ее годового значения в открытой части Черного моря.

**Заключение.** Определено поступление биогенных веществ (неорганический азот, фосфор, кремний) с атмосферными выпадениями в районе Южного берега Крыма (Кацивели) за 2010 – 2015 гг. Установлено, что основными формами азота в атмосферных выпадениях являются нитраты и аммоний. Во внутригодовом ходе для всех рассматриваемых биогенных веществ наблюдается увеличение их содержания в теплый период года, что объясняется как обратной зависимостью концентрации элементов от количества выпадающих осадков, так и особенностью их миграции и источников поступления. Межгодовое изменение содержания фосфора и кремния характеризуется незначительным снижением к 2015 г., неорганического азота – колебанием относительно средней величины. Поступление биогенных веществ с атмосферными осадками может способствовать увеличению первичной продукции в Черном море до  $2,5\%$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *The 16th Baltic Sea Parliamentary Conference.* – Berlin, Germany, 27 – 28 August 2007. – <http://www.bspc.net/page/show/26> (дата обращения 24.02.2016).

2. *Guerzoni S., Chester R., Dulac F. et al.* The role of atmospheric deposition in the biogeochemistry of the Mediterranean Sea // *Progr. Oceanogr.* – 1999. – 44. – P. 147 – 190. – doi:10.1016/s0079-6611(99)00024-5.
3. *Jickells T.* Atmospheric inputs of metals and nutrients to the oceans: Their magnitude and effects // *Mar. Chem.* – 1995. – 48. – P. 199 – 214.
4. *Koçak M., Kubilay N., Tuğrul S. et al.* Atmospheric nutrient inputs to the northern Levantine basin from a long-term observation: sources and comparison with riverine inputs // *Biogeosci.* – 2010. – 7. – P. 4037 – 4050. – doi:10.5194/bg-7-4037-2010.
5. *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.
6. *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 // *Atmos. Environ.* – 1998. – 6. – P. 1039 – 1048.
7. *Garban B., Motelay-Massei A., Blanchoud H. et al.* A single law to describe atmospheric nitrogen bulk deposition versus rainfall amount: inputs at the Seine River watershed scale // *Water Air Soil Poll.* – 2004. – 155. – P. 339 – 354.
8. *Herut B., Krom M.D., Pan G. et al.* Atmospheric input of nitrogen and phosphorus to the Southeast Mediterranean: Sources, fluxes, and possible impact // *Limnol. Oceanogr.* – 1999. – 44. – P.1683 – 1692. – doi:10.4319/lo.1999.44.7.1683.
9. *Burlakova Z.P., Eremeeva L.V., Kononov S.K.* Inventory and fluxes of particulate organic carbon and nitrogen in the Black Sea oxic/anoxic water column // *Oceanography of the Eastern Mediterranean and Black Sea. Proceeding of the “Second International Conference on Oceanography of the Eastern Mediterranean and Black Sea: Similarities and Differences of Two Interconnected Basins”, 14 – 18 October 2002.* – Ankara, Turkey: TUBITAK Publishers, 2003. – P. 514 – 522.
10. *Krishnamurthy A., Moore J.K., Mahowald N. et al.* Impacts of atmospheric nutrient inputs on marine biogeochemistry // *J. Geophys. Res.* – 2010. – 115, G01006. – doi:10.1029/2009JG001115.
11. *De Fommervault O.P., Migon C., Dufour A. et al.* Atmospheric input of inorganic nitrogen and phosphorus to the Ligurian Sea: Data from the Cap Ferrat coastal time-series station // *Deep-Sea Res. Part I: Oceanogr. Res. Pap.* – 2015. – 106. – P. 116 – 125.
12. *Tugrul S., Murray J.W., Friederich G.E. et al.* Spatial and temporal variability in the chemical properties of the oxic and suboxic layers of the Black Sea // *J. Mar. Sys.* – 2014. – 135. – P. 29 – 43.
13. *De Leeuw G., Spokes L., Jickell T. et al.* Atmospheric nitrogen inputs into the North Sea: effect on productivity // *Cont. Shelf Res.* – 2003. – 23. – P. 1743 – 1755. – doi:10.1016/j.csr.2003.06.011.
14. *Demidov A.B.* Seasonal dynamics and estimation of the annual primary production of phytoplankton in the Black Sea // *Oceanology.* – 2008. – 48. – P. 664 – 678. – doi:10.1134/s0001437008050068.
15. *Пархоменко А.В.* Экскреция фосфора зоопланктоном в Черном море // *Морской экологический журнал.* – 2005. – 4, № 4. – С. 17 – 31.
16. *Brzezinski M.A.* The Si-C-N ratio of marine diatoms – Interspecific variability and the effect of some environmental variables // *J. Phycology.* – 1985. – 21. – P. 347 – 357.

# Estimation of nutrient fluxes to the Crimean Southern coast (Katsiveli) supplied by the atmospheric precipitation in 2010 – 2015

A.V. Varenik<sup>1,2</sup>, O.N. Kozlovskaya<sup>1</sup>, Yu.V. Simonova<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Marine Hydrophysical Institute, Russian Academy of Sciences, Sevastopol, Russia  
e-mail: alla\_chaykina@mail.ru*

<sup>2</sup> *Sevastopol Branch of State Oceanographic Institute (SOI), Sevastopol, Russia*

<sup>3</sup> *Black Sea Hydrophysical Proving Ground of RAS, Katsiveli, Russia*

The results of evaluation of the dissolved inorganic nitrogen (nitrate, nitrite and ammonium), dissolved inorganic phosphorus (phosphate) and silicon fluxes to the region of Katsiveli supplied via atmospheric precipitations in 2010 – 2015 are discussed; their seasonal and inter-annual changes are studied. It has been revealed that the six-year average flux of the nutrients consists of 30.4 mmol/m<sup>2</sup>·year of inorganic nitrogen and 0.118 and 0.315 mmol/m<sup>2</sup>·year of phosphorus and silicon, respectively. It has been noted that atmospheric deposition of nutrients can lead to increase of primary production in the Black Sea on to 2.5%.

**Keywords:** inorganic nitrogen, phosphorus, silicon, atmospheric depositions, Black Sea.