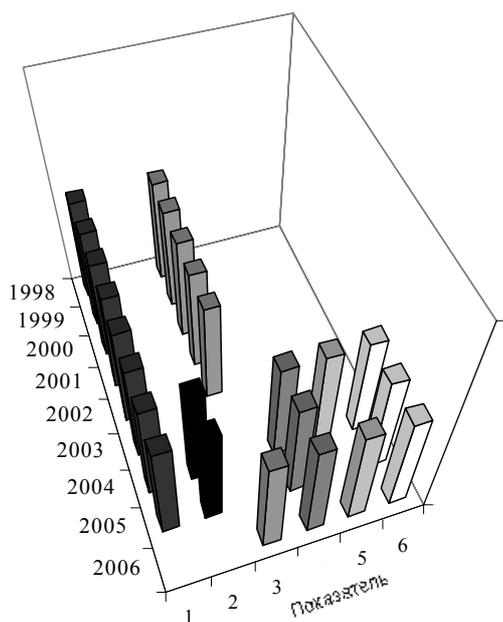


Ю.П. Ильин, А.И. Рябинин, Ю.А. Мальченко,
С.А. Боброва, Н.П. Клименко, А.В. Чайкина,
Е.В. Катунина, Л.В. Салтыкова, Е.А. Данилова,
М.И. Сеничева, О.В. Артеменко

СОСТОЯНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ Г. СЕВАСТОПОЛЯ В 1997 - 2006 гг.

На основании данных многолетнего мониторинга химического состава атмосферных осадков по более чем 40 показателям представлены характеристики поступления загрязняющих веществ на поверхность г. Севастополя и прилегающих морских акваторий.

Изучение загрязнения атмосферных осадков целым рядом микрокомпонентов неорганической и органической природы систематически проводится в г. Севастополе с 1993 г. по настоящее время. Результаты, полученные в 1993-1998 гг., изложены в [1-6]. Цель данной работы – обзор результатов, полученных в последнее десятилетие.



Методика исследований

В 1998-2006 гг. выполнялся отбор и анализ проб атмосферных осадков на содержание в них фенола и его алкилпроизводных, хлорорганических пестицидов (ХОП) методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ); Cu, Pb, Cr и рН - атомно-абсорбционным и электродметрическими методами. С 2004 года совместно с МГ «Севастополь» осуществляется ежемесячный отбор проб атмосферных аэрозолей,

Рис. 1. Изученность состава атмосферных осадков по показателям: 1 – тяжелые металлы; 2 – хлорорганические пестициды; 3 – фенолы; 4 – формы азота; 5 – формы фосфора; 6 – аэрозоли

выпадающих на водную поверхность пробоотборника. В твердой и жидкой фазах этих проб выполняется определение содержания 36 микроэлементов (Na, K, Cu, Rb, Ag, Cs, Au, Ca, Zn, Cd, Ba, Hg, Sc, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Th, U, Hf, As, Sb, Ta, Cr, Se, Mo, W, Mn, Br, Fe, Co и Ni) нейтронно-активационным методом, Sr – рентгенорадиометрическим методом и синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) экстракционно-фотометрическим методом. Проводится также регулярный отбор и анализ проб осадков на содержание неорганических форм азота (NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+), pH.

Состояние изученности состава атмосферных осадков представлено на рис. 1. За период исследований было отобрано 200 проб дождевых осадков для определения тяжелых металлов и 31 проба – для определения содержания фенола и крезолов.

Результаты исследований

Тяжелые металлы и микроэлементы в атмосферных осадках и аэрозолях. Анализ полученного массива данных о содержании тяжелых

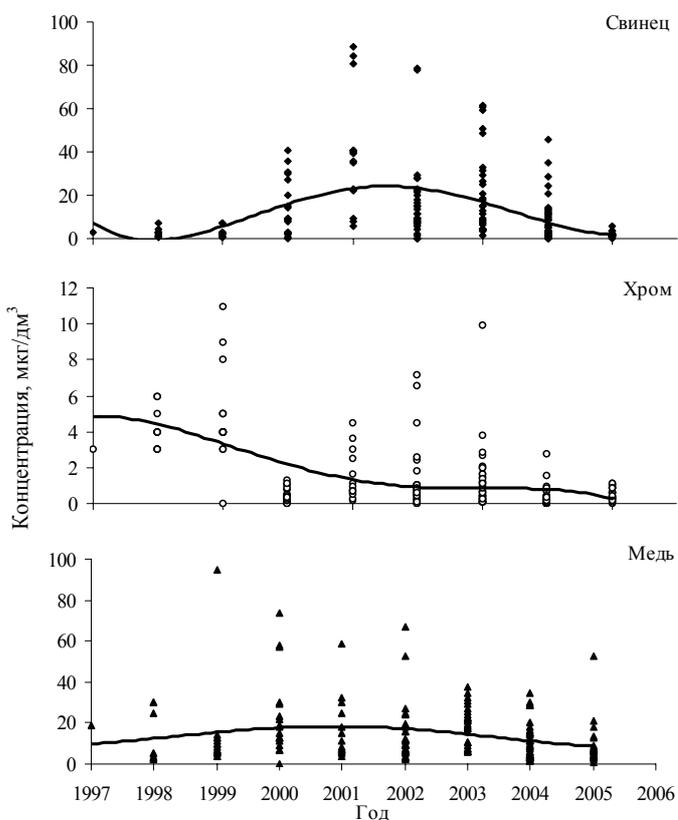


Рис. 2. Изменчивость концентраций тяжелых металлов в пробах атмосферных осадков, выпавших на территорию г. Севастополя

металлов и фенолов в пробах атмосферных осадков показал, что их величины изменялись в широких пределах и имели выраженную межгодовую и внутригодовую компоненты изменчивости (рис. 2). Так, концентрации меди существенно изменялись с 1999 г. В 1999 г. диапазон изменчивости концентрации составил 4,0-95 мкг/дм³, в 2000 г. - 7,0-75 мкг/дм³, в 2002 г. - 6,6-70 мкг/дм³ и в 2005 г. - 0,7-52 мкг/дм³, а максимальные средние концентрации приходились на 2000-2002 гг. Аналогичная изменчивость концентраций была характерна и для свинца.

В 2000 г. диапазон концентраций составлял 1,0-41 мкг/дм³, в 2001 г. – 6,0-90 мкг/дм³, в 2002 г. – 0-80 мкг/дм³. В тоже время изменчивость концентраций хрома отличалась по своему характеру от предшествующего периода. Например, максимальные средние концентрации этого элемента наблюдались в атмосферных осадках в период 1997-1999 гг. Таким образом, из данных следует, что величины концентраций всех трех элементов в ряде проб атмосферных осадков, превышали ПДК для вод рыбохозяйственного назначения, а для меди также характерно, что и ее средние ежегодные концентрации превышали величину ПДК. В последние годы (2004-2005 гг.) уровень концентраций всех трех элементов снизился до минимума, и их количества, выпадающие на поверхность г. Севастополя и его взморья, составили: Cu – 4,3, Pb – 2,1, Cr – 0,2 (мг/м²).

Среднегодовые данные о концентрациях и величинах потоков Cu, Pb и Cr, а также фенола и крезолов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Среднегодовые значения концентраций Cu, Pb, Cr, фенола и крезолов (С, мкг/дм³) в пробах атмосферных осадков и поступление с атмосферными осадками на поверхность г. Севастополя (М, мг/м²)

Год	Сумма осадков, мм	Pb		Cr		Cu		Фенол		Крезолы	
		С	М	С	М	С	М	С	М	С	М
1998	404,5	2,6	1,1	4,2	1,7	10,9	4,4	2,3	1,0	1,7	0,8
1999	587,3	2,4	1,4	4,8	2,8	13,2	7,8	2,4	1,1	1,5	0,7
2000	323,2	13,8	4,4	0,4	0,1	23,0	7,4	2,0	0,9	1,4	0,6
2001	491,9	39,5	19,4	1,5	0,7	16,7	8,2	1,9	0,9	1,2	0,5
2002	588,3	16,0	9,4	1,2	0,7	13,8	8,1	1,8	0,8	1,5	0,7
2003	432,2	19,6	8,5	1,3	0,6	18,4	7,9	2,2	1,0	1,0	0,4
2004	439	7,7	3,4	0,3	0,1	10,3	4,6				
2005	607	1,9	0,8	0,6	0,2	8,9	4,0				

На рис. 3 представлены средние за 2004 г. величины потоков элементов, выпавших в виде аэрозолей и дождей на водную поверхность (мг/м²), а также диапазоны изменчивости среднемесячных величин потоков.

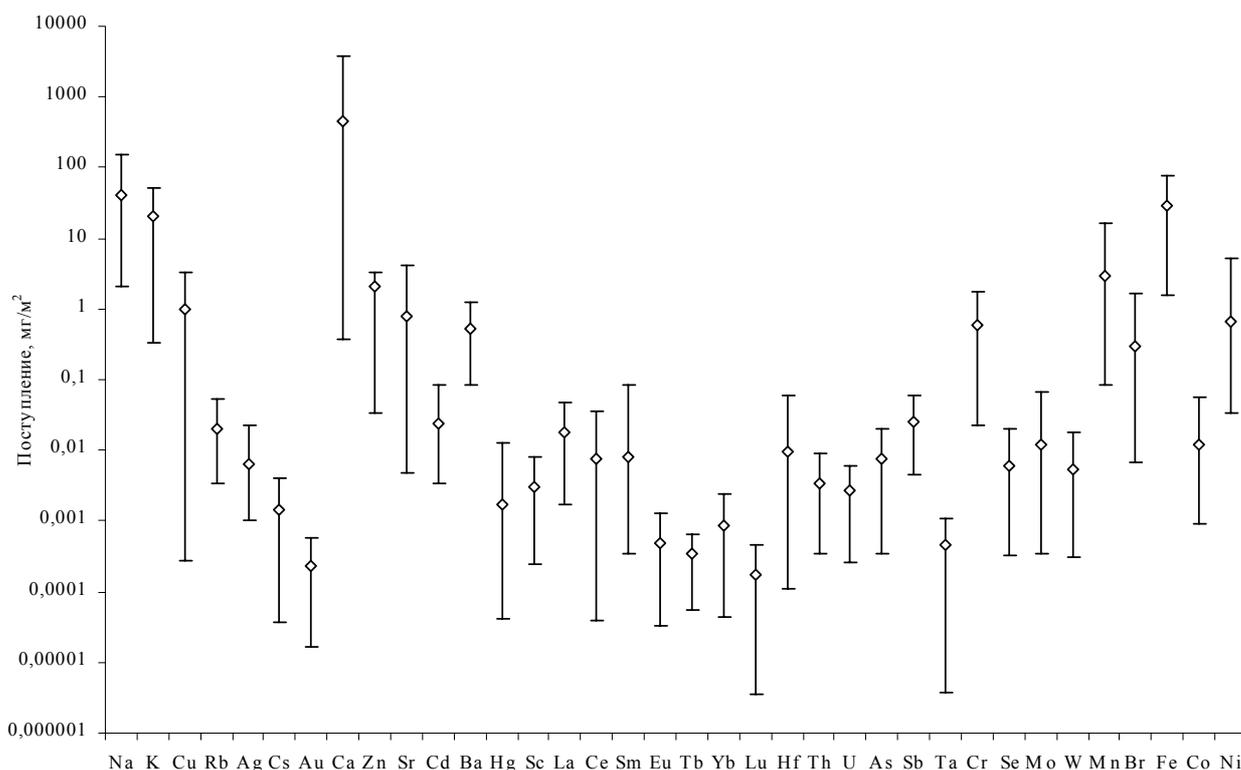


Рис. 3. Средние величины потоков элементов на водную поверхность в 2004 г. и интервалы изменчивости среднемесячных величин

Из рис. 3 видно, что потоки большинства элементов, определенных в атмосферных осадках многоэлементным методом анализа (ЭНАА), подвержены высокой внутригодовой изменчивости. Например, поток Cu варьировал в диапазоне 0,0006 - 16 мг/м², Sc – 0,0005 - 0,009 мг/м², U – 0,0004 - 0,007 мг/м², Ta – 0,000006 - 0,0011 мг/м², Fe – 12 - 95 мг/м².

Из диаграммы рис. 3 также хорошо видно, что элементы, присутствующие в атмосферных осадках, представляют все группы (I – VIII) периодической системы Д.И.Менделеева. По величинам средних потоков они группируются в отдельные зоны в полях концентраций: Na, K, Cu, Pb, Ag, Cs, Au (I); Ca, Zn, Cd, Ba, Hg, (II); Sc, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu (III, редкоземельные и лантаниды); Th, U, Hg (IV и актиниды); As, Sb, Ta (V); Cr, Mo, Se, W (VI); Mn, Br (VII); Fe, Ni, Co (VIII).

При этом, наименее распространенными являются элементы I, III и IV групп (Au, Eu, Tb, Yb, Lu и Ta), что соответствует величинам их кларков в литосфере [7], за исключением пар элементов: La – Ce, Ce – Sm, Eu – Tb и As – Sb. По-видимому, такое положение для указанных элементов возникает вследствие избирательного обогащения отдельных компонентов биосферы.

Представленные данные свидетельствуют, что Периодическая система Д.И. Менделеева является также и геохимической классификацией химических элементов для оценки состояния их механической и физико-химической миграции в биосфере г. Севастополя, т.к. техногенная и биологическая миграции не оказывают решающего влияния на естественное соотношение большинства изученных элементов.

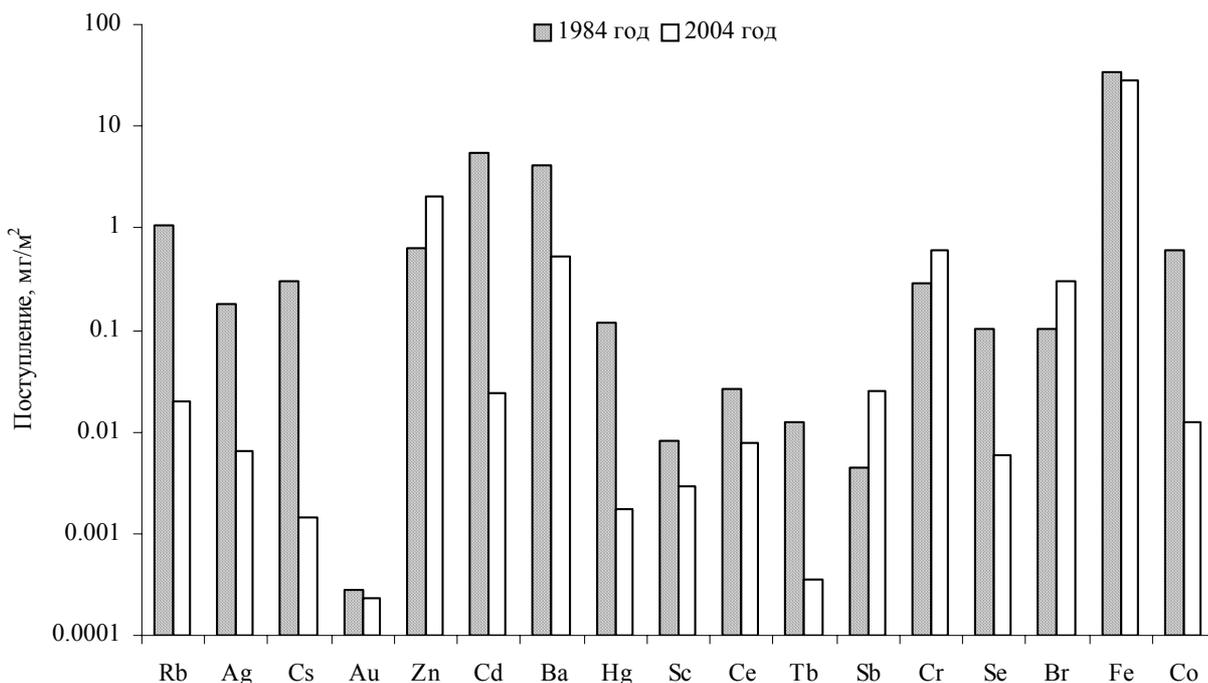


Рис. 4. Сравнение величин среднегодовых потоков в 1984 и 2004 гг.

На рис. 4 представлена диаграмма, позволяющая сравнить данные рис. 3 с данными, полученными в 1984 г. по аналогичной методике. Из этого сравнения следует, что характер состава атмосферных осадков за 20 лет изменился. Так, потоки Cd, Hg, Co, Rb, Ag, Cs, Ce, Tb, Se были выше, в то же время Zn, Sb, Cr, Br были ниже, а потоки Fe – одинаковы. Таким образом, поступление элементов на поверхность территории г. Севастополя меняется и в течение длительных периодов времени.

Атмосферные осадки содержат элементы в различном физико-химическом состоянии, что видно из данных, представленных на рис. 5. Соединения Rb, Ag, Au, Cd, Hg, Sc, La, Ce, Sm, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, Cr, W, Mn, Fe, Ni, Co содержатся на 80 % и более в нерастворимом состоянии и поэтому должны мигрировать в биосфере г. Севастополя в меньшей степени, чем остальные элементы. А среди указанных элементов Rb, Cd,

Hg, Ce, Sm, Yb, Lu, Hf, Ta, Cr, W, Mn и Ni нерастворимы более чем на 90 %. К хорошо растворимым относятся только соединения Na, K, Cu, Ca, Sr и поэтому для них характерна водная химико-физическая миграция, приводящая к очистке приземного слоя воздуха г. Севастополя.

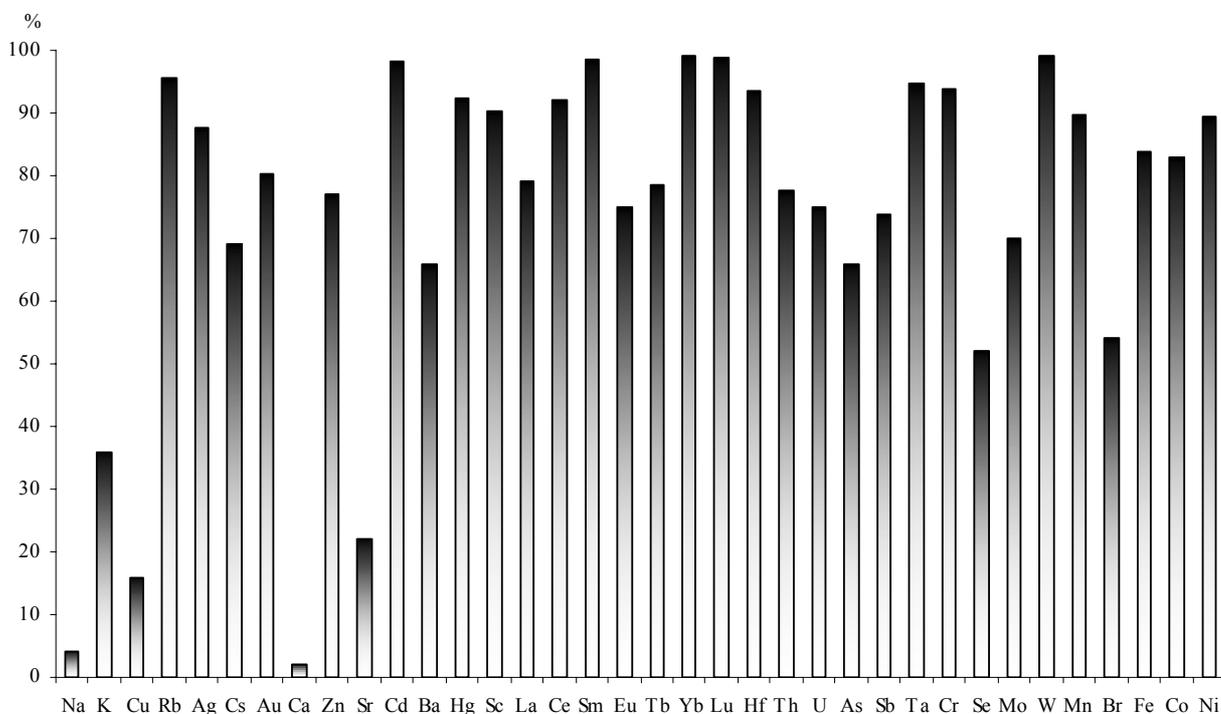


Рис. 5. Относительное содержание (%) нерастворимой в воде доли элементов в атмосферных аэрозолях в 2004 г.

Данные рис. 5 позволяют также объяснить anomальное расхождение в оценках потоков элементов, полученных из результатов анализа проб атмосферных осадков (табл. 1) и аэрозолей (рис. 3). Действительно, в 2004 г. интегральные потоки Cu с атмосферными аэрозолями и осадками имеют сравнительно близкие величины (11,8 и 4,6 мг/м²*год соответственно), и наблюдающиеся расхождения могут объясняться неравномерной дискретностью отбора проб и ошибками аппроксимации интегралов среднеарифметическими значениями. Напротив, разница оценок выпадения Sr, выполненных с использованием различных методик отбора и анализа проб, весьма существенна - поток элемента различается более чем в 70 раз. Такие различия не могут быть объяснены только погрешностями дискретизации наблюдений и интегрирования. Вероятно, поток Sr с атмосферными осадками имеет меньшую величину вследствие того, что основная его часть попадает в объекты биосферы с твердыми аэрозолями. С учетом того, что 94 % Sr выпадает из атмосферы

в форме нерастворимых соединений (рис.5), полученные оценки потоков различаются только в 3,3 раза. Для Cu величина содержания в нерастворимой части аэрозолей составляет 16 % и, следовательно, отношение оценок суммарного потока элемента, выполненного по данным мониторинга состава атмосферных осадков, составляет величину 2,2 (против 2,6-кратного отношения оценок, выполненных без учета потока твердых выпадений). Близость порядков величин содержания Cu и Cr в потоке выпадения тяжелых металлов на водную поверхность подтверждается также данными [9], которые показывают величину

содержания элементов в приводных аэрозолях Крымского побережья в 1992 г. на уровне $3,9 \pm 0,89$ и $5,1 \pm 1,2$ нг/м³ для Cu и Cr соответственно.

Большие отличия оценок, полученных для акваторий Черного и Средиземного морей, а также для континентальных районов [9], позволяют предположить различный генезис связанной (нерастворимой) части выпадающих аэрозолей. В составе нерастворимой части осадков нами обнаружено и живое вещество, что иллюстрируется рис. 6.

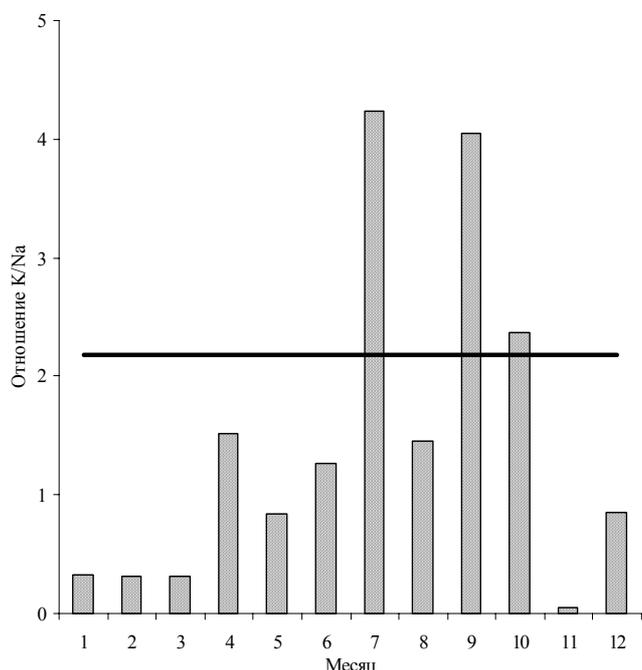


Рис. 6. Величины отношения концентраций K/Na в пробах атмосферных осадков в 2004 г.

Согласно [8], величины $K/Na > 1$ свойственны живому веществу, а для грибов это отношение значительно выше - $K/Na \geq 2,2$.

Как видно из рис. 6, в атмосферных осадках, выпадавших с апреля по октябрь, исключая май присутствовало живое вещество. В июле, сентябре и октябре в состав живого вещества входили грибы. Так, в пробе аэрозоля, отобранного в августе 2004 г. и во взвешенном веществе пробы воды, отобранной в тот же период в пресноводном бассейне на мысе Херсонес, обнаружены оранжево-красные спорангии шараобразной формы диаметром 15-25 мкм, принадлежащие воздушной зеленой

нитчатой водоросли из рода *Trentepohlia*. Аэрозоли примерно на 90 % состояли из этих спорангиев, окраска которых обуславливалась присутствием пигмента гематохрома из группы каратиноидов. В спорангиях обнаружены также хлорофилл и фиофетин, содержание которых достигало по результатам анализа по 0,01 % веса, в то же время содержание фосфора достигало 0,0023 %, а фенола всего $1,6 \cdot 10^{-6}$ %. При люминесцентном анализе спорангии *Trentepohlia*, благодаря наличию хлорофилла, в ультра-фиолетовом свете люминесцировали ярко красным светом. Нитчатые воздушные зеленые водоросли в Крыму и в Севастопольском регионе широко распространены, они образуют порошкообразные скопления оранжевого и красного цвета на камнях, стволах деревьев, деревянных постройках и входят в состав лишайников. Лишайники – это организмы состоящие из 2-х компонентов: гриба и водоросли, в основном из рода *Trentepohlia*. Водоросль со всех сторон окружена грибными гифами. Гриб получает вещества ассимилируемые водорослью, снабжая ее водой и минеральными солями, добываемыми из субстрата. В сухую погоду водоросли пересыхают, клетки нитей легко отделяются друг от друга и распыляются ветром. На верхушках нитей *Trentepohlia* образуются спорангии, которые отрываются и также переносятся ветром. Во влажной теплой среде из них развивается новые особи *Trentepohlia*. Эти клетки, входя в состав аэрозолей, и выпадают на поверхность суши и вод. В пробах атмосферных нерастворимых осадков, отобранных на мысе Херсонес, обнаружены клетки *Trentepohlia*, фрагменты лишайника с характерными ризоидами (которыми он прикрепляется к субстрату), и гифы грибов. Из этой пробы атмосферных осадков на питательной среде в течение трех недель выращен один из видов несовершенного гриба. Из взвешенного вещества пробы, отобранной в августе 2004 г. на МГ «Севастополь», по аналогичной методике были выращены три вида несовершенных грибов, один из которых имел мицелий оранжевого цвета. Следовательно, грибы, входящие в состав лишайников, как и другие грибы, накапливая в себе микроэлементы из почв, передают их водорослям, т. е. источником микроэлементов в атмосферных осадках, в которые содержат клетки *Trentepohlia*, является субстрат (почва, камни и др.), на которых вырастает лишайник.

В 2004 г. на поверхность воды выпало сухих аэрозолей: в мае – 0,776 г/м², в июне и июле – 0,8 и 1,24 г/м² соответственно. Содержание в

Таблица 2
Микроэлементный состав
нерастворимых атмосферных
аэрозолей (МГ «Севастополь»),
выпавших в мае - июле 2004 г.

Эле- мент	Нерастворенная / растворенная	
	Май 2004 г. (светло- серый цвет), мкг/м ²	июнь-июль 2004 г (красный цвет), мкг/м ²
Na	426/3819	604//3613
K	3548/753	25046/237
Cu	117,4/63,3	159,4/63,9
Rb	5,1/0,02	10,6/0,017
Ag	0,54/0,012	0,665/0,033
Cs	0,26/<0,001	40,5/<0,001
Au	0,015/0,0018	0,1035/0,0024
Ca	11160/6563	37090/8342
Zn	269/3,3	510/11,2
Sr	<49/36,5	90,0/44,0
Ba	82,5/5,3	183,5/10,5
Hg	0,300/0,0006	0,132/0,013
Sc	0,56/0,0011	1,4/0,0022
La	3,4/0,007	7,9/0,017
Ce	0,026/0,005	0,061/0,045
Sm	0,35/<0,001	0,725/<0,001
Eu	0,078/<0,001	0,190/<0,001
Tb	0,044/<0,001	0,1025/<0,001
Y	<0,21/—	0,46/—
Lu	0,08/<0,0001	0,0625/<0,0001
Th	0,54/<0,001	1,343/<0,001
U	0,086/0,0066	0,535/0,031
Hf	0,28/0,003	0,98/0,007
As	1,58/<0,001	2,32/<0,001
Sb	3,8/0,33	8,0/0,51
Ta	0,039/<0,001	0,163/<0,001
Cr	18/0,036	255,5/0,782
Mo	0,68/0,26	1,18/0,13
Se	1,82/0,14	0,82/0,12
Mn	257/<0,18	1806/<0,1
Br	3,5/39,4	3,85/10
Fe	3891/10,2	1180/27,7
Ni	31,5/2,26	416/3,66
Co	1,23/0,028	2,03/0,031

них микроэлементов представлено в табл. 2, из которой видно, что состав выпавших осадков, как растворимых, так и нерастворимых, существенно изменился в период с мая по июль 2004 г. При этом количества большинства элементов увеличились и только концентрации Lu, Se, Hg, K уменьшились, а количества Ni, Br, Na остались практически неизменными (отношение нерастворенной фракции к растворенной составляло 1:1,3).

Отличия в величинах концентраций микроэлементов выявлены также в растениях, листья которых больны, по сравнению с нормальными, которые по нашему мнению не были подвержены влиянию нерастворимых атмосферных осадков. Для примера в табл. 3 приведены результаты анализа листьев розы, отобранных в начале июня (не больные) и в июле (больные).

Данные табл. 3 показывают, что большинство элементов содержится в пораженном растении в более высоких концентрациях, чем в нормальном. Концентрации Mg, Ca, P, B (биогенные элементы) имели значения выше в последнем образце, а элементы Nb, Sb, Co не обнаружены. Только два элемента (Ba, Ag) не изменили своих

концентраций в обоих исследованных образцах. Можно предположить,

Таблица 3
Концентрации элементов в образцах листьев розы, отобранных в г. Севастополе

Элемент	Концентрация элемента, % массы	
	Образец, отобранный в начале июня 2005 г.	Образец, отобранный в июле 2005 г.
Na	0,015	0,32
Si	0,2	1
Ca	1,2	0,32
Fe	0,025	0,2
Al	0,015	0,2
Mg	0,32	0,25
P	0,63	0,5
Ba	0,005	0,005
Ti	0,0015	0,04
Cu	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Zn	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$
Mn	$15 \cdot 10^{-3}$	$63 \cdot 10^{-3}$
Nb	-	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Zr	$0,15 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
La	$0,15 \cdot 10^{-3}$	$0,2 \cdot 10^{-3}$
Y	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Sb	-	$4 \cdot 10^{-3}$
B	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$0,8 \cdot 10^{-3}$
Co	-	$0,41 \cdot 10^{-3}$
Ni	$0,63 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Cr	$0,8 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$
V	$0,4 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \cdot 10^{-3}$
Sn	$0,32 \cdot 10^{-4}$	$0,12 \cdot 10^{-3}$
Be	-	$0,2 \cdot 10^{-3}$
Ya	-	$0,26 \cdot 10^{-3}$
Yb	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Ag	-	$0,63 \cdot 10^{-4}$
Hg	$0,4 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$

до $4,5 \text{ мкг/дм}^3$, крезолов – от 0 до $1,9 \text{ мкг/дм}^3$. Высокие концентрации фенольных соединений, наблюдающиеся в атмосферных осадках, характеризуются хорошей повторяемостью в области как низких, так и высоких значений концентрации. В частности, эти величины, в несколько раз превышающие ПДК для поверхностных вод и вод рыбохозяйственного назначения (1 мкг/дм^3), свидетельствуют, что

что заболевания вызваны аномальным составом атмосферных осадков, который описан выше.

Атмосферные осадки оказывают влияние и на микроэлементный состав морских вод. Это, в частности, показано на рис. 7, где представлена сравнительная характеристика микроэлементного состава вод Гурзуфского залива и атмосферных аэрозолей. На оси значений показана величина процентного содержания компонента к сумме концентраций всех представленных элементов. Из этих данных видно, что относительное содержание большинства представленных элементов в аэрозолях выше, чем в морских водах. Также видно, что основу элементного состава морских вод составляют щелочноземельные металлы, тогда как в аэрозолях – металлы VI - VIII групп Периодической системы Д.И.Менделеева.

Фенолы. На рис. 8 представлены данные о временной изменчивости концентраций фенола и крезолов. Из представленных данных видно, что содержание фенола в пробах атмосферных осадков изменялось от 0

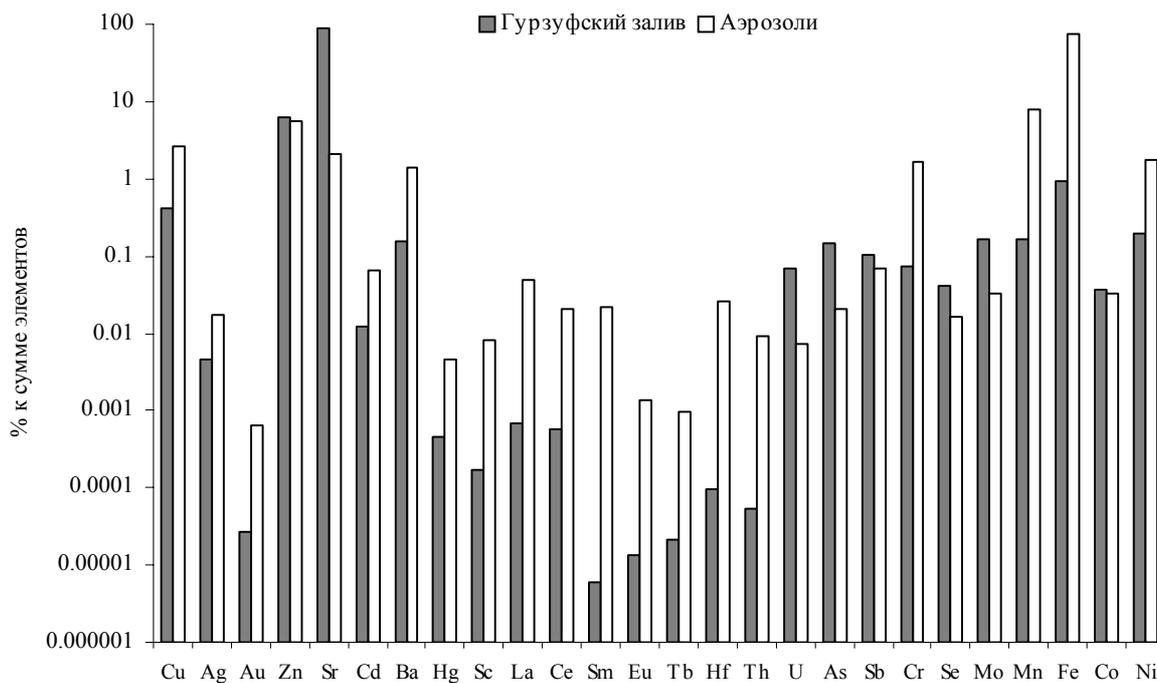


Рис. 7. Концентрации микроэлементов в атмосферных осадках и в водах Гурзуфского залива (поверхностный горизонт) в 2004 г.

атмосферный поток может быть существенной приходной статьей в

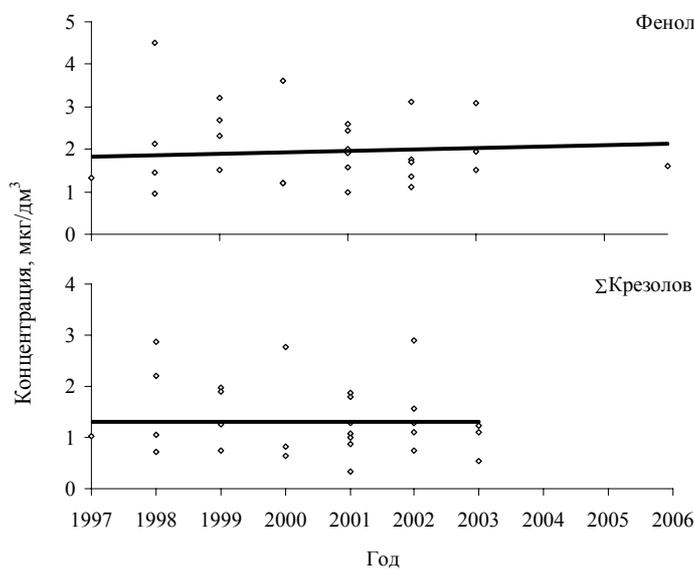


Рис. 8. Концентрации фенолов в пробах атмосферных осадков, выпавших на территорию г. Севастополя

балансе этих соединений, мигрирующих в биосфере г. Севастополя, а фенолы могут быть приоритетными загрязняющими веществами почв, водоемов и акваторий Черного моря. Такое положение в биосфере опасно еще тем, что ПДК крезолов в настоящее время не определена, а на поверхность территории г. Севастополя в 1997-2003 гг., в общей сложности, с дождями выпадало около $4,5 \text{ мг/м}^2$ вещества с неустановленными

санитарно-токсикологическими характеристиками (табл. 1).

Формы фосфора. Анализ проб атмосферных осадков на содержание различных форм фосфора (общий фосфор и ортофосфаты) проводился во

второй половине 2006 г. Концентрация ортофосфатов в период проведения мониторинга изменялась в диапазоне 0–21 мкг/дм³ при среднем значении 11 мкг/дм³, что хорошо согласуется с данными мониторинга проведенного ранее, в зимне-весенний период 2004 г. [4].

Вместе с тем, обработка впервые полученных данных по содержанию общего фосфора показала, что фосфаты доминируют только в 50 % проанализированных проб. В остальных пробах содержание органических и других форм фосфора может превышать 33 % и достигать величины порядка нескольких сотен и даже тысяч процентов от содержания в них фосфатов. Например, в пробе дождя отобранной

Таблица 4
Концентрации неорганических форм азота в пробах атмосферных осадков

	Концентрация, мг/дм ³		
	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺
Диапазон	0 – 1,24	0,4 – 20	0,1 – 6
ПДК в морской воде	0,08	40,0	3,7

29.09.2006, содержание общего фосфора достигало значений 90 мкг/дм³ при концентрации фосфатного фосфора менее 5 мкг/дм³. Причины этих аномалий не вполне понятны, но, очевидно, что эта форма является значимой составляющей атмосферного потока фосфора и ее необходимо учитывать в балансовых оценках.

Формы азота. За период 2004 - 2006 гг. было отобрано и обработано свыше 140 проб атмосферных осадков на неорганические формы азота. Приоритетными формами неорганического азота, являются нитратный и аммонийный азот. В табл. 4 представлены диапазоны концентраций форм азота и для сравнения величины ПДК этих веществ в морской воде [10].

За 2004 год поток неорганических форм азота с атмосферными осадками составил 1240,6 мг на квадратный метр площади, за 2005 –

Таблица 5
Результаты корреляционного анализа

	C NO ₂ ⁻	C NO ₃ ⁻	C NH ₄ ⁺	pH
C NO ₂ ⁻	1			
C NO ₃ ⁻	0,37	1		
C NH ₄ ⁺	0,63	0,89	1	
pH	-0,06	0,13	0,05	1

1874,84 мг. Диапазоны концентраций определяемых веществ в 2005 году остались на уровне 2004 года, но возросло количество случаев, когда наблюдались одновременно высокие значения концентраций всех неорганических форм азота в одной пробе. По-видимому, это послужило причиной того, что поступление в г.

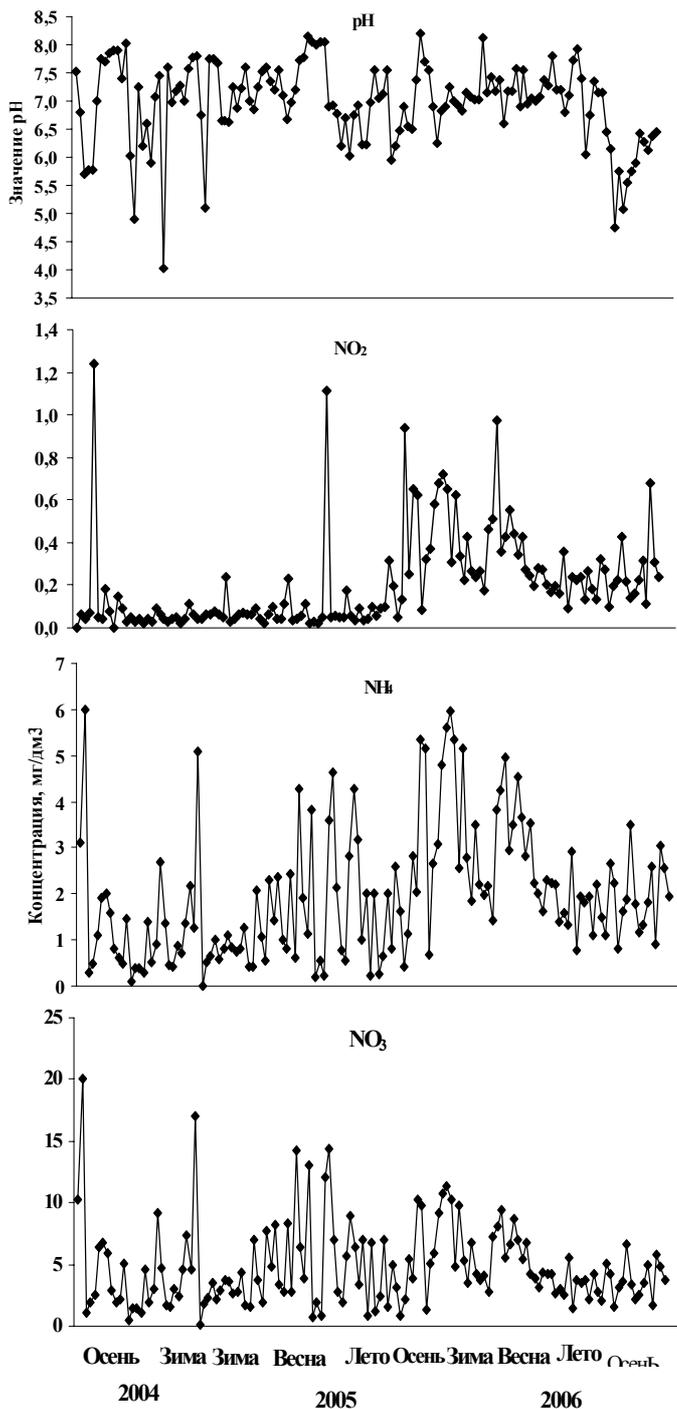


Рис. 9. Величины pH и концентрации различных форм азота в пробах атмосферных осадков, выпавших на территорию г. Севастополя

Севастополь неорганических форм азота из атмосферы возросло примерно в 1,5 раза. В табл. 5 приведены результаты расчета коэффициентов корреляции между концентрациями нитрит-иона, нитрат-иона, иона аммония и величиной pH.

В сезонном ходе проявляется увеличение в атмосферных осадках концентрации неорганического азота в зимне-весенний период. На рис. 9 представлен график сезонной изменчивости концентрации неорганических форм азота и величины pH в осадках.

Увеличение содержания азота в пробах атмосферных осадков в холодный период года может являться следствием действия антропогенных источников азота (например, сжигания топлива).

СПАВ. Фактическим материалом для этого анализа являлись результаты наблюдений за атмосферными выпадениями, произошедшими с декабря 2005 по 2006 гг. Пробы атмосферных аэрозолей собирались на водную поверхность в течение каждого

месяца в пробоотборник, расположенный на метеорологической площадке МГ «Севастополь» (Павловский мыс) и анализировались на

содержание СПАВ экстракционно-фотометрическим методом. Всего было отобрано и исследовано 13 проб растворенной формы и 4 пробы дождя за декабрь 2006 года. Результаты натуральных наблюдений представлены в табл. 6 и 7.

Таблица 6

Содержание СПАВ в пробах осадков

Период отбора проб	2005	2006											
	ХІІ	І	ІІ	ІІІ	ІV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
C, мкг/дм ³	858	56	54	361	60	126	324	1246	418	41	90	19	221

Концентрация СПАВ в 7 пробах из 13 превысила ПДК для поверхностных вод (100 мкг/дм³) в несколько раз. Максимальная концентрация СПАВ наблюдалась в июле 2006 г. и составила 1250 мкг/дм³, что в 12 раз было выше ПДК. Минимальная концентрация СПАВ

Таблица 7

Содержание СПАВ в пробах атмосферных осадков

Дата отбора проб	Декабрь, 2006 год			
	14	20	23	25
C, мкг/дм ³	26	13	98	94

отмечалась в ноябре и составила 19 мкг/дм³ (табл. 6). Сезонный ход концентраций СПАВ характеризовался максимумом в летний сезон и минимумом – осенью.

Кроме того, как видно из табл. 7, и дождевые воды содержали СПАВ. 23 и 25 декабря 2006 года величины исследуемого ингредиента были близки к ПДК.

Таким образом, поверхностная вода и территория суши в районе Севастополя загрязнялись из атмосферы и дождевыми водами, и аэрозолями, содержащими СПАВ. В исследуемый период, в основном, высокие концентрации загрязняющего вещества, как в аэрозолях, так и в дождевой воде, постоянно наблюдались при преобладающем направлении восточного ветра.

ХОП. В декабре 2004 г. и с января по декабрь 2005 г. проводилось определение в атмосферных осадках следующих органических микрокомпонентов: α -, γ -гексахлорциклогексан (α -, γ -ГХЦГ); гексахлорбензол (ГХБ); гептахлор (ГПХ); кельтан; ДДТ и его метаболиты (ДДЭ и ДДД); полихлорбифенилы (ПХБ). Всего отобрано 13 проб, выполнено 107 анализов.

Результаты исследований (рис. 10) свидетельствуют о том, что все отобранные пробы содержали органические микрокомпоненты.

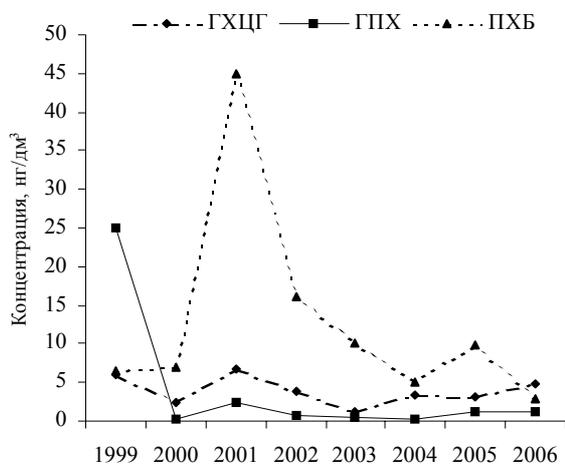


Рис. 10. Содержание ХОП в пробах атмосферных осадков, выпавших на территорию г. Севастополя

Характер изменчивости состава осадков определялся синоптической ситуацией на момент их выпадения, а количественная характеристика органических микроэлементов зависит от интенсивности их выпадения. В период наблюдений во всех отобранных пробах были обнаружены α - и γ -ГХЦГ. Концентрации их изменялись от 0,6 до 10,3 нг/дм³ (февраль). Среднегодовая концентрация для α -ГХЦГ и γ -ГХЦГ составила 1,9 и 3,0 нг/дм³ соответственно. Анализ

внутригодового распределения γ -ГХЦГ показал, что от зимы к лету содержание этого токсиканта увеличилось, а к осени наблюдается его снижение. Концентрация гексахлорбензола изменялась от «не обнаружено» до 9,6 нг/дм³ (февраль). Средняя за год величина составила 1,5 нг/дм³. В атмосферных осадках единичные значения ГПХ изменялись в пределах 1,1 – 6,9 (февраль) нг/дм³. Кельтан не был обнаружен только в марте, а в остальное время года содержание его изменялось от 1,2 до 11,9 (апрель) нг/дм³. Средняя за год концентрация его составила 3,6 нг/дм³. Единичные значения ДДТ были обнаружены в феврале, ноябре и декабре, концентрации их достигали 50 – 81 нг/дм³. С сентября по декабрь были обнаружены ДДЭ, максимальное значение их составило 8,3 нг/дм³, единичные концентрации ДДД были ниже предела определения (3,0 нг/дм³). В пробах дождя были зафиксированы единичные случаи обнаружения ПХБ, концентрации их составили 8,7 – 45 (апрель) нг/дм³. По сравнению с сопоставимым периодом 2004 г., уровень загрязнения осадков γ -ГХЦГ в 2005 г. снизился на 0,2 нг/дм³, ГХБ – на 0,4 нг/дм³, кельтана – на 5,6 нг/дм³, содержание остальных пестицидов существенно не изменилось.

Анализ внутригодовой изменчивости, γ -ГХЦГ показал, что от зимы к лету наблюдается увеличение его концентрации, а к осени -

уменьшение, что согласуется со среднемноголетними сезонными величинами, представленными в табл. 8.

Таблица 8

Средние и максимальные концентрации хлорорганических пестицидов и полихлорбифенилов выпавших в сезоны 1999-2006 гг.*

Период наблюдений	Кол-во проб	α -ГХЦГ, нг/дм ³	γ -ГХЦГ, нг/дм ³	ГХБ, нг/дм ³	ГПХ, нг/дм ³	Σ ДДТ, нг/дм ³	Σ ПХБ, нг/дм ³
Зима, II, III	7	3,4 (11)	4,6 (12)	3,0 (9,6)	7,4 (25)	4,9 (50)	20 (87)
Весна, IV, V	4	4,0 (6,7)	6,2 (13)	0,6 (2,4)	4,7 (19)	3,5 (50)	58 (180)
Лето VII, VIII	11	4,9 (6,7)	4,0 (8,3)	1,5 (8,6)	2,6 (22)	0	29 (170)
Осень X, XI	9	3,3 (14)	3,1 (15)	0,6 (2,4)	1,2 (25)	4,9 (81)	8,0 (22)
За период	31	3,9	4,5	1,4	4,0	2,6	29
Частота обнаружения %		100	100	41	49	13	59

* В скобках приведена максимальная концентрация веществ.

Данные табл. 8 свидетельствуют о постоянном поступлении хлорорганических пестицидов и полихлорбифенилов с атмосферными осадками в район мониторинга. Результаты исследований показывают, что приоритетными органическими микрокомпонентами, поступающими с осадками, являются соединения ГХЦГ, ГХБ, ГПХ и ПХБ.

Анализ синоптической ситуации в период отбора проб выявил два преобладающих направления переноса воздушных масс для случаев выпадения дождя: восточное (22 %) и северо-восточное (39 %). Наиболее высокие концентрации органических микрокомпонентов, зафиксированные в пробах осадков, связаны с южным и северо-восточным переносом. Приток органических микроэлементов с атмосферными осадками составлял 24-39 мкг/м².

В августе, октябре 1996 г. и в сентябре 2001 г. были проанализированы 6 проб атмосферных осадков на содержание в них хлорфенолов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что во всех исследованных пробах присутствовали 2,4-дихлорфенолы и 2,4,6-трихлорфенолы. Концентрации хлорфенолов в пробах изменялись для

2,4-дихлорфенола от 276 до 526 нг/дм³ и 2,4,6 - трихлорфенола от 180 до 344 нг/дм³.

Выводы

Результаты многолетнего мониторинга загрязнения атмосферных осадков г. Севастополя позволяют сделать ряд важных практических выводов:

1. Пробы атмосферных осадков содержали соли тяжелых металлов и фенолов на уровнях, превышающих пределы обнаружения этих веществ атомно-абсорбционным и газохроматографическим методом. Вместе с тем полученные значения в большинстве случаев не превышают ПДК для вод рыбохозяйственных водоемов, которую представляется уместным использовать в данном случае. Исключение составляют только ионы меди, содержание которых практически во всех случаях было выше ПДК, но большинство значений ниже величины кларка элемента в природных водах.

2. Поток микроэлементов на поверхность г. Севастополя с атмосферными осадками и аэрозолями, очевидно, является важной составляющей их поступления в объекты биосферы региона, доказательством чего может служить близость отношений концентраций отдельных элементов к их геохимическому кларку.

3. Близость оценок, полученных с использованием различных методов отбора проб и анализа (ААС и ЭНАА), свидетельствует об их надежности и перспективности использования в балансовых оценках потоков загрязняющих веществ.

4. Мониторинг микроэлементного состава атмосферных аэрозолей показал его крайнюю неоднородность. Содержание в аэрозоле биологического материала (предположительно спор некоторых лишайников, придающих аэрозолям характерный кирпично-красный цвет), наблюдающееся в летние месяцы, приводит к изменению физико-химической формы поступления микроэлементов и создает благоприятные условия для их накопления и проявления кумулятивного воздействия на биоценоз.

5. Сравнение современных данных с данными 20-ти летней давности также показывает существенное изменение микроэлементной формулы аэрозолей: современные пробы характеризуются более низким

содержанием таких элементов, как Cd, Hg, Fe, Co, Rb, Ag, Cs, Sc, Ce, Tb, Se и более высоким содержанием Zn, Sb, Cr.

6. Учитывая крайне высокую опасность рассмотренных явлений для человека, проводимый мониторинг необходимо продолжить и расширить с привлечением для его финансирования средств государственного или местного бюджетов.

* *

На підставі даних багаторічного моніторингу хімічного складу атмосферних опадів по більш як 40 показниках представлено характеристики надходження забруднюючих речовин на поверхню м. Севастополя і прилеглої морської акваторії.

* *

1. Дегтярева Л.И., Липченко А.Е., Салтыкова Л.В., Рябинин А.И. Содержание тяжелых металлов в атмосферных осадках над Севастополем в 1997-1999 годах // Доповіді НАН України. – 2001, № 1. - С. 127-131.
2. Рябинин А.И., Салтыкова Л.В., Клименко Н.П., Нестерова И.П., Мальченко Ю.А., Жук Л.И. Микроэлементный состав атмосферных осадков в районе Севастополя // Тр. УкрНИГМИ. – 2000. – Вып. 248. - С. 172-181.
3. Рябинин А.И., Губанов В.И., Салтыкова Л.В., Зац В.И. Химический состав атмосферных осадков в районе Севастополя в 1993 году // Комплексные экологические исследования Черного моря. – Севастополь: МГИ НАН Украины. – 1995. - С. 96-103.
4. Репетин Л.Н., Войцехович О.В., Рябинин А.И., Ильин Ю.П., Долотов В.В., Липченко А.Е. Организация и результаты экспериментального мониторинга атмосферных осадков и биогенных веществ, выпадающих на поверхность Черного моря (Проект BSERP/GEF) // Екологічні проблеми Чорного моря: Зб. матеріалів до 6-го Міжнародного Симпозіуму, 11-12 листопада 2004 р., Одеса. – Одеса: ОЦНТЕІ, 2004. - С. 363-367.
5. Липченко А.Е., Жидкова Л.Б., Рябинин А.И., Шакалова Е.С. Мониторинг атмосферных осадков по водородному показателю (рН) в г. Севастополе в 2000-2003 гг. // Экологическая безопасность прибрежных и шельфовых зон и комплексное исследование ресурсов шельфа. – Севастополь: МГИ НАНУ. – 2003. – Вып. 8. - С. 69-73.
6. Рябинин А.И., Салтыкова Л.В., Короткова Т.В. Вопросы мониторинга микроэлементов в прибрежных водах Черного моря // Мониторинг фонового загрязнения природных сред. – Л.: Гидрометиздат. – 1984. – Вып. 2. – С. 177-185.

7. Сауков А.А. Геохимия. – М.: Гос. изд-во геологич. лит-ры, 1950. – 235 с.
8. Кист А.А. Феноменология биогеохимии и бионеорганической химии. – Ташкент: Фан, 1987 – 236 с.
9. Мединец В.И., Колосов А.А. Исследование содержания техногенных металлов в аэрозоле над Черным морем // Исследование экосистемы Черного моря. – Одесса: ИРЭН-ПОЛИГРАФ, 1994. – С. 47-53.
10. Обобщенный перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. – М.: Минрыбхоз СССР – Главрыбвод, 1990. – 46 с.

*Морское отделение Украинского научно-исследовательского
гидрометеорологического института, Севастополь*