

Научная статья

УДК 551.587:546-123  
EDN: DWHUBR

## Соединения азота и фосфора в атмосферных выпадениях г. Севастополя в 2015–2023 годах

**А. В. Вареник**

*Морской гидрофизический институт РАН, Севастополь, Россия*  
✉ [alla.varenik@mhi-ras.ru](mailto:alla.varenik@mhi-ras.ru)

Поступила в редакцию 24.06.2024; одобрена после рецензирования 08.07.2024;  
принята к публикации 20.11.2024.

### *Аннотация*

*Цель.* Оценены многолетние изменения концентрации и потока биогенных элементов (неорганического азота и неорганического фосфора) с атмосферными выпадениями в г. Севастополе.

*Методы и результаты.* В течение 2015–2023 гг. в г. Севастополе отбирались атмосферные выпадения и анализировались на содержание растворенных форм неорганического азота (нитратного, нитритного и аммонийного) и фосфатов. Пробы отбирались за каждый случай выпадения осадков в два осадкосборника – открытый и закрытый. Лабораторный анализ проб осуществлялся в ФГБУН ФИЦ «Морской гидрофизический институт РАН». Всего было проанализировано 1264 пробы атмосферных выпадений. Максимальное содержание биогенных элементов определялось в пробах с минимальным количеством осадков либо после длительного сухого периода. Концентрации неорганических форм азота в пробах из открытого осадкосборника были выше концентраций из закрытого в 1,3 раза. Содержание фосфатов в открытом осадкосборнике в три раза превышало их содержание в закрытом. Повышенные концентрации аммонийного азота в атмосферных выпадениях определялись в весенний период, в то время как нитратного азота – в осенне-зимний. Поступление фосфатов с пробами из открытого осадкосборника достигало максимальной величины в осенний период и превышало поступление в зимнее время в 2,3 раза.

*Выводы.* Многолетнее изменение потока неорганического азота имеет квазипериодический характер с максимумом поступления в 2017 г. и минимумом – в 2019–2020 гг. Максимальный поток фосфатов для проб из закрытого осадкосборника наблюдался в 2017–2018 гг., в то время как поток для проб из открытого осадкосборника в 2021–2022 гг. превосходил поток в 2017–2018 гг. в 1,5 раза. Годовой вклад атмосферных выпадений составил 9,4–11,5 % от речного стока для азота и 16,7–55,6 % – для фосфатов, в межлетний период – 12–14 и 20–65 % соответственно.

**Ключевые слова:** атмосферные выпадения, биогенные элементы, неорганический азот, нитратный азот, аммонийный азот, фосфаты

**Благодарности:** работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ФИЦ МГИ по теме FNNN-2024-0001 «Фундаментальные исследования процессов, определяющих потоки вещества и энергии в морской среде и на ее границах, состояние и эволюцию физической и биогеохимической структуры морских систем в современных условиях». Автор выражает благодарность М. А. Мыслиной и Д. В. Тарасевич за помощь в получении данных.

**Для цитирования:** *Вареник А. В.* Соединения азота и фосфора в атмосферных выпадениях г. Севастополя в 2015–2023 годах // Морской гидрофизический журнал. 2025. Т. 41, № 1. С. 50–65. EDN DWHUBR.

© Вареник А. В., 2025

## Nitrogen and Phosphorus Compounds in Atmospheric Deposition in Sevastopol, 2015–2023

A. V. Varenik

*Marine Hydrophysical Institute, Russian Academy of Sciences, Sevastopol, Russia  
alla.varenik@mhi-ras.ru*

### Abstract

**Purpose.** The purpose of the work is to estimate the long-term variations in concentration and flux of nutrients (inorganic nitrogen and inorganic phosphorus) in atmospheric deposition in Sevastopol.

**Methods and Results.** During 2015–2023, the samples of atmospheric deposition in Sevastopol were collected to analyze the concentration of dissolved forms of inorganic nitrogen (nitrate, nitrite and ammonium) and phosphorus. For each precipitation event, two types of samplers were used – the open and wet-only ones. Laboratory analysis of the collected samples was carried out in FSBSI FRC “Marine Hydrophysical Institute”. A total of 1264 samples of atmospheric deposition were analyzed. The maximum content of nutrients was determined in the samples with minimum precipitation amount, or after a long dry period. The concentrations of inorganic forms of nitrogen from the open sampler were 1.3 times higher than those from the wet-only one. The phosphorus content in the open sampler exceeded that in the wet-only one by 3 times. The increased concentrations of ammonium in atmospheric deposition were revealed in spring, while those of nitrates – in fall-winter. The phosphorus flux in the samples from the open sampler reached its maximum value in autumn and exceeded the winter flux by 2.3 times.

**Conclusions.** The long-term variation in inorganic nitrogen flux is of a quasi-periodic pattern: its maximum flux was observed in 2017, and the minimum one – in 2019–2020. The maximum phosphorus flux in the samples from the wet-only sampler was noted in 2017–2018, whereas the phosphorus flux in the samples from the open sampler in 2021–2022 exceeded the flux in 2017–2018 by 1.5 times. As for inorganic nitrogen, its annual contribution to atmospheric deposition amounted 9.4–11.5 % of a river runoff, and as for phosphorus – 16.7–55.6 %. During the low-water period, these values were 12–14 % and 20–65%, respectively.

**Keywords:** atmospheric deposition, nutrients, inorganic nitrogen, nitrates, ammonium, phosphorus

**Acknowledgements:** The investigation was carried out within the framework of state assignment of FSBSI FRC MHI on theme FNNN 2024-0001 “Fundamental studies of the processes which determine the fluxes of matter and energy in marine environment and at its boundaries, the state and evolution of physical and biogeochemical structure of marine systems in modern conditions”. The author is grateful to M. A. Myslina and D. V. Tarasevich for their assistance in obtaining the data.

**For citation:** Varenik, A.V., 2025. Nitrogen and Phosphorus Compounds in Atmospheric Deposition in Sevastopol, 2015–2023. *Physical Oceanography*, 32(1), pp. 84-98.

### Введение

Атмосферные осадки являются одним из основных источников различных химических компонентов для многих экосистем. В свою очередь, на состав самих осадков значительно влияет деятельность человека. Состав дождевой воды играет важную роль в поглощении растворимых компонентов из атмосферы и помогает нам понять относительный вклад различных источников атмосферных загрязнителей [1]. Городские районы более подвержены проблемам, связанным с атмосферным осаждением крупно- и мелкодисперсных частиц, что в значительной степени обусловлено высокой плотностью транс-

портных средств и наличием крупных промышленных предприятий [2]. Согласно [1] рост выбросов загрязняющих веществ в атмосферу, главным образом диоксида серы, оксидов азота, летучих органических соединений и аэрозолей, связан в первую очередь с увеличением численности городского населения и сопутствующим ростом использования различных типов транспорта.

В городах существует множество источников загрязнения атмосферы, таких как промышленная деятельность, пыль с дорог и строительных площадок, сжигание ископаемого топлива и т. д. Исследования показали связь между урбанизацией и увеличением темпов атмосферного осаждения как неорганического азота [3], так и неорганического фосфора [4]. Авторы работы [4] зафиксировали повышенные объемы выпадения фосфатов в г. Рио-Гранде по сравнению с близлежащей сельской местностью и объясняют наблюдаемые различия антропогенным влиянием крупного предприятия по производству удобрений, расположенного в городе.

Деятельность человека, в частности сжигание ископаемого топлива, синтез и применение азотных удобрений, привела к увеличению выбросов оксида серы ( $\text{SO}_x$ ), оксидов азота ( $\text{NO}_x$ ) и аммиака ( $\text{NH}_3$ ) в атмосферу. В совокупности эти выбросы приводят к повышенному уровню атмосферного осаждения серы и азота на наземные и водные экосистемы [5–7]. В наземных экосистемах избыточное атмосферное выпадение серы и азота может привести к подкислению почв, истощению основных катионов, изменению доступности питательных веществ в почве и их дисбалансу в растительности, а также к потере биоразнообразия, подкислению и эвтрофикации близлежащих водных экосистем [8, 9].

Основными источниками азота в воздухе и атмосферных выпадениях являются: выбросы от животноводства в результате использования навоза и минеральных удобрений на полях, катализаторов в транспортных средствах (аммонийный азот), выбросы оксидов азота в результате различных процессов сгорания, работы химической промышленности, судоходство и т. д. (нитратный азот) [10]. Вследствие усиления антропогенной деятельности, такой как вырубка лесов, сжигание ископаемого топлива и индустриализация, глобальные выбросы азота увеличились со времен доиндустриальной эпохи [11].

Известно, что содержание фосфора в атмосфере в целом пропорционально общей запыленности воздуха и сильно колеблется [12]. Природными источниками фосфора в атмосфере в основном являются ветровая эрозия почвенного покрова, а также генерация биогенных аэрозолей растительностью (споры, пыльца, растительные остатки). Дополнительно фосфор попадает в атмосферу при вулканических извержениях и разрушении воздушных пузырьков на поверхности водоемов, а также при горении растительности. Антропогенными источниками фосфора являются производство фосфорных удобрений и агротехнические работы, связанные с внесением этих удобрений в почву, металлургические производства, сжигание ископаемого топлива, огнезащитные средства, отходы производства, строительная пыль и дорожный мусор [8, 12–14]. Причем в городах количество этих источников обычно больше, чем в близлежащих сельских районах [15, 16]. Авторы работы [17] наблюдали более высокие уровни выпадения неорганического фосфора в индийском городе Раджгхате по сравнению с сельской местностью, что было объяснено городским землепользованием и сжиганием биомассы. В других исследованиях [18] ученые

объясняли повышенное поступление фосфора в городскую атмосферу применением удобрений, содержащих фосфаты, выветриванием из добываемых горных пород, а также сжиганием ископаемого топлива и растительной биомассы.

Значительное количество твердых частиц, содержащих в том числе неорганический азот и фосфор, может попадать в атмосферу в результате не только деятельности промышленного и транспортного комплекса, но и лесных пожаров. В частности, такие пожары становятся основными источниками антропогенных выбросов газов и аэрозолей в сухой сезон в центральных и северных районах Бразилии [19], нанося ущерб экосистемам и снижая качество воздуха.

Изучение химического состава атмосферных осадков представляет собой важный подход к оценке уровня загрязнения воздуха, поскольку благодаря эффективному процессу очистки осадками загрязняющие вещества удаляются из атмосферы и переносятся в другие экосистемы, такие как почва, водоемы (озера, реки, подземные воды), леса и т. д.

Целью данного исследования являлось изучение многолетних изменений концентрации и потоков биогенных элементов (неорганического азота и неорганического фосфора) с атмосферными выпадениями в г. Севастополе и оценка их влияния на акваторию Севастопольской бухты.

## Методы

### *Район отбора проб атмосферных выпадений*

Точка отбора проб атмосферных выпадений расположена в г. Севастополе (рис. 1) на берегу Севастопольской бухты.



**Р и с. 1.** Расположение пункта отбора проб атмосферных выпадений (URL: <https://arch-sochi.ru/2021/04/konczepczya-razvitiya-infrastruktury-yahtinga-i-pribrezhnogo-morskogo-passazhirskogo-soobshheniya-na-azovo-chernomorskom-poberezhe-krasnodarskogo-kрая-2/>)

**Ф и г. 1.** Location of sampling site (<https://arch-sochi.ru/2021/04/konczepczya-razvitiya-infrastruktury-yahtinga-i-pribrezhnogo-morskogo-passazhirskogo-soobshheniya-na-azovo-chernomorskom-poberezhe-krasnodarskogo-kрая-2/>)

Город Севастополь находится на берегу Черного моря в юго-западной части Крымского п-ова. Согласно Главному управлению природных ресурсов и экологии города Севастополя (Севприроднадзор), климат в Севастополе сравнительно мягкий, морской, умеренно-континентальный в предгорьях, умеренно-континентальный с чертами субтропического средиземноморского типа на юго-восточном побережье. Атмосферные осадки в Севастополе выпадают неравномерно: от 300 до 500 мм/год. Количество осадков в холодный период больше, чем в теплый. Самым сухим месяцем является июль.

#### *Отбор проб атмосферных выпадений*

Отбор проб осуществлялся в два типа осадкосборников – открытый и закрытый. Для отбора проб влажных атмосферных осадков без влияния сухих выпадений на концентрацию биогенных элементов использовался автоматический осадкосборник с датчиком осадков, разработанный и изготовленный в ФГБУН Институт оптики атмосферы им. В. Е. Зуева Сибирского отделения РАН (г. Томск) и соответствующий требованиям Всемирной метеорологической организации (англ. *WMO*). В качестве открытого осадкосборника для оценки вклада сухих выпадений использовался осадкомер Третьякова.

Отбор единичных проб атмосферных выпадений проводился за каждый случай выпадения осадков. Согласно требованиям руководящего документа<sup>1</sup>, если осадки выпадали с небольшим перерывом (менее 1 ч) и при неизменной облачности, их отбирали в одну емкость. При перерыве более 1 ч осадки собирали как отдельные пробы. Отобранные пробы переливались из осадкосборников в полиэтиленовые емкости и замораживались для дальнейшего проведения химического анализа. Каждая емкость сопровождалась необходимой информацией: на этикетку наносились тип осадкосборника, дата выпадения осадков, данные о температуре воздуха, скорости и направлении ветра, атмосферном давлении, относительной влажности воздуха на момент начала осадков, а также количество выпавших осадков.

#### *Методы химического анализа*

Лабораторный анализ проб атмосферных выпадений осуществлялся в ФГБУН ФИЦ «Морской гидрофизический институт РАН». В отобранных пробах, объем которых был достаточен для проведения химического анализа, определялось содержание неорганических форм азота (нитратного, нитритного и аммонийного) и неорганического фосфора.

Для определения концентрации ионов аммония использовался модифицированный метод Сэджи – Солорзано [20], основанный на фенолгипохлоритной реакции с образованием индофенола. Диапазон концентраций, согласно методу, составлял 0,1–15,0 мкМ, погрешность метода  $\pm 12$  %. Содержание нитритов и суммы нитритов и нитратов определяли согласно методике (РД 52.10.745-2020) спектрофотометрическим методом на проточном автома-

---

<sup>1</sup> Руководство по контролю загрязнения атмосферы : РД 52.04.186-89 : утв. Заместителем председателя Госкомгидромета СССР Ю. С. Цатуровым 1 июня 1989 г. и Главным государственным санитарным врачом СССР А. И. Кондрусевым 16.05.1989 : введ. в действие с 01.07.1991. М., 1991. 694 с.

тическом анализаторе биогенных элементов *Scalar San<sup>++</sup>* (Нидерланды). Минимальная определяемая концентрация составляет, согласно методике, 0,07 мкМ, погрешность метода  $\pm 20\%$ . Определение содержания фосфатов проводили фотометрически согласно методике<sup>2</sup>, основанной на образовании голубого фосфорномолибденового комплекса. Минимальная определяемая концентрация фосфатов – 0,05 мкМ, погрешность  $\pm 10\%$ .

Данные о концентрации биогенных элементов в атмосферных выпадениях в пробах были обработаны методами математической статистики с опорой на требования РД 52.04.186-89.

В отобранных атмосферных выпадениях нитриты обнаруживались в намного более низких концентрациях, чем нитраты и аммонийный азот, их вклад в общее поступление неорганического азота составил около 2%. Поэтому в работе в качестве неорганического азота рассматривается суммарная концентрация нитратов и аммонийного азота.

#### *Расчет поступления биогенных элементов*

В качестве средней характеристики поступления неорганического азота и фосфатов в данной работе используется средневзвешенная концентрация ( $C_{vwm}$ ), рассчитанная по формуле

$$C_{vwm} = \sum C_i \cdot R_i / \sum R_i,$$

где  $C_{vwm}$  – средневзвешенная концентрация, мкМ;  $C_i$  – измеренная концентрация в одной пробе, мкМ;  $R_i$  – измеренное количество осадков для каждого отдельного случая дождя, мм.

Поток растворенных биогенных элементов рассчитывался как произведение средневзвешенной концентрации за определенный период и количества выпавших осадков в соответствии с уравнением

$$F = C_{vwm} \cdot R,$$

где  $F$  – поток рассматриваемого элемента с атмосферными выпадениями за период (месяц, сезон, год), мМ/м<sup>2</sup>·сезон, мМ/м<sup>2</sup>·год;  $R$  – суммарное количество осадков для расчетного периода, мм.

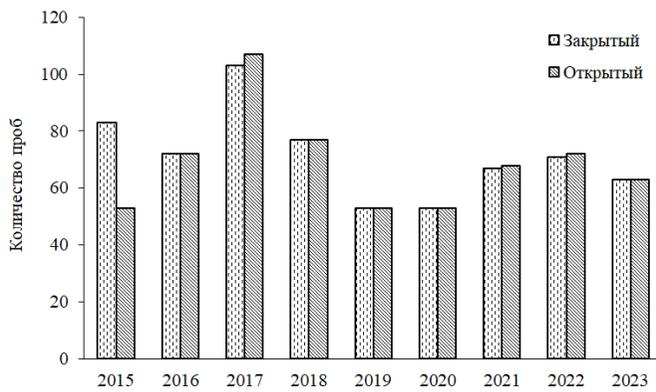
## **Результаты и обсуждение**

### *Количество отобранных проб*

Пробы в г. Севастополе отбирались на круглосуточно работающей метеостанции, что позволило получить массив данных из 1264 проб. Гистограмма распределения количества проанализированных проб по годам представлена на рис. 2.

---

<sup>2</sup> Methods of seawater analysis / Eds. K. Grasshoff, M. Ehrhardt, K. Kremling. Weinheim : Verlag Chemie, 1983. 419 p.

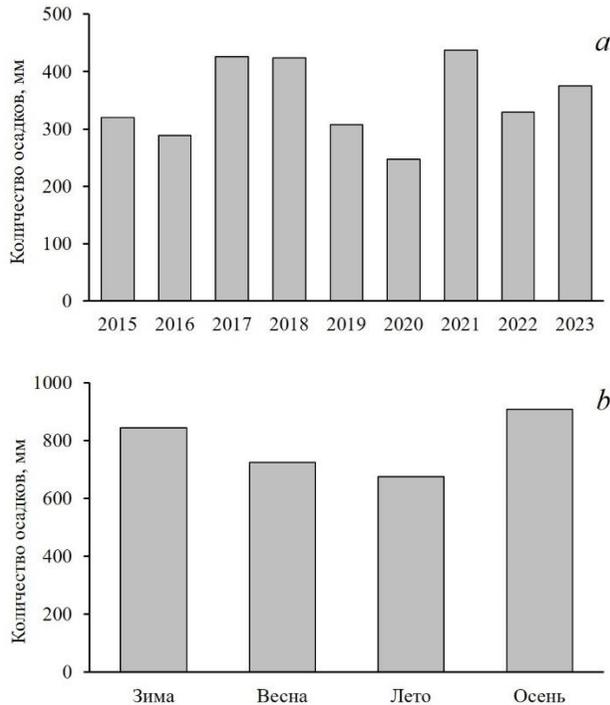


**Рис. 2.** Количество проб атмосферных выпадений, отобранных в открытый и закрытый осадкосборники в г. Севастополе

**Fig. 2.** Amount of atmospheric deposition samples collected in the open and wet-only samplers in Sevastopol

### Количество осадков

На рис. 3 показано распределение суммарного количества осадков по годам и сезонам, полученное на основе отобранных проб.



**Рис. 3.** Суммарное межгодовое (а) и сезонное (б) распределение количества осадков в г. Севастополе в период исследования

**Fig. 3.** Cumulative interannual (a) and seasonal (b) distribution of precipitation amount in Sevastopol during the study period

Среднегодовое количество осадков в г. Севастополе составило 350,5 мм. Наименее влажным был 2020 г. В сезонном распределении количества выпавших осадков явно прослеживается снижение в весенне-летний период и возрастание в зимне-осенний. Наименьшее количество осадков выпадало в августе – суммарное количество атмосферных осадков в этом месяце с 2015 по 2023 г. в г. Севастополе составило 100,6 мм. Максимальное суммарное количество осадков за период 2015–2023 гг. было зафиксировано в июле и ноябре – 362,2 и 358,9 мм соответственно.

#### *Концентрация биогенных элементов*

Наши результаты показывают, что атмосферные выпадения являются важным источником поступления неорганического азота и фосфора на подстилающую поверхность. В табл. 1 представлены обобщенные данные о средневзвешенных концентрациях рассматриваемых биогенных элементов для различных типов осадкосборников.

Т а б л и ц а 1  
T a b l e 1

**Концентрации растворенных биогенных элементов  $C_{vwm}$ , мкМ, в атмосферных осадках г. Севастополя**  
**Concentrations of dissolved nutrients  $C_{vwm}$ ,  $\mu\text{M}$ , in atmospheric deposition in Sevastopol**

Показатель / Characteristic	Закрытый осадкосборник / Wet-only sampler	Открытый осадкосборник / Open sampler
Нитратный азот / Nitrates	40,51	53,65
Аммонийный азот / Ammonium	34,38	36,03
Фосфаты / Phosphorus	0,38	1,21

Максимальные концентрации рассматриваемых биогенных элементов определялись в пробах с минимальным количеством осадков либо после длительного сухого периода. В более сухие месяцы в воздухе содержится больше пыли, поступающей в атмосферу с сухой подстилающей поверхности, а также в результате пылевого переноса. По-видимому, в сочетании с малым количеством выпадающих осадков, вымывающих загрязнение, это и могло привести к повышению концентраций биогенных элементов в таких пробах.

Средневзвешенная концентрация нитратов в атмосферных выпадениях превышала концентрацию аммонийного азота, превышение составило 18 % для проб из закрытого осадкосборника и 49 % – для открытого.

В целом концентрации биогенных элементов в пробах из открытого осадкосборника были выше концентраций из закрытого. Однако для неорганических форм азота это превышение было незначительным – 1,3 раза для нитратов и 1,05 раза для аммонийного азота. Концентрация фосфатов в открытом осадкосборнике превышала концентрацию в закрытом в три раза. Такую разницу можно объяснить различными происхождением и источниками этих элементов: азот является растворимым газом, в то время как источники фосфатов – это терригенные частицы, поскольку газовая форма соединений фосфора почти не

участвует в биогеохимическом цикле фосфора. Поэтому и влияние сухих аэрозолей на общее поступление фосфатов выше, чем для неорганического азота.

#### *Поток биогенных элементов*

Для района отбора проб были посчитаны сезонные и годовые значения потоков биогенных элементов с атмосферными выпадениями.

#### *Сезонное изменение поступления биогенных элементов*

Во внутригодовом изменении поступления нитратного азота с атмосферными выпадениями как из открытого, так и из закрытого осадкосборников прослеживается определенный сезонный ход – в осенне-зимний период поток возрастает, а в весенне-летний снижается. При этом поступление аммонийного азота максимально в весенний период (табл. 2).

Т а б л и ц а 2  
T a b l e 2

**Сезонный поток растворенных биогенных элементов, мМ/(м<sup>2</sup>·сезон),  
с атмосферными выпадениями в г. Севастополе  
Seasonal flux of dissolved nutrients, mM·m<sup>-2</sup>·season<sup>-1</sup>  
in atmospheric deposition in Sevastopol**

Сезон / Season	Нитратный азот / Nitrates		Аммонийный азот / Ammonium		Фосфаты / Phosphorus	
	Закрытый осадко- сборник / Wet-only sampler	Открытый осадко- сборник / Open sam- pler	Закрытый осадко- сборник / Wet-only sampler	Открытый осадко- сборник / Open sam- pler	Закрытый осадко- сборник / Wet-only sampler	Открытый осадко- сборник / Open sam- pler
Зима / Winter	37,56	44,98	26,82	29,33	0,30	0,56
Весна / Spring	28,25	36,59	31,42	32,27	0,33	1,08
Лето / Summer	23,64	31,39	21,43	20,86	0,27	0,91
Осень / Fall	30,67	44,51	22,05	23,54	0,28	1,32

Увеличение концентрации аммонийного азота в теплый период может быть обусловлено жизнедеятельностью животных и растений (распад мочевины, реакции денитрификации <sup>3</sup> [21]), а также, вероятно, может быть связано с сезонной интенсификацией рекреационной нагрузки.

Поступление фосфатов с атмосферными выпадениями в г. Севастополе было на порядок меньше поступления неорганического азота. Однако, как и для аммонийного азота, поток неорганического фосфора возрастал от зимы к весне. Возможно, это связано с сочетанием факторов, оказывающих максимальное влияние в конце весны, таких как отложения пыльцы, микробная активность, осаждение насекомых, а также использование удобрений, которые

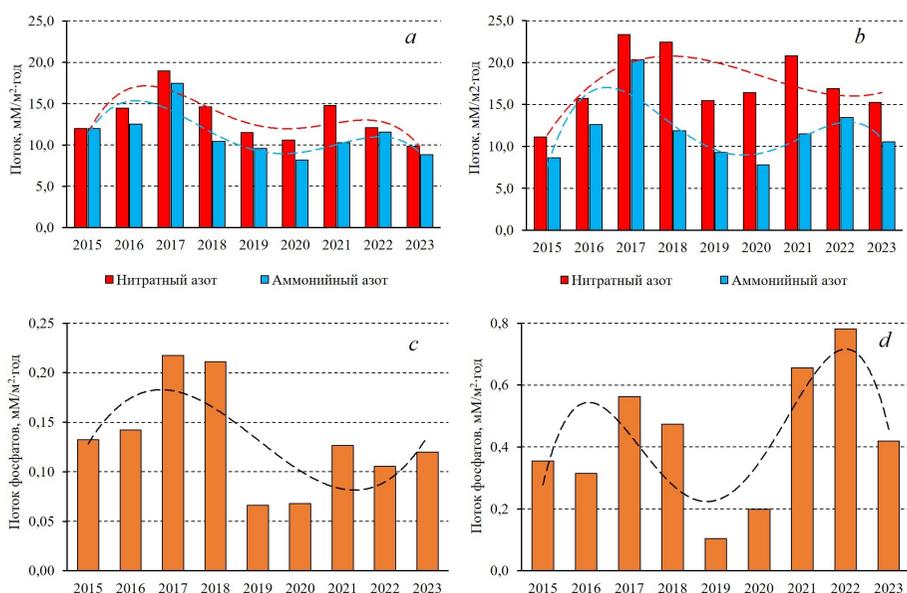
<sup>3</sup> Бримблжумб П. Состав и химия атмосферы / пер. с англ. А. Г. Рябошапка. М. : Мир, 1988. 351 с.

в виде аэрозолей могли попадать в воздух, а затем оседать [22, 23]. При этом поступление фосфатов с пробами из открытого осадкосборника достигало максимальной величины в осенний период и превышало поступление в зимнее время в 2,3 раза.

#### *Межгодовое изменение поступления биогенных элементов*

Годовой поток биогенных элементов изменялся в течение периода исследования в зависимости от количества выпавших осадков и среднегодовой концентрации. Среднегодовое значение потока нитратного азота для закрытого осадкосборника составило 13,2 мМ/м<sup>2</sup> в год, для открытого – 17,5 мМ/м<sup>2</sup> в год. Для аммонийного азота среднегодовые значения потока составили 11,2 и 11,8 мМ/м<sup>2</sup> в год для закрытого и открытого осадкосборников соответственно.

На рис. 4 показано межгодовое изменение поступления нитратного и аммонийного азота, а также фосфатов с атмосферными выпадениями.



**Р и с. 4.** Межгодовое изменение потока неорганических форм азота в г. Севастополе из закрытого (a) и открытого (b) осадкосборников, фосфатов из закрытого (c) и открытого (d) осадкосборников. Штриховыми линиями показаны линии тренда

**F i g. 4.** Interannual variation of inorganic nitrogen flux in Sevastopol based on the wet-only (a) and open (b) samplers, and that of phosphorus based on the wet-only (c) and open (d) samplers. The dotted lines show the trend lines

Для проб, отобранных в закрытый осадкосборник, наблюдается квазипериодическое изменение потока неорганических форм азота (как нитратного, так и аммонийного) с максимумом поступления в 2017 г. (рис. 4, a). Изменение потока нитратного азота с пробами, отобранными в постоянно открытый осадкосборник (рис. 4, b), не имеет четкой тенденции, в то время как для аммоний-

ного азота квазипериодичность сохраняется. При этом различие между максимальным и минимальным годовым поступлением неорганических форм азота достигало почти двукратной величины.

Среднегодовые значения потока неорганического фосфора для закрытого и открытого осадкосборников составили 0,13 и 0,43 мм/м<sup>2</sup> в год соответственно. Межгодовое изменение потока фосфатов с атмосферными выпадениями (рис. 4, *c, d*) в целом также имеет определенную квазипериодичность с минимальными значениями в 2019–2020 гг. Для проб из закрытого осадкосборника максимальный поток фосфатов наблюдался в 2017–2018 гг., однако для проб из открытого – поток в 2021–2022 гг. превосходил поток в 2017–2018 гг. почти в 1,5 раза. При этом минимальный и максимальный поток элемента для закрытого осадкосборника различаются примерно в три раза, для открытого – в семь раз, хотя количество осадков в эти периоды (рис. 3, *a*) различалось не столь значительно. Вероятно, такая разница может быть связана с влиянием дальнего пылевого переноса, способствующего повышенному содержанию фосфатов в атмосферном воздухе.

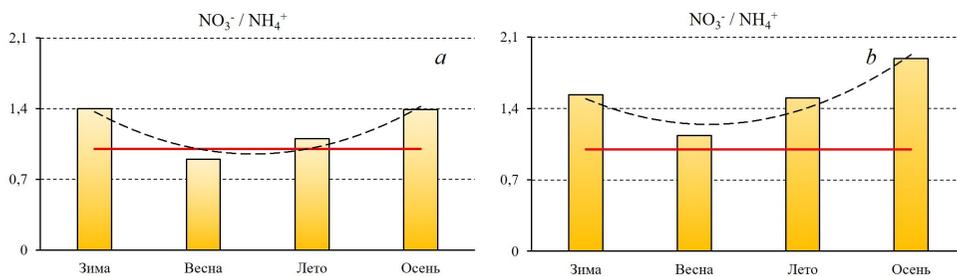
Помимо урбанизации, на концентрацию фосфора в атмосфере влияют климатические условия. Например, в работе [24] показана положительная связь между температурой воздуха и концентрацией общего фосфора в атмосфере в г. Гамильтоне (Канада), но значимой связи между среднегодовым количеством осадков и концентрацией фосфора обнаружено не было. Авторы работы [25] выявили, что разница между темпами атмосферного осаждения фосфора в городских и сельских районах положительно связана со среднегодовой температурой.

Мы также провели анализ зависимости межгодового изменения потока фосфатов и неорганического азота от среднегодовой температуры воздуха. В результате было получено, что связь потоков биогенных элементов с атмосферными выпадениями и температуры воздуха статистически незначима. При этом наблюдалась статистически значимая положительная корреляция между потоком биогенных элементов и количеством выпавших осадков и значимая отрицательная корреляция между концентрацией элементов и количеством осадков, что подтверждает полученные нами ранее результаты [26].

#### *Соотношение нитратов/аммония*

Несмотря на незначительное (в целом) превышение содержания нитратного азота в атмосферных осадках над аммонийным, ярко выделяются сезонные различия в их концентрации (рис. 5).

Повышенное отношение нитратного азота к аммонийному в атмосферных осадках отмечается в холодный период года, что может быть обусловлено дополнительными выбросами оксидов азота в воздух с началом отопительного сезона [27]. В весенне-летний период в пробах из закрытого осадкосборника за счет незначительного снижения концентрации нитратного азота и увеличения поступления аммонийного – соотношение  $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$  в атмосферных выпадениях меньше единицы или слегка ее превышает. Начиная с осени это соотношение достигает 1,4 и сохраняется на этом уровне в зимний сезон. Для проб из открытого осадкосборника тенденция сохраняется, однако значение самого соотношения в осенний сезон достигает 1,9.



**Р и с. 5.** Сезонное изменение соотношения минеральных форм азота в г. Севастополе в пробах из закрытого (*a*) и открытого (*b*) осадкосборников. Красной линией показано соотношение, равное 1, штриховыми линиями – линии тренда

**Fig. 5.** Seasonal variation of the mineral forms of nitrogen in Sevastopol based on the samples from the wet-only (*a*) and open (*b*) samplers. Red line shows the ratio value equal to 1. The dotted lines show the trend lines

*Поступление биогенных элементов с атмосферными выпадениями на акваторию Севастопольской бухты*

Согласно [28, 29] атмосферные выпадения являются важным компонентом круговорота и перераспределения различных химических веществ на поверхности водоемов и поэтому играют фундаментальную роль в прибрежных биогеохимических процессах. Поступление биогенных элементов из атмосферы является важной приходной статьей баланса морей и океанов. Причем часто поступление из этого источника превышает вынос с речным стоком [30]. В свою очередь, гидрохимия осадков в значительной степени определяется атмосферными выбросами и, следовательно, напрямую связана как с природной, так и с антропогенной деятельностью [31]. Поэтому количественная и качественная оценка выпадения осадков и различных примесей вместе с ними является важной характеристикой для лучшего понимания антропогенного влияния на эти биогеохимические процессы. Это имеет также практическое значение, поскольку загрязненные атмосферные осадки могут оказать негативное воздействие на местную фауну и флору, здоровье человека и т. д. [31].

Большинство городов расположено в прибрежных районах и по берегам рек [32], что делает прибрежные водные экосистемы уязвимыми для стока различных веществ. По мере роста городского развития важно понимать, как урбанизация может повлиять на атмосферное поступление биогенных элементов. Поэтому нами было определено влияние на Севастопольскую бухту поступления неорганического азота и фосфора с атмосферными выпадениями.

Количество неорганического азота и фосфатов, поступающих с атмосферными выпадениями на акваторию Севастопольской бухты, можно оценить исходя из площади бухты (7,96 км<sup>2</sup>) и рассчитанных потоков этих элементов.

Среднегодовой поток неорганического азота с атмосферными выпадениями составляет 24,4 мМ/м<sup>2</sup> в год для закрытого осадкосборника и 29,7 мМ/м<sup>2</sup> в год – для открытого. Значения потоков фосфатов в среднем составляют 0,13 и 0,43 мМ/м<sup>2</sup> в год для закрытого и открытого осадкосборников соответственно. Следовательно, рассчитанное по нашим данным поступление неорганического азота на акваторию бухты будет равным 2,6–3,2 т/год, фосфатов – 0,03–0,1 т/год.

По данным из работы [33], среднемноголетний вынос биогенных элементов в Севастопольскую бухту из р. Черной составляет 27,8 т/год для неорганического азота и 0,18 т/год для неорганического фосфора. Следовательно, вклад атмосферных осадков составляет 9,4–11,5 % от речного стока для азота и 16,7–55,6 % – для фосфатов. Однако вынос биогенных элементов с речным стоком в маловодный период существенно меньше – 10,16 т/год (неорганический азот) и 0,08 т/год (неорганический фосфор). Поэтому и влияние атмосферных осадков как источника поступления биогенных элементов будет более значимым. По нашим расчетам, вклад атмосферных выпадений по сравнению с речным стоком в меженный период достигает 12–14 % для неорганического азота и 20–65 % для фосфатов.

Все большее признание получает тот факт, что атмосферные поступления фосфора являются значительным источником фосфора для наземных, пресноводных и морских экосистем [8]. Результаты, полученные в нашей работе, подтверждают эти данные: несмотря на меньшее по сравнению с неорганическим азотом содержание фосфатов в атмосферных выпадениях, их вклад в бюджет неорганического фосфора в водах Севастопольской бухты выше, чем для азота. При этом фосфор является необходимым элементом для всех организмов и может ограничивать первичную продуктивность, но в избыточном количестве фосфаты могут просачиваться из наземных в пресноводные и морские экосистемы, приводя к эвтрофикации и к снижению содержания растворенного кислорода [9].

### Заключение

В представленной работе рассмотрено многолетнее за 2015–2023 гг. изменение концентрации и потока биогенных элементов (неорганического азота и неорганического фосфора) с атмосферными выпадениями в г. Севастополе.

Показано, что атмосферные выпадения являются важным источником поступления неорганического азота и фосфора на подстилающую поверхность. Максимальные концентрации рассматриваемых биогенных элементов определялись в пробах с минимальным количеством осадков либо после длительного сухого периода.

В целом концентрации биогенных элементов в пробах из открытого осадкосборника были выше, чем из закрытого. Однако для неорганических форм азота это превышение было незначительным, в то время как концентрация фосфатов в открытом осадкосборнике в три раза превышала их концентрацию в закрытом.

Во внутригодовом изменении поступления нитратного азота с атмосферными выпадениями прослеживается определенный сезонный ход – в осенне-зимний период поток возрастает, а в весенне-летний снижается. Поступление аммонийного азота максимально в весенний период. Поступление фосфатов с атмосферными выпадениями в г. Севастополе было на порядок меньше поступления неорганического азота. Однако, поток неорганического фосфора, как и аммонийного азота, возрастал от зимы к весне.

Годовой поток биогенных элементов изменялся в течение периода исследования в зависимости от количества выпавших осадков и среднегодовой концентрации. Среднегодовое значение потока нитратного азота для закрытого

осадкосборника составило 13,2 ммоль/м<sup>2</sup> в год, для открытого – 17,5 ммоль/м<sup>2</sup> в год. Для аммонийного азота среднегодовые значения потока составили 11,2 и 11,8 ммоль/м<sup>2</sup> в год для закрытого и открытого осадкосборников соответственно. Среднегодовой поток неорганического фосфора для закрытого и открытого осадкосборников составил 0,13 и 0,43 ммоль/м<sup>2</sup> в год соответственно.

Было определено влияние на Севастопольскую бухту поступления неорганического азота и фосфора с атмосферными выпадениями. Вклад атмосферных осадков составил 9,4–11,5 % от речного стока для азота и 16,7–55,6% – для фосфатов. Однако вынос биогенных элементов с речным стоком в маловодный период существенно меньше, поэтому и влияние атмосферных осадков как источника поступления биогенных элементов более значительно и составляет 12–14 % для неорганического азота и 20–65 % – для фосфатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Atmospheric precipitation and chemical composition of an urban site, Guaíba hydrographic basin, Brazil / D. Migliavacca [et al.] // *Atmospheric Environment*. 2005. Vol. 39, iss. 10. P. 1829–1844. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.12.005>
2. Fornaro A., Gutz I. G. R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil. Part 3: Trends in precipitation chemistry during 1983–2003 // *Atmospheric Environment*. 2006. Vol. 40, iss. 30. P. 5893–5901. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.12.007>
3. Decina S. M., Hutyra L. R., Templer P. H. Hotspots of nitrogen deposition in the world's urban areas: a global data synthesis // *Frontiers in Ecology and the Environment*. 2020. Vol. 18, iss. 2. P. 92–100. <https://doi.org/10.1002/fee.2143>
4. An assessment of the chemical composition of precipitation and throughfall in rural-industrial gradient in wet subtropics (southern Brazil) / M. R. Casartelli [et al.] // *Environmental Monitoring and Assessment*. 2008. Vol. 144. P. 105–116. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9949-y>
5. The global nitrogen cycle in the twenty-first century / D. Fowler [et al.] // *Philosophical Transactions of the Royal Society B*. 2013. Vol. 368, iss. 1621. 20130164. <http://dx.doi.org/10.1098/rstb.2013.0164>
6. Atmospheric deposition of carbon and nutrients across an arid metropolitan area / K. A. Lohse [et al.] // *Science of The Total Environment*. 2008. Vol. 402, iss. 1. P. 95–105. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.04.044>
7. Atmospheric organic nitrogen deposition in strategic water sources of China after COVID-19 lockdown / Y. Yang [et al.] // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2022. Vol. 19, iss. 5. 2734. <https://doi.org/10.3390/ijerph19052734>
8. Decina S. M., Templer P. H., Hutyra L. R. Atmospheric inputs of nitrogen, carbon, and phosphorus across an urban area: unaccounted fluxes and canopy influences // *Earth's Future*. 2018. Vol. 6, iss. 2. P. 134–148. <https://doi.org/10.1002/2017EF000653>
9. Sumathi M., Vasudevan N. Role of phosphate in eutrophication of water bodies and its remediation // *Journal of Chennai Academy of Sciences*. 2019. Vol. 1. P. 65–86.
10. Wet deposition of ammonium, nitrate and sulfate in the Netherlands over the period 1992–2008 / E. Van der Swaluw [et al.] // *Atmospheric Environment*. 2011. Vol. 45, iss. 23. P. 3819–3826. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.04.017>
11. Singh A., Gandhi N., Ramesh R. Contribution of atmospheric nitrogen deposition to new production in the nitrogen limited photic zone of the northern Indian Ocean // *Journal of Geophysical Research: Ocean*. 2012. Vol. 117, iss. C6. C06004. <https://doi.org/10.1029/2011JC007737>
12. Савенко В. С., Савенко А. В. Геохимия фосфора в глобальном гидрологическом цикле. М. : ГЕОС, 2007. 247 с.

13. Global distribution of atmospheric phosphorus sources, concentrations and deposition rates, and anthropogenic impacts / N. Mahowald [et al.] // *Global Biogeochemical Cycles*. 2008. Vol. 22, iss. 4. GB4026. <https://doi.org/10.1029/2008GB003240>
14. Bioaerosols and dust are the dominant sources of organic P in atmospheric particles / K. Violaki [et al.] // *npj Climate and Atmospheric Science*. 2021. Vol. 4. 63. <https://doi.org/10.1038/s41612-021-00215-5>
15. *Dadashpoor H., Azizi P., Moghadasi M.* Land use change, urbanization, and change in landscape pattern in a metropolitan area // *Science of The Total Environment*. 2019. Vol. 655. P. 707–719. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.267>
16. A comparative analysis of urban and rural construction land use change and driving forces: Implications for urban–rural coordination development in Wuhan, Central China / Y. Liu [et al.] // *Habitat International*. 2015. Vol. 47. P. 113–125. <https://doi.org/10.1016/j.habitatint.2015.01.012>
17. *Yadav A., Pandey J.* Contribution of point sources and non-point sources to nutrient and carbon loads and their influence on the trophic status of the Ganga River at Varanasi, India // *Environmental Monitoring and Assessment*. 2017. Vol. 189. 475. <https://doi.org/10.1007/s10661-017-6188-8>
18. Terrestrial phosphorus limitation: mechanisms, implications, and nitrogen–phosphorus interactions / P. M. Vitousek [et al.] // *Ecological Applications*. 2010. Vol. 20, iss. 1. P. 5–15. <https://doi.org/10.1890/08-0127.1>
19. Deriving global quantitative estimates for spatial and temporal distributions of biomass burning emissions / C. Lioussé [et al.] // *Emissions of Atmospheric Trace Compounds* / C. Granier, P. Artaxo, C. E. Reeves (eds.). Dordrecht : Springer, 2004. (Advances in Global Change Research ; vol. 18). P. 71–113. [https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2167-1\\_3](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2167-1_3)
20. *Solórzano L.* Determination of ammonia in natural waters by the phenolhypochlorite method // *Limnology and Oceanography*. 1969. Vol. 14, iss. 5. P. 799–801. <https://doi.org/10.4319/lo.1969.14.5.0799>
21. Динамика содержания минеральных форм азота в водотоках и атмосферных осадках поселка Листвянка (Южный Байкал) / Н. С. Чебунина [и др.] // *Известия Иркутского государственного университета. Серия «Науки о Земле»*. 2018. Т. 24. С. 124–139. EDN XQRFOF. <https://doi.org/10.26516/2073-3402.2018.24.124>
22. *Bettez N. D., Groffman P. M.* Nitrogen deposition in and near an urban ecosystem // *Environmental Science and Technology*. 2013. Vol. 47, iss. 11. P. 6047–6051. <https://doi.org/10.1021/es400664b>
23. Effects of tree dieback on lake water acidity in the unmanaged catchment of Plešné Lake, Czech Republic / J. Koráček [et al.] // *Limnology and Oceanography*. 2019. Vol. 64, iss. 4. P. 1614–1626. <https://doi.org/10.1002/lno.11139>
24. Temporal trends of phosphorus in urban atmospheric aerosols / V. I. Furdui [et al.] // *Canadian Journal of Chemistry*. 2022. Vol. 100, no. 7. P. 538–544. <https://doi.org/10.1139/cjc-2021-0220>
25. *Blake K., Templer P. H.* Interacting effects of urbanization and climate on atmospheric deposition of phosphorus around the globe: A meta-analysis // *Atmospheric Environment*. 2023. Vol. 309. 119940. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.119940>
26. *Вареник А. В.* Применение метода Брандона для оценки содержания неорганического азота в атмосферных осадках // *Метеорология и гидрология*. 2019. № 5. С. 26–31. EDN LLDLGB.
27. *Вареник А. В.* Влияние выбросов от стационарных источников на загрязнение атмосферных осадков неорганическим азотом на примере г. Севастополя // *Морской гидрофизический журнал*. 2020. Т. 36, № 3. С. 277–286. <https://doi.org/10.22449/0233-7584-2020-3-277-286>
28. Impacts and effects indicators of atmospheric deposition of major pollutants to various ecosystems – A review / L. P. Wright [et al.] // *Aerosol and Air Quality Research*. 2018. Vol. 18, iss. 8. P. 1953–1992. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2018.03.0107>

29. *Савенко В. С.* Атмосферная составляющая геохимического баланса фосфора в современном океане // Доклады Академии наук. 1996. Т. 350, № 3. С. 390–392.
30. Hydrochemistry of wet atmospheric precipitation over an urban area in Northern Indo-Gangetic Plains / K. P. Singh [et al.] // Environmental Monitoring and Assessment. 2007. Vol. 131. P. 237–254. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9472-6>
31. Atmospheric wet deposition of nitrogen in a subtropical watershed in China: characteristics of and impacts on surface water quality / Z. Hao [et al.] // Environmental Science and Pollution Research. 2017. Vol. 24, iss. 9. P. 8489–8503. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8532-5>
32. Global change and the ecology of cities / N. B. Grimm [et al.] // Science. 2008. Vol. 319, iss. 5864. P. 756–760. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1150195>
33. *Мыслина М. А., Вареник А. В., Тарасевич Д. В.* Динамика концентрации биогенных элементов в водах реки Черной (Крымский полуостров) в 2015–2020 годах // Морской гидрофизический журнал. 2024. Т. 40, № 3. С. 438–449. EDN UGRJUT.

*Об авторе:*

**Вареник Алла Валерьевна**, старший научный сотрудник, отдел биогеохимии моря, ФГБУН ФИЦ МГИ (299011, Россия, Севастополь, ул. Капитанская, 2), кандидат географических наук, SPIN-код: 3277-7914, ORCID ID: 0000-0001-5033-4576, ResearcherID: H-1880-2014, Scopus Author ID: 56960448000, [alla.varenik@mhi-ras.ru](mailto:alla.varenik@mhi-ras.ru)