

А.В.Чайкина*, А.В.Холопцев**

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

***Севастопольский Национальный технический Университет, г.Севастополь*

**ОСОБЕННОСТИ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА
АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ ЛЕТНЕГО ПЕРИОДА 2004 г.
В РАЙОНЕ ПОС.КАЦИВЕЛИ (ЮЖНЫЙ БЕРЕГ КРЫМА)**

Одной из важных составляющих бюджета биогенных элементов в море является их поступление из атмосферы. Выпадение загрязняющих веществ, в том числе и соединений азота, из атмосферы осуществляется двумя путями – с атмосферными осадками и при поглощении вещества из атмосферы подстилающей поверхностью.

Недостаточная изученность ряда факторов, влияющих на изменение содержания биогенных элементов в атмосферных выпадениях, до настоящего момента позволяла только качественно оценить вклад различных составляющих. В данной статье сделана попытка количественного описания изменения концентраций биогенных элементов в атмосферных осадках с учетом интенсивности выпадения последних, а также концентрации этих веществ в облаках и атмосфере.

Согласно общим представлениям [1], содержание микроэлементов в атмосферных осадках зависит от концентрации микроэлементов в облаках, и подстилающей атмосфере, а также от интенсивности атмосферных осадков.

Процесс загрязнения микроэлементами атмосферных осадков – это разновидность процесса диффузии. Ему присущи те же общие закономерности, что и прочим диффузионным процессам [2]. Содержание микроэлементов в атмосферных выпадениях определяется концентрациями рассматриваемых микроэлементов в облаках и окружающей атмосфере, интенсивностью выпадения осадков, площадью границы раздела вода – воздух.

В то время как на качественном уровне особенности влияния перечисленных факторов на изменения концентраций микроэлементов в атмосферных осадках известны, количественные соотношения в настоящее время не установлены, и сравнительный анализ значимости отдельных факторов не проводился.

Целью данной работы является попытка количественного описания наблюдаемых изменений концентраций микроэлементов в атмосферных осадках, с учетом таких факторов как интенсивность осадков и предполагаемая концентрация загрязняющих веществ в облаках и слое атмосферного аэрозоля.

Исследование значимости влияния указанных параметров на поток загрязняющих веществ, поступающий на земную поверхность в составе атмосферных осадков, проводилось на примере соединений азота NO_2^- , NO_3^- и NH_4^+ , поскольку присутствие в атмосферных выпадениях перечисленных элементов показывает не только степень закисленности осадков, но и уровень антропогенного загрязнения атмосферы.

Временные ряды значений интенсивности и гидрохимического состава

атмосферных осадков были сформированы из результатов измерений, проведенных на метеостанции, расположенной в пос.Кацивели.

Отбор проб атмосферных осадков и их химический анализ на содержание соединений азота проводились согласно РД 52.04.186-89 [3], что обеспечивало величину относительной погрешности определения концентрации рассматриваемых веществ в осадках $\pm 10\%$.

Метод определения нитрат-иона основан на восстановлении нитратов до нитритов с помощью омедненного кадмия и их фотометрическом определении по реакции с реактивом Грисса. Метод определения нитрит-иона основан на диазотировании нитритов сульфаниловой кислотой при последующем взаимодействии образовавшегося диазосоединения с α -нафтиламином, вызывающим появление красной азокраски. Метод определения ионов аммония основан на взаимодействии аммонийных солей и аммиака со щелочным раствором ртутноидистоводородного калия (реактивом Несслера).

Анализируемые ряды наблюдений содержат по 20 значений, что позволяет рассчитать значение 95 % порога достоверной корреляции по критерию Стьюдента: $\Gamma(95\%) = 0,44$.

Расчет коэффициента корреляции проводился с помощью стандартной программы КОРРЕЛ (exl). Полученные при этом результаты приведены в табл.

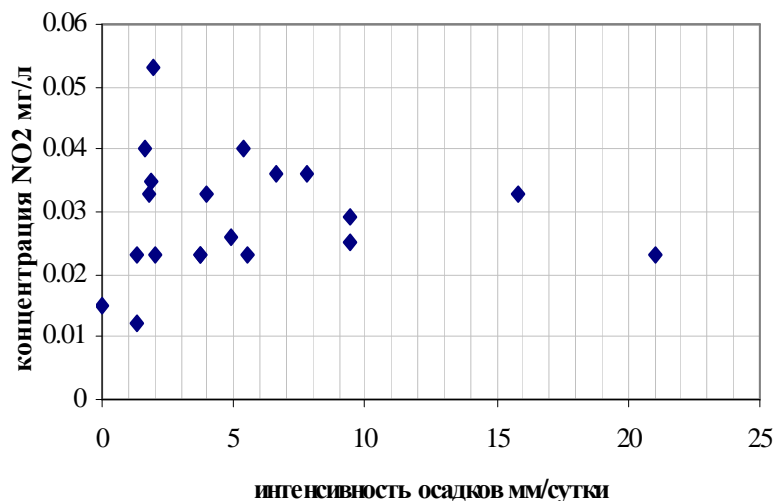
Как видно из таблицы, величины коэффициентов корреляции между временными рядами концентраций рассматриваемых веществ в атмосферных осадках, выпадающих в пос.Кацивели в летнее время, и интенсивностью осадков не превышают порога достоверной корреляции. Это позволяет сделать вывод о том, что интенсивность выпадения не является определяющим фактором в изменении концентрации соединений азота в осадках.

На рис. приведена зависимость концентрации NO_2^- в атмосферных осадках, выпадающих в летнее время в пос.Кацивели, от их интенсивности.

В то же время из таблицы видно, что хорошо коррелируют между собой нитратный и нитритный, а также нитритный и аммонийный азот. Хорошую корреляцию нитратного и нитритного азота можно объяснить сходными источниками поступления их в атмосферу, а также тем, что они являются элементами взаимного превращения. Вместе с тем различие источников поступления аммонийного и нитратного азота в атмосферу, по-видимому, объясняет снижение корреляционной связи между указанными элементами.

Т а б л и ц а . Результаты корреляционного анализа временных рядов интенсивностей атмосферных осадков и концентраций в них NO_2^- , NO_3^- и NH_4^+ .

	сумма осадков, мм	концентрация NO_2^- , мг/л	концентрация NO_3^- , мг/л	концентрация NH_4^+ , мг/л
сумма осадков, мм	1	0,0024	0,2200	- 0,0552
концентрация NO_2^- , мг/л		1	0,5917	0,4639
концентрация NO_3^- , мг/л			1	0,3804
концентрация NH_4^+ , мг/л				1



Р и с . Зависимость концентрации NO_2^- в атмосферных осадках, выпадающих в летнее время (май – сентябрь 2004 г.) в пос.Кацивели, от их интенсивности.

Для более достоверного понимания взаимодействия форм азота, происходящего в трехкомпонентной системе: облачный покров – атмосферный аэрозоль – земная поверхность, необходимо владеть информацией о концентрации их в каждом звене. Отсутствие в настоящее время комплексных исследований содержания азотных соединений в системе обуславливает необходимость математического описания зависимости концентрации этих элементов в атмосферных осадках от их концентрации в облаках и подстилающей атмосфере, а также от интенсивности выпадения.

При выпадении жидких или твердых осадков происходит абсорбция [4] загрязняющих веществ, содержащихся в атмосфере. При этом составляющая потока загрязняющих веществ, поступающих на земную поверхность с атмосферными осадками, обусловленная процессом абсорбции, пропорциональна концентрации загрязняющих веществ в слое атмосферного аэрозоля.

Изменение концентрации примеси в слое подстилающей атмосферы происходит за счет двух процессов. Первый – загрязнение атмосферы рассматриваемой примесью, поступающей из внешних (природных или техногенных) источников. Второй – очищение аэрозоля в результате абсорбции атмосферными осадками загрязняющих веществ. При этом уменьшение концентрации примеси в слое аэрозоля пропорционально интенсивности атмосферных осадков и значению концентрации примеси в этом слое.

Изменение концентрации загрязняющих веществ в слое атмосферы, вызванное прохождением сквозь него атмосферных осадков, определяется уравнением:

$$dB(t) = [-\kappa B(t)C(t) + G(t)]dt \quad (1)$$

где dB – концентрация примеси в слое аэрозоля; $G(t)$ – приток загрязняющих веществ в слой аэрозоля; $C(t)$ – интенсивность выпадения осадков; κ –

коэффициент пропорциональности, имеющий размерность, противоположную размерности интенсивности осадков.

Решение уравнения (1) имеет вид:

$$B_1(t) = B(0)\exp\left\{-\kappa \int_0^t C(t)dt\right\} \left[1 + \int_0^t G(t)dt\right]. \quad (2)$$

Если предположить, что в течение ограниченного интервала наблюдения интенсивность осадков C и поток загрязняющих веществ в подстилающую атмосферу G не зависят от времени, то (2) приводится к виду:

$$B_1(t) = B(0)\exp\{-\kappa Ct\} [1 + Gt]. \quad (3)$$

Из (3) можно сделать вывод, что при отсутствии притока примеси в подстилающую атмосферу ($G = 0$) концентрация примеси в слое атмосферы убывает по экспоненциальному закону:

$$B_1(t) = B(0)\exp\{-\kappa Ct\},$$

а при отсутствии осадков ($C = 0$) и при неизменном притоке примеси в слой подстилающей атмосферы концентрация примеси увеличивается пропорционально времени:

$$B_1(t) = B(0) [1 + Gt].$$

Связь концентрации загрязняющих веществ в облаке с притоком примеси в облако и интенсивностью выпадения осадков описывается уравнением:

$$B_2(t) = B_2(0) \exp\left\{\kappa \int_0^t C(t)dt\right\} \left[1 + \int_0^t R(t)dt\right], \quad (4)$$

где $B_2(t)$ – концентрация загрязняющих веществ в облаке; $R(t)$ – приток загрязняющих веществ в облако.

Таким образом, поток примеси, поступающей на земную поверхность в составе атмосферных осадков $\Pi(t)$, может быть определен из соотношений (2) и (4). При неизменности входящих в них параметров он определяется формулой:

$$\Pi(t) = C \exp\{-\kappa Ct\} [B(0)(1 + Gt) + B_2(0)(1 + Rt)]. \quad (5)$$

Поток примеси непосредственно связан с ее концентрацией. Концентрация примеси $X(t)$ равна отношению потока к объему осадков. Следовательно,

$$X(t) = \exp\{-\kappa Ct\} [B(0)(1 + Gt) + B_2(0)(1 + Rt)]. \quad (6)$$

Интенсивность атмосферных осадков C и приносимых ими примесей Π могут быть непосредственно измерены с помощью стандартных методик, в то время как информация о параметрах, заключенных в квадратную скобку (приток загрязняющих веществ в слой аэрозоля G , концентрация загрязняющих веществ в облаке B_2 , приток загрязняющих веществ в облако R), как правило отсутствует.

Как видно из уравнения (6), концентрация примеси в атмосферных осадках пропорциональна параметрам загрязнения аэрозоля и облаков, а также обратно пропорциональна экспоненте интенсивности атмосферных осадков.

Проведенный анализ экспериментальных данных об изменениях концентраций соединений NO_2^- , NO_3^- и NH_4^+ в атмосферных осадках различной интенсивности в п. Кацивели в летний период показал, что влияние интенсивности осадков как фактора изменчивости содержания в них азотных соединений невелико (достоверная корреляция отсутствует). В то же время достоверно коррелированы изменения NO_2^- и NO_3^- , а также NO_2^- и NH_4^+ .

К числу наиболее значимых факторов изменения концентраций форм азота относятся:

- начальные концентрации рассматриваемых примесей в облаках, из которых выпадают осадки $B_2(0)$, и атмосфере $B(0)$;
- поток загрязняющих веществ в облака $R(t)$ и аэрозоль $G(t)$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Исидоров В.А.* Химическая экология.– М.: Наука, 2002.– 352 с.
2. *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) // Матер. до 6-го Міжнар. Симпозіуму «Екологічні проблеми Чорного моря». 11-12 листопада, 2004 р.– Под ред. Г.Г.Мінічевої, Б.М.Каца.– Одеса: ОЦНТЕІ, 2004.– С.363-367.
3. *РД 52.04.186-89* Руководство по контролю загрязнения атмосферы.– М., 1991.– 46 с.
4. *Хргиан А.Х.* Физика атмосферы.– М.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1953.– 456 с.

Материал поступил в редакцию 12.12.2004 г.
После доработки 23.03.2005 г.