УДК 551.557.550.424

СЕЗОННЫЕ И МЕЖГОДОВЫЕ ФЛУКТУАЦИИ СОДЕРЖАНИЯ АНИОННЫХ ДЕТЕРГЕНТОВ И БИОРАЗНООБРАЗИЯ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ В АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКАХ НА ПОБЕРЕЖЬЕ СЕВАСТОПОЛЬСКИХ БУХТ (КРЫМ, ЧЕРНОЕ МОРЕ)

Л.Л. Смирнова, Е.В. Катунина*

Институт природно-технических систем
г. Севастополь, ул. Ленина, 28
E-mail: inik48@inbox.ru
* Севастопольское отделение
Государственного океанографического
института им. Н.Н. Зубова
г. Севастополь, ул. Советская, 61
E-mail: Katun_elena@mail.ru

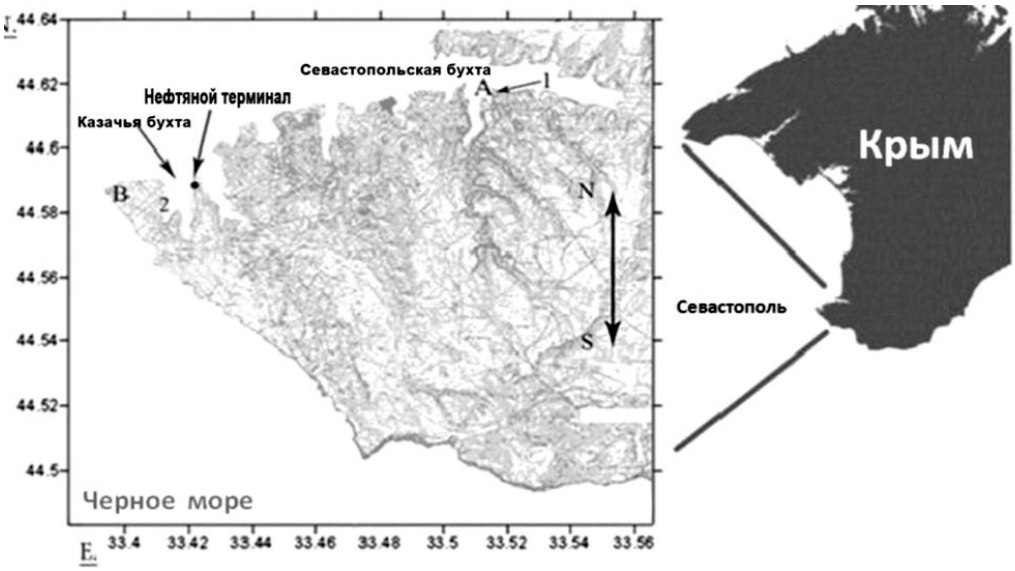
Показана зависимость содержания анионных детергентов в дождевых выпадениях от природных факторов – направления ветра и количества выпадающих осадков. В дождевой воде доминируют микроводоросли семейств Clorophyta и Cyanophyta. Они толерантны к анионным детергентам и изменяют величину pH дождевой воды.

Введение. Химический состав атмосферных осадков (дождевая вода, снег) зависит от качественного и количественного состава загрязнений, присутствующих в атмосфере регионов, где происходит не только образование облачных систем, но и выпадение осадков [1]. В настоящее время детергенты (синтетические поверхностно – активные вещества) являются одним из основных классов органических соединений, загрязняющих окружающую среду. К наиболее распространенным соединениям относятся анионные детергенты, содержащие соли сульфоэфиров органических спиртов и соли органических сульфокислот. Отмечено, что концентрация анионных детергентов, поступающих с атмосферными осадками на подстилающую поверхность, характеризуется значительной вариабельностью [2, 3]. Изучением возможных источников и путей их поступления в атмосферу и в дождевые выпадения занимаются как отечественные [2, 4, 5], так и зарубежные исследователи [6, 7]. Возросший интерес к этому соединению связывают с тем, что детергенты способствуют растворению в дождевой воде ряда химических соединений, присутствующих в атмосфере, что приводят к изменению ее физико-химических свойств [8, 9]. Они влияют на альбедо и водность облаков [10], формирование облачности и обилие осадков [8].

В районе Севастополя и южного побережья Крыма в составе морских и терригенных аэрозолей содержатся биогенные элементы [11], встречаются зеленые микроводоросли и цианобактерии [12]. Дождевые выпадения выносят из приземных слоев атмосферы на подстилающую поверхность не только анионные детергенты, но и жизнеспособные клетки микроводорослей, мигрирующих в составе аэрозолей. Попадая в морскую среду, детергенты концентрируются в поверхностном микрослое, накапливаются гидробионтами и, совместно с микроводорослями – вселенцами, могут изменять медико-экологическое состояния прибрежных морских вод [5, 13, 14].

В предлагаемой работе представлены результаты изучения влияния некоторых природных и антропогенных факторов на содержание анионных детергентов и разнообразие микроводорослей в дождевых выпадениях на побережье бухт Севастополя.

Материалы и методы. Для определения физико-химического и биотического состава дождевых выпадений на побережье г. Севастополя были выбраны две бухты – Севастопольская и Казачья. Расположение бухт позволяет оценить влияние как континентальных, так и морских источников поступления детергентов и микроводорослей на побережье исследуемого региона. На рис. 1 показано побережье севастопольских бухт, районы отбора проб дождевых выпадений и наблюдения за метеорологическими параметрами атмосферы.



Р и с. 1. Районы отбора проб дождевой воды: 1 − побережье б. Севастопольской; 2 – побережье б. Казачьей. Расположение гидрометеорологических станций (А, В) и нефтяного терминала "Югторсан"

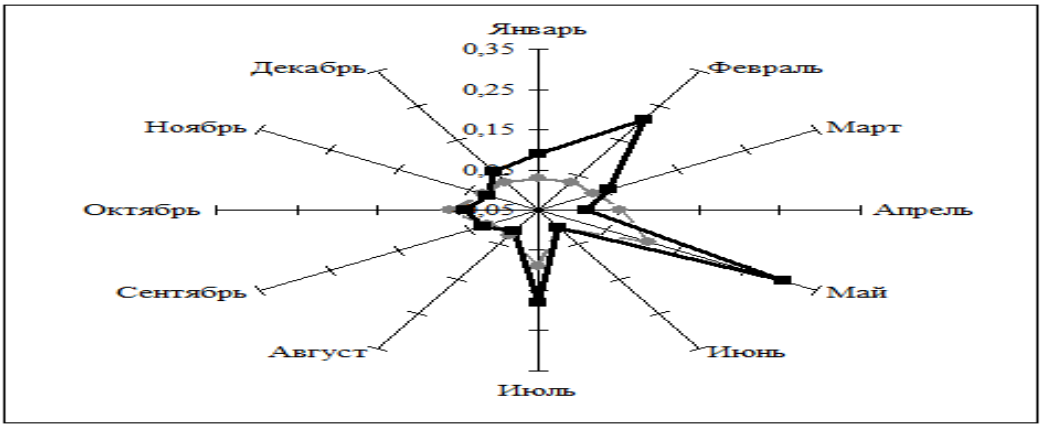
Атмосферные осадки собирали в стеклянные пробоотборники, которые устанавливались только на период выпадения осадков. В отобранных пробах дождевой воды определяли содержание анионных детергентов экстракционно-фотометрическим методом [15], величину pH электрометрическим методом.

Определение доминирующих групп микроводорослей проводили методом микроскопирования с использованием светового микроскопа после инкубации исследуемых проб в стерильных пробирках при солнечном освещении и температуре, соответствующей сезону. Определение семейства и рода микроводорослей проводили по современным определителям с использованием электронных ресурсов. При изучении разнообразия микроальгофлоры в дождевых выпадениях применяли технику микрофотографии.

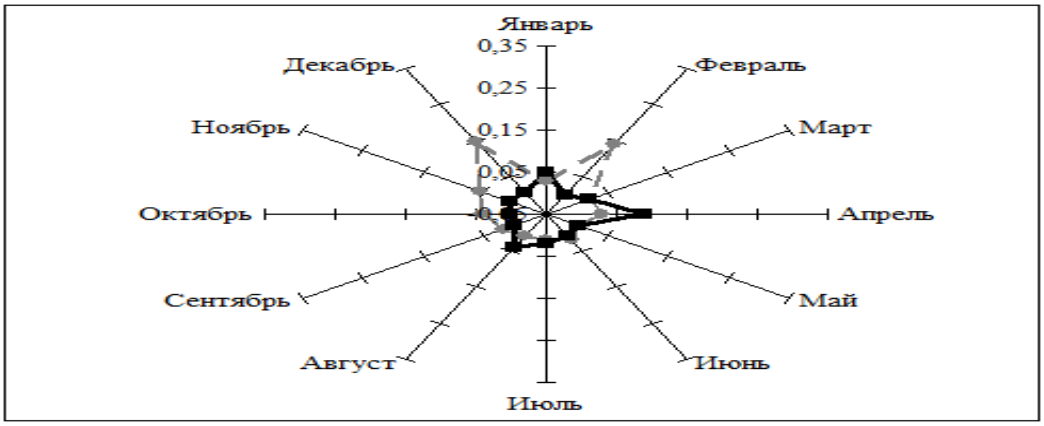
Значения основных метеорологических параметров атмосферы: направление и скорость ветра, температура и относительная влажность воздуха в период выпадения осадков, количество выпавших осадков (использовался пробоотборник Третьякова), получены из базы данных гидрометеостанций, расположенных в районах отбора проб.

Полученные результаты. Анионные детергенты присутствуют в дождевой воде как при кратковременных, грозовых, так и затяжных дождях. Ранее проведенные исследования показали, что на севастопольское побережье значительные количества детергентов приносятся ветрами северо-западного и северо-восточного направлений [5]. Однако их содержание различается по сезонам. На рис. 2 приведена динамика среднемесячных концентраций детергентов в дождевых выпадениях на побережье двух севастопольских бухт за трехлетний период.

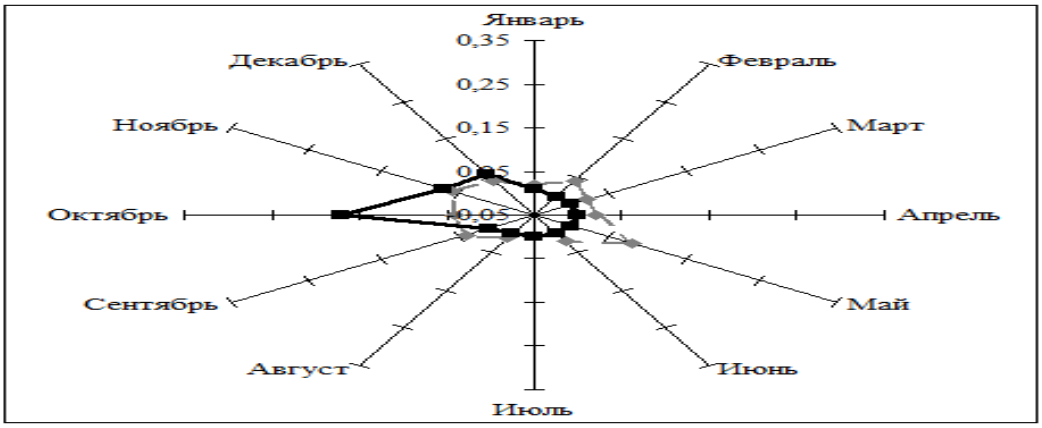
Фоновая концентрация анионных детергентов в дождевой воде не превышала 0,01 – 0,03 мг/л, максимальные значения наблюдались в холодный период года (октябрь, декабрь, февраль) и теплый период (апрель, май, июль) как на побережье б. Севастопольская, так и б. Казачья. В 2012 г., при преобладании ветров северо-восточного направления, их концентрация в дождевой воде на побережье б. Казачья достигала максимальных значений и была в 2–5 раз выше, чем на побережье б. Севастопольская. Выявленная закономерность связана с локальным источником загрязнения атмосферы детергентами – нефтяным терминалом "Югторсан". Он расположен



2012 год



2013 год

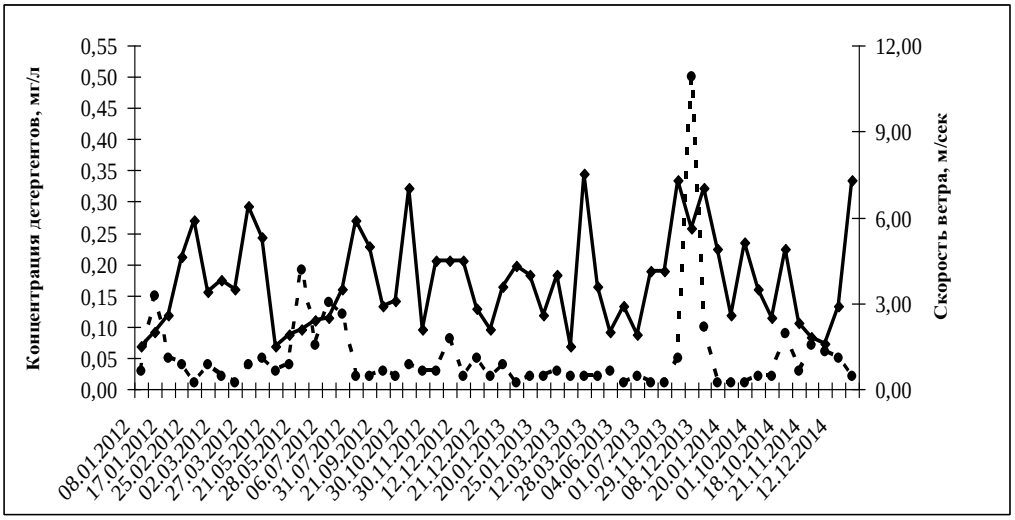


2014 год

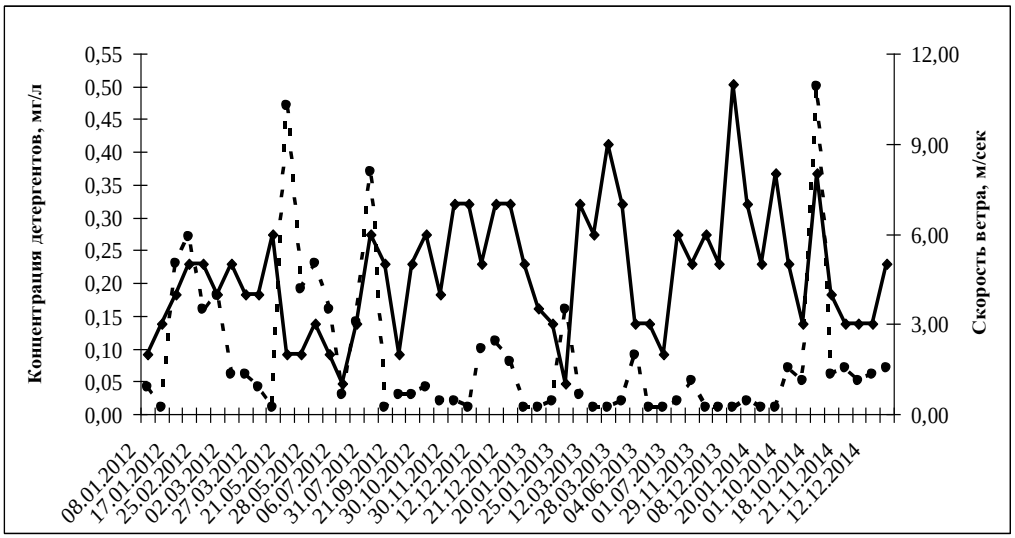
Р и с. 2. Годовая динамика среднемесячных концентраций анионных детергентов в дождевой воде: темная линия – побережье б. Казачьей; светлая линия – побережье б. Севастопольской

на побережье б. Казачьей (мыс Мангана-ри), что показано на рис. 1. При аварийных разливах нефти, для очистки поверхности моря или суши, на терминале используются поверхностно-активные вещества [16]. Они испаряются и концентрируются в приземных слоях атмосферы в районе терминала, затем вымываются дождевыми выпадениями.

Скорость ветра, который транспортирует сконцентрированные в атмосфере детергенты на значительные расстояния и сопровождает дождевые выпадения, является значимым природным фактором, влияющим на сезонную вариабельность содержания в дождевой воде. На рис. 3 приведены результаты трехлетних наблюдений за этим параметром.



А



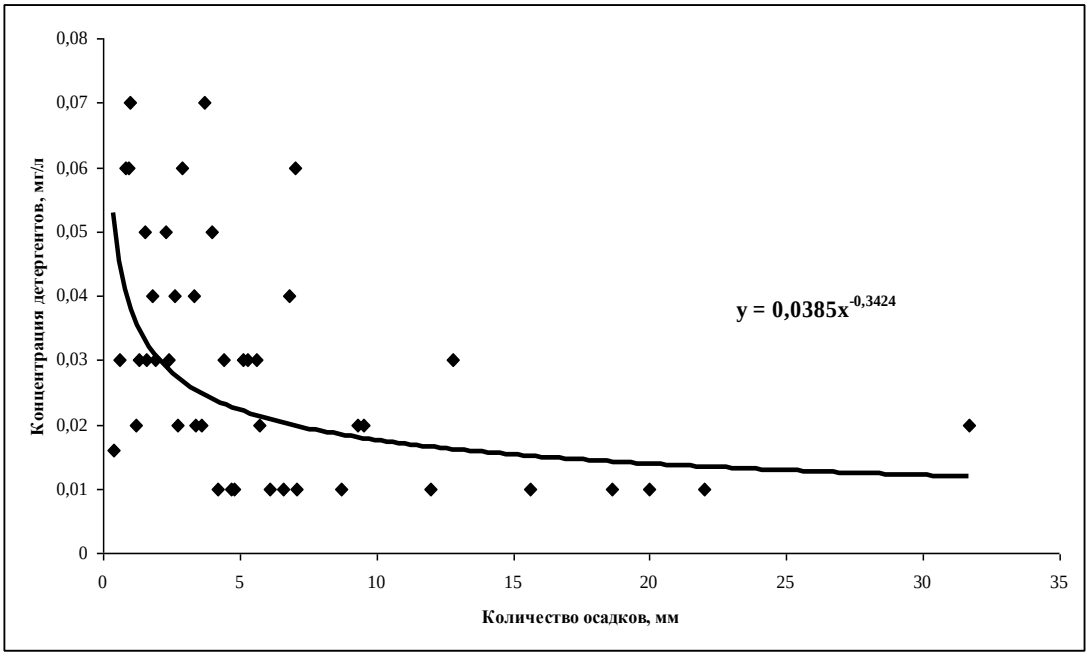
Б

Р и с. 3. Зависимость концентрации детергентов (пунктирная линия) от средней скорости ветра: А – побережье б. Севастопольской; Б – побережье б. Казачьей

В районе б. Казачьей, в период осенних и зимних штормов, скорость ветра была экстремальной от 9 до 12 м/с, что совпадало со значительным повышением концентрации анионных детергентов в дождевых выпадениях в холодный период года. В это же время на побережье Севастопольской бухты скорость ветра не превышала 9 м/с. Содержание детергентов в дождевой воде, в основном, было минимальным и только в декабре 2013 г. возрастало до 0,50 мг/л. (рис. 3, А). Как показано на рис. 2, за весь период наблюдений максимальные концентрации анионных детергентов в дождевой воде наблюдались в октябре, декабре, январе, феврале, мае и июле. Одним из факторов, влияющим на их появление, являлись штормовые ветра. Преобладали морские (северо-западный, западный, южный) и континентальный (северо-восточный) ветра, несущие атмосферные осадки на побережья как Севастопольской, так и Казачьей бухт.

При сравнении динамики среднемесячных концентраций детергентов в дождевой воде, приведенной на рис. 2, можно отметить ее значительные межгодовые различия. В 2013 и 2014 гг. в

районе б. Казачьей содержание анионных детергентов в дождевых выпадениях не превышало 0,015 – 0,045 мг/л и появления экстремальных концентраций (0,20 – 0,30 мг/л), как в феврале, мае, июле 2012 г. не отмечалось. Проведенные наблюдения показали, что, как правило, отмеченные межгодовые различия определялись не только направлением и скоростью ветра при дождях, но и количеством выпадающих осадков. На рис. 4 показана взаимосвязь между количеством выпадающих осадков и содержанием в них анионных детергентов.



Р и с. 4. Зависимость содержания детергентов в дождевой воде от количества выпавших осадков

Полученные результаты позволили отметить, что максимальное количество этого поллютанта приносили дождевые выпадения, объем которых не превышал 5 мм. При затяжных дождях и низкой скорости ветра, который не обеспечивал приток воздушных масс, обогащенных анионными детергентами, их содержание в дождевой воде было минимальным. Расчет коэффициентов корреляции между этими параметрами показал их отрицательную зависимость от слабой до умеренной (r = - 0,44 ÷ -0,51).

При сравнении количества осадков, выпадавших при каждом дожде в течение месяца, отмечена закономерность – весной и летом в севастопольском регионе часто проходят кратковременные дожди, при которых объем дождевой воды минимальный – от 0,1 до 1,0 мм. Поэтому апрельские, майские, июльские, августовские дожди вымывали из приземных слоев атмосферы максимальные концентрации анионных детергентов, что наблюдалось в течение всего периода исследований и отмечено на рис. 2.

Согласно данным о среднемесячных объемах дождевых выпадений, приведенным в табл. 1, самые обильные дожди и низкое содержание анионных детергентов в дождевой воде наблюдались в январе, марте, сентябре и октябре. Максимальное среднегодовое количество осадков выпало в 2013 г., что стало одной из причин уменьшения среднемесячного содержания детергентов в дождевых выпадениях на побережье б. Казачья. Следует отметить апрельский и августовский минимумы в количестве выпавших в том же году осадков и совпадающее с ними повышение содержания детергентов в дождевых выпадениях на побережье как Казачьей, так и Севастопольской бухт.

Таблица 1

Некоторые физико-химические характеристики дождевых выпадений на побережье б. Севастопольской (среднемесячные и среднегодовые значения)

Период наблюдений	Измеряемые параметры дождевой воды								
	2012 г.			2013 г.			2014 г.		
	Количество дней с осадками	pH	V, мм	Количество дней с осадками	pH	V, мм	Количество дней с осадками	pH	V, мм
Январь	18	6,35	53,3	12	6,77	52,1	12	6,56	46,2
Февраль	5	6,43	18,2	6	7,11	13,5	5	5,93	19,3
Март	10	5,99	38,9	13	7,19	64,3	7	6,77	12,4
Апрель	6	7,13	10,6	4	6,85	9,7	4	7,23	9,1
Май	10	6,86	21,1	–*	–	–	5	7,10	12,5
Июнь	–	–	–	9	6,65	47,6	9	6,91	63,2
Июль	5	6,96	19,9	3	6,75	14,8	–	–	–
Август	5	7,00	24,8	2	6,88	5,4	1	6,95	8,3
Сентябрь	2	7,41	3,1	12	6,32	68,9	3	7,26	53,5
Октябрь	4	6,92	13,2	7	6,41	50,2	5	6,94	22,4
Ноябрь	3	6,8	14,9	7	6,62	22,6	4	7,11	9,8
Декабрь	12	7,08	42,6	6	6,81	22,2	9	6,07	41,3
Среднее годовое	80	6,82	260,6	81	6,76	371,3	64	6,24	298,0

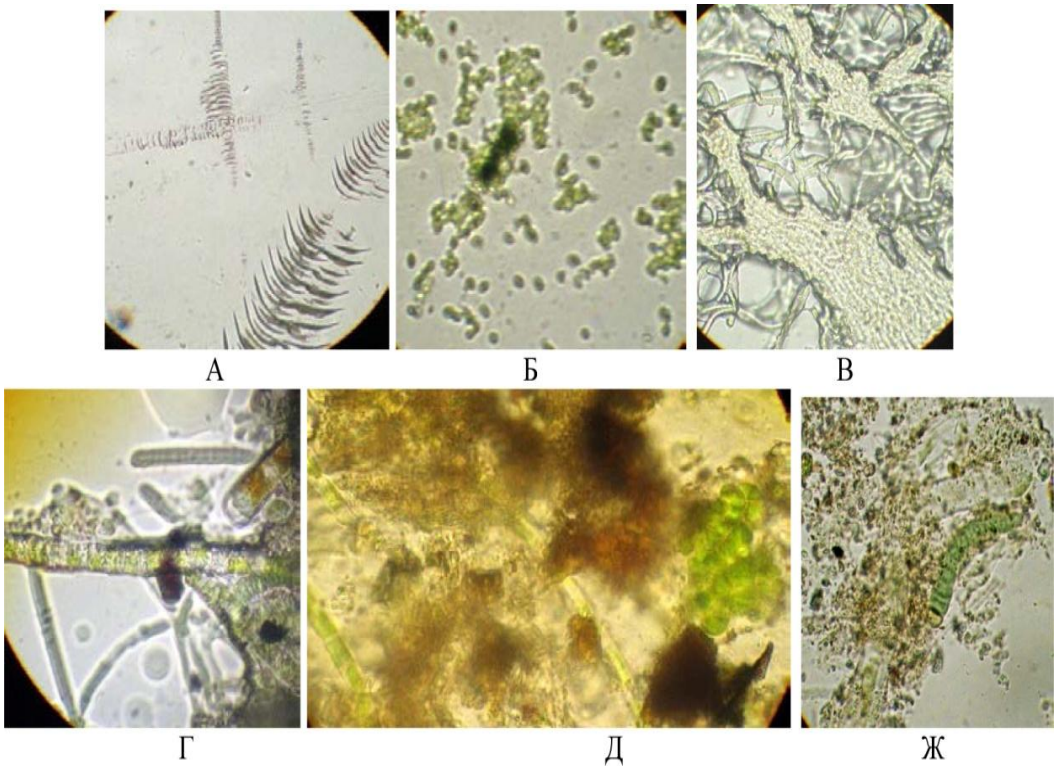
Примечание: * – отсутствие дождевых выпадений

Приведенные в табл. 1 результаты определения величины pH дождевой воды позволили отметить, что за весь период наблюдений среднемесячные значения водородного показателя изменялись в диапазоне нейтральных значений (6,8 – 7,2 ед. pH) и отличались от его среднего значения (5,6 ед. pH) в условно чистой дождевой воде [1]. В холодный период года (с октября по апрель) кислотность дождевых выпадений на побережье севастопольских бухт увеличивалась. Кислые дожди (pH менее 5,0) наблюдались 3 марта 2012 г., 4 сентября 2013 г., 28 февраля и 14 декабря 2014 г. Известно [1], что подкисление дождевых выпадений связывают с поступлением в атмосферу окислов серы и азота из антропогенных источников урбанизированных территорий. При сравнении среднегодовых значений величин pH, приведенных в табл. 1, можно отметить тенденцию повышения кислотности осадков, выпадающих на побережье бухт Севастополя.

Мониторинг дождевых выпадений по величине pH, показал [17, 18], что присутствие анионных детергентов в дождевой воде не оказывает значимого влияния на межсезонные и межгодовые флуктуации водородного показателя. Однако, изучение биотической составляющей в атмосферных осадках позволило отметить значительное влияние фототрофной микробиоты на водородный показатель дождевых выпадений как в теплый, так и в холодный периоды года. Если в дождевой воде развиваются ассоциации и популяции микроводорослей, они в процессе фотосинтеза изменяют ее водородный показатель (pH) в сторону подщелачивания.

Клетки и споры микроводорослей переносятся в атмосферу ветрами из естественных биотопов − поверхностных слоев почвы, моря, пресных водоемов и мигрируют в составе различных аэрозолей [11, 13]. При дождевых выпадениях относительная влажность приземных слоев атмосферы повышается до 52 − 94% в результате чего создаются благоприятные условия для жизнедеятельности фототрофной микробиоты.

На рис. 5 представлены ассоциации и популяции микроводорослей, толерантных к различным концентрациям анионных детергентов.



Р и с. 5. Фототрофная микробиота в дождевой воде, Х 600.
1 ряд: А – *Closterium sp.;* Б − *Synechococcus sp.;* В − *Nodularia sp.*
2 ряд: Г, Д, Ж − ассоциации диатомовых и зеленых микроводорослей с цианобактериями

В дождевой воде доминировали представители зеленых микроводорослей (Chlorophyta) − кокковидные клетки родов *Trebouxia, Coelastrum, Chlorella* и неразветвленные цепочки серповидных клеток сцеплянок рода *Closterium.* Цианобактерии (Cyanophyta) были представлены одноклеточными и нитчатыми формами. Результаты химических и микробиологических исследований показали, что микроводоросли развивались как при низких (0,01 мг/л.), так и при экстремально высоких (более 0,50 мг/л) концентрациях анионных детергентов в дождевой воде.

На побережье севастопольских бухт появление фототрофной микробиоты в дождевой воде отмечалось в теплый период года с марта по ноябрь. Микроводоросли чаще встречались в дождевых выпадениях, приносимых морскими ветрами южных, западных и юго-западных направлений. В январе и декабре 2012 г., в январе 2013 г., при аномально высокой температуре воздуха (выше 12°C), в дождевой воде встречались представители рода *Closterium.* На рис. 5, А показаны цепочки популяций делящихся клеток *Closterium* sp., объединенных защитным слизистым чехлом, присутствующие в пробах дождевых выпадений 20 января 3013 г.

4 июля 2012 г. при атмосферных осадках на побережье б. Казачья, в дождевой воде наблюдалось активное развитие популяции нитчатой цианобактерии *Nodularia sp.,* которая может вызывать цветение морской воды. Как видно на рис. 5, В, цианобактерии формировали плотную пленку дырчатой структуры с образованием круглых отверстий. При измерении величины pH дождевой воды отмечено, что жизнедеятельность *Nodularia sp.* сопровождалась значительным подщелачиванием среды обитания, в результате чего ее водородный показатель возрастал до 8,30 − 8,60 ед. pH.

Заключение. На побережье Севастопольской и Казачьей бухт проведено комплексное изучение некоторых абиотических и биотических характеристик дождевой воды и основных метеорологических параметров атмосферы при дождевых выпадениях. Было отмечено, что анионные детергенты присутствовали в дождевой воде кратковременных, грозовых и затяжных дождей. Природные факторы − направление ветра и количество выпадающих осадков − оказывали значительное влияние на сезонную и межгодовую вариабельность содержания анионных детергентов в дождевых выпадениях. Появление экстремальных концентраций детергентов в теплый период года зависело от направления ветра в момент выпадения дождя и объема выпавших осадков, а в холодный – от направления и скорости ветра, несущего загрязнения.

Максимальные концентрации анионных детергентов в дождевых выпадениях на побережье б. Казачьей отмечались при ветрах северо-восточного направления, и существенный вклад в повышение их концентрации вносил антропогенный фактор − нефтяной терминал "Югторсан". В районе терминала в приземные слои атмосферы постоянно поступают поверхностно-активные соединения, которые используются в технологических процессах, а так же при аварийных разливах нефти на поверхность моря и суши. При атмосферных осадках анионные детергенты, загрязняющие приземные слои атмосферы, растворяются в дождевой воде и вымываются на подстилающую поверхность.

Микробиологические исследования дождевой воды показали, что в атмосферных осадках, приносимых морскими ветрами (южные, западные и юго-западные направления) встречаются микроводоросли. В составе фотосинтезирующей микробиоты доминируют ассоциации и популяции зеленых микроводорослей (Chlorophyta) и цианобактерии (Cyanophyta). Они толерантны к синтетическим поверхностно-активным веществам и развиваются как при низких (0,01 мг/л.), так и при экстремально высоких (более 0,50 мг/л) концентрациях анионных детергентов в дождевой воде. В процессе жизнедеятельности микроводоросли способны изменять величину водородного показателя дождевой воды до 8,0 – 8,3 ед. pH, как в теплый, так и в холодный периоды года.

Атмосферные выпадения являются одним из источников загрязнения севастопольских прибрежных акваторий детергентами. Анионные детергенты, поступающие на морскую поверхность, оказывают влияние на биологические и физико-химические процессы, происходящие на границе раздела морская поверхность – атмосфера [5]. Результаты проведенных натурных исследований показали взаимосвязь уровня загрязнения дождевой воды анионными детергентам с направлением и скоростью ветра, приносящего атмосферные выпадения, количеством выпадающих осадков, что позволит прогнозировать и рассчитывать потоки синтетических поверхностно-активных веществ, поступающих на поверхность севастопольских бухт с атмосферными осадками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бримблкумб П.* Состав и химия атмосферы / пер. с англ. − М.: Мир, 1988. – 351 с.
2. *Гидрометеорология и* гидрохимия морей. Современное состояние загрязнения вод Черного моря: Черное море. − Том IV, Вып. 3 / под. ред. А.И. Симонова, А.И. Рябинина. – Севастополь: Изд-во «ЭКОСИ− Гидрофизика», 1996. – С. 126–154.
3. *Ильин Ю.П.* Состояние загрязнения атмосферных осадков в г. Севастополе в 1997 − 2006 гг. / Ю.П. Ильин, А.И. Рябинин, Ю.А Мальченко [и др.] // Наукові праці українського науково-дослидного гідрометеорологічного інституту. – 2006. – Вип. 255. − С. 165–181.
4. *Рябинин А.И.* Состояние химико-микробиологического загрязнения биосферы региона Севастополя с атмосферными осадками и аэрозолями в период 2008 – 2010 гг. / А.И Рябинин,

Л.Л. Смирнова, Ю.А. Мальченко [и др.] // Наукові праці українського науково-дослидного гідрометеорологічного інституту. – 2011. − Вип. 260. – С. 208–234.

5. *Katunina E.V., and Smirnova L.L.* Atmospheric precipitation (rain-water) as a source of contamination of the Sevastopol coastal waters by detergents and microalgae // Geographic information technologies and prediction of extreme events. Collection of articles of the III International Conference (September 5 − 12, 24 – 28, 2015, Durso − Rostov-on-Don, Russia). − Rostov-on-Don: Publishing house SSC RAS, 2015. –P. 70–79.
6. *Roslan R.N.* Surfactants in the sea-surface microlayer and their contribution to atmospheric aerosols around coastal areas of the Malaysian Peninsula / R.N. Roslan, N.M. Hanif, M.R. Othman [et. al.] // Mar. Pollut. Bull. − 2010. – V. 60. – P. 1584–1590.
7. *Wahid N.B.A., Latif M.,T., Suratman S.* Composition and source apportionment ofsurfactants in atmospheric aerosols of urban and semi-urban areas in Malaysia // Chemospere – 2013. – V. 91. – P. 1508–1516.
8. *Kiss G., Tombacz E., Hansson H.C.* Surface tension effects of humic-like substances in the aqueous extract of tropospheric fine aerosol // J. Atmos. Chem. – 2005. – V. 50 – P. 279–294.
9. *Ying, G.G.* Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment // Environ. Int .– 2006. V. 32. − P. 417–431.
10. *Facchini M.C.* Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets / M.C. Facchini, M. Mircea, S. Fuzzi [et. al.] // Nature – 1999. – V. 401. – P. 257–259.
11. *Вареник А.В.* Пространственное распределение потока неорганического азота с атмосферными осадками на поверхность Черного моря // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – 2009. – Т. 19. – С. 395–400.
12. *Smyrnova L.L., Rjabinin A.I.* Microbiological and Elemental Composition of Aerosols Falling on the Crimean Coast of the Black Sea // Paleontological J. – 2013. – V. 47, No 10. – P. 1–7.
13. *Cserhati, T., Forgaces, E., Oros, G.* Biological activity and vironmental impact of anionic surfactants // Environ. Int. – 2002. – V. 28. – P. 337–348.
14. *Cheng Y.S.* Concentration and Particle Size of Airborne Toxic Algae (Brevetoxin) Derived from Ocean Red Tide Events / Y.S. Cheng, J.D. Mcdonald, D. Kracko [et. al.] // Environ. Sci. Technol. – 2005. − V. 39, No. 10. − P. 3443–3449.
15. *Массовая* концентрация анионных синтетических поверхностно-активных веществ в водах. Методика выполнения измерений экстракционн-фотометрическим методом. РД 52.24. 368-2006 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: meganorm. ru/ Data2 /1/ 4293837 / 4293837328. htm (дата обращения: 17.09.15).
16. *Schramm L.L.* Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. − United Kingdom: Cambridge University Press, 2000.
17. *Липченко А.Е.* Мониторинг атмосферных осадков по водородному показателю (pH) в г. Севастополе в 2000 – 2003 гг. / А.Е. Липченко, Л.Б. Жидкова, А.И. Рябинин [и др.] // Экологическая безопасность прибрежных и шельфовых зон и комплексное исследование ресурсов шельфа. – Севастополь: МГИ НАНУ. – 2003. − Вып. 8. – С. 69–73.
18. *Катунина Е.В., Митюкова И.В., Рябинин А.И.* Временная изменчивость качества дождевых вод в г. Севастополе по концентрациям ионов водорода (pH) и синтетических поверхностно-активных веществ (АСПАВ) в 2009 и 2010 гг. // «Ломоносовские чтения»: тезисы докл. X научн. конф. (Севастополь, 26 – 28 апреля 2011 г.) − Севастополь: Изд-во Филиала МГУ им. М.В. Ломоносова, 2011. – С 31−32.