МЕТАЛИТЕ ЖЕЛЯЗО И МАНГАН В ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ ПО БЪЛГАРСКОТО ЧЕРНОМОРСКО КРАЙБРЕЖИЕ

Боряна Джурова

THE METALS IRON AND MANGANESE IN THE SURFACE WATER ALONG THE BULGARIAN BLACK SEA COAST

Boryana Dzhurova

Abstract: *The paper examines the dynamics of the common forms of iron and manganese in the surface water of the Bulgarian Black Sea coast. The samples were collected in the period 2012-2014. The seasonal dynamics of both metals was tracked. The results show low iron concentrations in spring and autumn. High concentrations of both metals were observed in Varna and Burgas Bays during the whole study period.*

Key words: *hydrochemistry, iron, manganese, Black Sea coast, Varna Bay, Burgas Bay*

Въведение

Желязото (Fe) и мангана (Mn) са микроелементи, част от микрокомпонентите в морската среда, имащи връзка с живата материя [5]. Желязото е от съществено значение за свързването на азот и намаляването на нитратите и така влияе върху интензивността на развитие на фитопланктона. Повечето организми се нуждаят от този микроелемент, тъй като той играе важна роля за естествените им процеси. Зелените растения го използват в процесите на трансформиране на енергия. Манганът е необходим за фотосинтетичен растеж на растенията и цианобактериите [10].

Основните източници на Fe и Mn са атмосферният транспорт на континентални продукти, речния вток, отпадни води от предприятия за химическа промишленост и натоварени индустриални зони [5, 8].

По-значителна динамика на желязо и манган има във вертикалното им разпределение, което се обуславя от биогеохимичната динамика на кислорода, сярата, металите и органичните частици [7, 11]. В повърхностните води на Черно море концентрациите на двата метала са значително по-ниски и имат сезонни колебания. Факторите, които влияят са наличието на фотосинтетични организми, връзката на езера и реки с резервоари, разлагането на биомаса (мъртви растения и организми) и аеробните условия.

Тази статия има за цел да покаже динамиката в разпределението на общите форми на металите Fe и Mn в повърхностния слой на българското черноморско крайбрежие по сезони.

Материал и методи

Желязото и мангана са физикохимични елементи за качество (ФХЕК) съгласно РДВ – Директива 2000/60 ЕС [1] и Заповед на Министъра на ОСВ № РД 182/2012г. и са използвани като допълващи показатели към оценката на морската среда, извършена на база проведения мониторинг през периода 2012-2014 г. [2, 3, 4].

Изследванията са проведени през пролетта и лятото на 2012, 2013 и 2014г. и есента на 2012 и 2013г. През първите две години станциите, обект на изследването са двадесет, а през 2014 година – 13. Всички станции са разположени в едномилната зона на българското крайбрежие [Фиг.1].

Водните проби са взети с помощта на CTD-сонда тип SBE-911 plus от борда на научноизследователския кораб „Академик” с 5 л. тефлонови батометри от повърхностния слой. Извършени са анализи по стандартни методи за рН, соленост и разтворен кислород. За определянето на концентрациите на желязо е използван спектрофотометричен метод за морски води с помощта на ферозин при нагряване на водна баня. Определянето на общия манган в морска вода се извършва спектрофотометрично чрез използване на формалдоксим [9].

Фиг. 1. Схема на изследвания район

Резултати

През периода на изследване са анализирани рН, соленост (S‰) и разтворен кислород (DO). Границите на тяхното изменение по сезони са представени в табл. 1. Солеността се изменя в широки граници през пролетта, повлияно от по-големи количества валежи и пролетното пълноводие на реките. През този сезон е измерена и най-ниската стойност на соленост на ст. Крапец (MS001) – 9.53‰. Разтвореният кислород е с висока измерена концентрация през лятото на ст. Варна залив-север (MS005), което съответства и на по-високо рН за сезона.

Табл.1. Диапазони на изменение на измерените параметри

	Пролет (2012÷2014)	Лято(2012÷2014)	Есен (2012÷2013)
pH	8.31÷8.71	8.12÷8.67	8.22÷8.51
S‰	9.53÷17.8	13.3÷17.9	17.5÷18.3
DO, mg/l	7.94÷10.8	6.73÷13.4	7.80÷9.42
Fe, µg/l	2.07÷19.4	2.07÷35.2	2.89÷14.1
Mn, µg/l	7.18÷96.8	6.45÷59.1	7.53÷57.0

През пролетния сезон на изследвания период концентрацията на желязото варира от 2.07 µg/l до 19.4 µg/l [Фиг. 2]. Максималната стойност е измерена на ст. Крапец (MS001) през май 2012 г. През същата година високи концентрации на желязо

се наблюдават и на станции Шабла (MS102) – 13.7 $\mu\text{g/l}$ и Русалка (MC002) – 12.4 $\mu\text{g/l}$. И трите станции са разположени в северната част на крайбрежието, където влиянието на река Дунав е най-значително. Пролетните високи концентрации може да се свърже с намалената соленост от постъпване на речни води и дъждовете [5]. В южната част на изследвания район желязото е с максимална стойност в Бургаски залив на ст. Росенец (MS011) – 11.6 $\mu\text{g/l}$. Станцията е разположена в близост до входа на пристанище Бургас и пристанище Росенец - Лукойл Нефтохим – натоварена индустриална зона и трафик. Южната част крайбрежието се характеризира с ниски концентрации на изследвания параметър и през трите години, като най-ниска стойност е измерена през месец юни 2013 г. на ст. Несебър (MS009) -2.07 $\mu\text{g/l}$. [Фиг.2].

Фиг.2. Разпределение на Fe и Mn през пролетния сезон

Манганът присъства в морската среда в по-високи концентрации от желязото. Максимуми стойности през пролетния сезон са измерени през месец юни 2013 г. на станция Варна залив – север (MS005) и през май 2012 г. на ст. Шабла (MS102), където концентрациите достигат съответно стойности 96.8 $\mu\text{g/l}$ и 82.8 $\mu\text{g/l}$. Ниско съдържание на манган на всички станции се наблюдава през 2014 г. През месец май същата година концентрацията му се изменя в малък диапазон и варира от 9.58 $\mu\text{g/l}$ до 19.2 $\mu\text{g/l}$ и съответно ниско стандартно отклонение [Табл.2]. Голям диапазон на изменение на концентрациите на манган се наблюдава 2013 г., когато концентрациите на мангана варират между 7.53 $\mu\text{g/l}$ и 96.8 $\mu\text{g/l}$. Ниски стойности на този показател, подобно на желязото се наблюдават като цяло в южната част на крайбрежието през 2013 и 2014 години като най-ниската концентрация на показателя е измерена през юни 2014 г. на ст. Сарафово (MS010) [Фиг. 2].

Табл. 2. Статистически характеристики на стойностите на изследваните параметри през пролетния сезон

Fe, $\mu\text{g/l}$	V.2012	VI.2013	V.2014	VI.2014	Mn, $\mu\text{g/l}$	V.2012	VI.2013	V.2014	VI.2014
min	4.96	2.07	4.14	3.31	min	24.7	7.53	9.58	7.18
max	19.4	13.2	11.6	7.44	max	82.8	96.8	19.2	35.3
stdev	3.82	3.47	2.35	1.30	stdev	12.6	19.3	3.80	9.36
median	6.41	4.76	7.86	6.20	median	35.5	14.5	12.6	15.6

През изследваните летни периоди месец август 2012 г. се откроява със завишени стойности на желязо. Най-високата концентрация (35.2 $\mu\text{g/l}$) е измерена на станция Калиакра (MS003), последвана от станции Галата (MS004) - 32.3 $\mu\text{g/l}$, Балчик (MS003) – 31.0 $\mu\text{g/l}$, Варненски залив север (MS005) - 27.7 $\mu\text{g/l}$ и Крапец (MS001) - 26.5 $\mu\text{g/l}$.

Всички станции са разположени в северната част на крайбрежието. Станция Варна залив-север е под влиянието на връзката на Варненски залив с Белославско и Варненско езера [6]. Южното крайбрежие се характеризира с ниско съдържание на желязо с изключение на ст. Росенец (MS011) през август 2012г. [Фиг. 3]. Летният сезон на 2013 г. се отличава с измерени ниски стойности на желязо и най-малък диапазон на изменение [Табл. 3]. Разгледано по години се наблюдава тенденция на намаляване на концентрациите на Fe през летния сезон, като на ст. Шабла (MS102) е измерена и най-ниската стойност на този микроелемент през юли 2014 г. – 2.07 $\mu\text{g/l}$.

Фиг. 3. Разпределение на Fe и Mn през летния сезон

Подобно на желязото, най-високи концентрации на манган са измерени през август 2012 г. Открояват се станции Калиакра (MS003) - 59.1 $\mu\text{g/l}$ и Росенец (MS011) - 51.6 $\mu\text{g/l}$. През септември 2013 г. стойностите на мангана са ниски на всички станции и варират от 6.45 $\mu\text{g/l}$ до 21.5 $\mu\text{g/l}$ и ст. отклонение 4.37 [Табл. 3]. Най-ниската му концентрация е измерена през същия месец на ст. Галата (MS004) и ст. Двойница (MS008).

Табл. 3. Статистически характеристики на стойностите на изследваните параметри през летния сезон

		VII.2012	VIII.2012	VIII.2013	IX.2013	VII.2014	IX.2014
Fe, $\mu\text{g/l}$	min	3.31	4.55	3.31	3.72	2.07	5.38
	max	13.7	35.2	12.0	7.44	18.2	11.2
	stdev	3.11	10.2	2.35	1.08	4.13	1.45
	median	5.38	17.6	5.38	4.96	5.38	7.86
Mn, $\mu\text{g/l}$	min	15.1	22.6	10.8	6.45	12.6	8.98
	max	38.7	59.1	34.4	21.5	43.1	29.3
	stdev	5.96	9.41	7.59	4.37	10.0	6.05
	median	23.1	28.5	18.3	13.9	23.4	15.0

Есенния сезон е наблюдаван през месец ноември на 2012 и 2013г. Като цяло концентрациите на желязото запазват ниски стойности и през двете години [Фиг. 4], което може да се дължи на по-интензивно вертикално смесване на водните маси. Измерените стойности са в малък диапазон и варират от 2.89 $\mu\text{g/l}$ до 14.1 $\mu\text{g/l}$ [Табл. 4]. И през двете години, подобно на пролетния и летен сезон по-високи стойности се наблюдават на станциите в северното крайбрежие – ст. Балчик (MS104) -14.1 $\mu\text{g/l}$, Албена (MS105) - 12.8 $\mu\text{g/l}$, Калиакра (MS003) - 10.8 $\mu\text{g/l}$ и ст. Росенец (MS011) (Бургаски залив) с концентрация 13.2 $\mu\text{g/l}$. Най-ниските концентрации на желязо са измерени на станции Маслен нос (MS110) и Варвара (MS112).

Фиг. 4. Разпределение на Fe и Mn през есенния сезон

Динамиката на концентрациите на мангана е по-силно изразена през есента на 2013 г., където са измерени най-ниската 7.53 µg/l - ст. Двойница (MS008) и най-високи (57.0 µg/l – ст. Крапец (MS001), 51.6 µg/l – ст. Албена (MS105)) концентрации [Табл. 4]. На фиг. 4 се вижда, че през ноември 2012 г. измерените стойности на мангана са почти еднакви за целия район на изследване, в сравнение с другите два сезона.

Табл. 4. Статистически характеристики на стойностите на изследваните параметри през есенния сезон

Fe, µg/l	XI.2012	XI.2013	Mn, µg/l	XI.2012	XI.2013
min	2.89	4.55	min	8.60	7.53
max	14.1	13.2	max	22.6	57.0
stdev	2.90	2.50	stdev	4.19	12.3
median	6.20	7.44	median	12.9	18.9

Изводи

- ✓ Пространственото разпределение на двата микроелемента се отличава с по-високи концентрации в северната част на българското крайбрежие и по-ниски стойности в южната му част. Наблюдава се тенденция на намаляване на максималните им концентрации по години.
- ✓ Сезонната динамика на желязото е най-значителна през лятото, когато са измерени и най-високите му концентрации, докато при мангана голям диапазон на изменение на концентрациите му и високи стойности се наблюдават през пролетта. И двата микроелемента запазват по-ниски концентрации през есенния сезон.
- ✓ Високи концентрации и на двата наблюдавани микроелемента през пролетта и лятото са измерени на станции Варна залив – север (MS005), Варна залив-юг (MS006) и Росенец (MS011), разположени в двата най-натоварени залива на българското черноморско крайбрежие.

Литература

1. Директива 2000/60/ЕО на европейския парламент и на съвета, от 23 октомври 2000 година.
2. Оценка на състоянието на крайбрежните води през 2012, Отчет на ИО-БАН, 2013

3. Оценка на състоянието на крайбрежните води през 2013, Отчет на ИО-БАН, 2014
4. Оценка на състоянието на крайбрежните води през 2014, Отчет на ИО-БАН, 2015
5. Рождественский, А. В. Хидрохимия на българския сектор на черно море. 1986. Издателство на БАН, 189 стр.
6. Щерева, Г., Б.Джурова, 2008. Металите желязо и манган в преходната зона езеро-залив. Известия на съюза на учените, серия Медицина и екология, 2'2007/1'2008, 73-78.
7. Alkan, N., & Tüfekçi, M. (2009). Distributions of dissolved forms of manganese and iron in the water column of the southeastern Black Sea. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 9(2), 159-164.
8. Duce, R. A., & Tindale, N. W. (1991). Atmospheric transport of iron and its deposition in the ocean. *Limnology and oceanography*, 36(8), 1715-1726.
9. Grasshoff, K., Erhardt, M., Kremling, K., 1999. Determination of trace elements. In: *Methods of Seawater Analyses*, third ed. Wiley, New York, pp. 340–344.
10. Kernen, N., Kidd, M.J., Penner-Hahn, J.E., Pakrasi, H.B., 2002. A light-dependent mechanism for massive accumulation of manganese in the photosynthetic bacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803. *Biochemistry* 41 (50), 15085–15092.
11. Yemenicioglu, S., Erdogan, S., & Tugrul, S. (2006). Distribution of dissolved forms of iron and manganese in the Black Sea. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 53(17-19), 1842-1855.

За контакти:

Боряна Славкова Джурова, н. р.-еколог
Институт по океанология – БАН
гр. Варна
e-mail: b.dzhurova@io-bas.bg