

УДК 551.557

**ОБ ИЗМЕНЧИВОСТИ КОНЦЕНТРАЦИИ
ХЛОРИДОВ В АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКАХ НА СЕВЕРЕ
РУССКОЙ РАВНИНЫ ЗА 1958–2007 гг.**

Д.Н. Хайруллина

Аннотация

В работе применяется корреляционный и регрессионный анализ с целью удлинения временных рядов до максимально возможного периода (1958–2007 гг.) на 14 метеостанциях севера Русской равнины. В результате обработки исходных данных установлено, что большие концентрации хлоридов наблюдаются в городах с высокой степенью развития промышленности (Вологда, Череповец, Ухта), а также находящихся в относительной близости от морской акватории (Мудьюг, Северодвинск). Высокие амплитуды колебаний концентраций на метеостанциях связаны с нестабильностью работы предприятий. С 2000-х годов на большинстве станций наблюдается снижение концентрации хлоридов и только на метеостанциях Мудьюг, Вологда, Сыктывкар и Ухта заметен рост.

Ключевые слова: метеостанция, хлориды, атмосферные осадки, концентрация, корреляционный анализ, коэффициент корреляции, регрессионный анализ.

Введение

Атмосферные осадки являются одним из звеньев круговорота веществ в окружающей среде (ОС), являясь механизмом самоочищения атмосферы от различных примесей. Их химический состав относится к важнейшим интегральным характеристикам загрязнения атмосферы и зависит от многих факторов (метеорологических, природных и антропогенных) [1, 2]. Но учесть степень влияния каждого из этих факторов в полной мере не представляется возможным [3].

Так, оценить интенсивность загрязнения и проанализировать причины происходящих изменений в ОС во многом можно лишь на основании многолетнего мониторинга ее компонентов. Только анализ длительных рядов наблюдений позволяет выяснить соотношение случайных флуктуаций, определяемых динамикой естественноисторических процессов и направленных изменений, обусловленных как изменчивостью природных систем, так и антропогенным загрязнением. Математическое описание таких процессов возможно лишь статистическими методами, например, на основе корреляционного и регрессионного анализа.

В основу настоящей работы положена информация о химическом составе атмосферных осадков (ХСО) за период с 1958 по 2007 гг. по 14 метеорологическим станциям (МС), расположенным на севере Русской равнины. Но только 4 из них имеют максимально продолжительные ряды наблюдений: Мудьюг (1958–2007), Усть-Вымь (1958–2007), Нарьян-Мар (1962–2007) и Сыктывкар (1971–2007). Период наблюдений на МС Белозерск, Брусовица, Онега, Сура и Троицко-Печорск – с 1990 по 2007 гг., на МС, расположенных в гг. Архангельск, Вологда,

Северодвинск, Череповец (в крупных промышленных центрах) – с 1991 по 2007 гг., на МС Ухта – с 1992 по 2007 гг.

Целью настоящей работы является пространственно-временной анализ концентраций ионов хлора в атмосферных осадках на МС севера Русской равнины. Для ее достижения выдвигались задачи:

- приведение исходной выборки данных к нормальному распределению путем логарифмирования;
- восстановление единичных пропусков в рядах наблюдений за концентрациями анализируемых ионов и удлинение коротких рядов наблюдений по данным других МС;
- анализ среднегодовой многолетней изменчивости концентраций исследуемых ионов.

1. Математическая обработка исходных данных

Применяемая в настоящей работе методика удлинения рядов наблюдений за ХСО основывается на корреляционном и регрессионном анализе, а также на проверке исходных данных на нормальное распределение [4]. Все расчеты осуществляются в пакете программ Statgrafics Plus 5.1, а также с помощью MS Excel 2010.

Так, в подавляющем большинстве случаев исходные данные по концентрациям загрязняющих веществ на МС севера Русской равнины имеют эмпирическое распределение, не подчиняющееся закону нормального распределения. Поэтому в первую очередь необходимо привести эмпирическое распределение случайных величин концентраций к нормальному распределению. Для этого все выборки должны быть прологарифмированы [5].

Далее следует учесть наличие взаимосвязи между показателями, а также ее степень, что и составляет основную задачу корреляционного анализа. Степень этой тесноты отражает коэффициент корреляции, значения которого являются показателями наличия связи между компонентами. При прямой связи между переменными коэффициент корреляции должен превышать 0.5, при обратной – должен быть меньше –0.5.

В задачу корреляционного анализа также входит оценка значимости (достоверности) связи между показателями. В этом случае *P*-значимость отобранных значений должна быть не более 0.05 [4, 6]. В свою очередь, уровень значимости зависит от объема выборок. Если зависимость сильная, то она может быть обнаружена с высоким уровнем значимости даже на малой выборке.

Кроме того, при большом объеме выборки наблюдается большое количество комбинаций значений показателей и вероятность случайного обнаружения комбинации значений, показывающих сильную зависимость, относительно невелика. Поэтому необходимо провести корреляционный анализ подвыборок, когда исходный ряд наблюдений разбивается на отдельные отрезки, например по годам и месяцам [7].

Так, в настоящей работе осуществляется поиск корреляционных связей отдельно по месяцам и годам:

- внутри МС между концентрацией хлоридов и другими параметрами ХСО (количеством атмосферных осадков (мм), содержанием ионов SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , а также рН, удельной электропроводностью);

Табл. 1

Результаты корреляционного и регрессионного анализа концентраций Cl^- в атмосферных осадках по МС на севере Русской равнины на примере января (1958–2007 гг.)

МС	Линейное уравнение регрессии	Коэффициент корреляции
Мудьюг	$Y_{\text{Мудьюг}} = 4.67609 + 2.95478 \cdot X_{\text{Брусовица}}$	0.86
Нарьян-Мар	$Y_{\text{Нарьян-Мар}} = 1.67638 + 0.242563 \cdot X_{\text{Череповец}}$	0.61
Архангельск	$Y_{\text{Архангельск}} = 1.32576 + 0.669291 \cdot X_{\text{Брусовица}}$	0.51
Белозерск	$Y_{\text{Белозерск}} = 1.64862 + 0.146239 \cdot X_{\text{Череповец}}$	0.59
Брусовица	$Y_{\text{Брусовица}} = 0.173263 + 0.183362 \cdot X_{\text{Мудьюг}}$	0.86
	$Y_{\text{Брусовица}} = 0.55277 + 0.544002 \cdot X_{\text{Череповец}}$	0.72
Вологда	$Y_{\text{Вологда}} = 4.05005 - 0.56644 \cdot X_{\text{Онега}}$	0.66
Сура	$Y_{\text{Сура}} = 1.22146 + 0.0276612 \cdot X_{\text{Мудьюг}}$	0.69
	$Y_{\text{Сура}} = 1.0723 + 0.222371 \cdot X_{\text{Брусовица}}$	0.66
Череповец	$Y_{\text{Череповец}} = 2.61062 + 0.0331904 \cdot X_{\text{Мудьюг}}$	0.51
	$Y_{\text{Череповец}} = 1.20575 + 0.77751 \cdot X_{\text{Нарьян-Мар}}$	0.61

– по всем МС на основании сравнения концентрации хлоридов в атмосферных осадках;

– между концентрацией хлоридов одних МС и концентрациями других компонент по данным МС, имеющих более длительный период наблюдений и расположенных в относительной близости от первых.

В итоге было сравнено 2016 помесечных коэффициентов корреляции внутри МС, из них статистически значимые 805 (40%); 1092 помесечных коэффициента корреляции – между концентрациями хлоридов разных МС с 94 статистически значимыми (9%); между концентрациями хлоридов и другими параметрами по всем МС корреляционная связь очень мала, поэтому здесь получено незначительное количество статистически значимых коэффициентов.

Корреляционный анализ не дает представление о том, насколько в среднем может изменяться варьирующий показатель при изменении на единицу измерения другого, связанного с ним показателя. Функция, позволяющая по величине одного показателя находить средние (ожидаемые) значения другого показателя, связанного с ним корреляционно, называется регрессией. Статистический анализ регрессии и является регрессионным.

Пример результатов корреляционного и регрессионного анализа исследуемых компонентов ХСО представлен в табл. 1.

2. Результаты и их обсуждение

В результате проведенного анализа было заполнено 2368 пропусков наблюдений за содержанием хлоридов по всем МС из имеющихся 4349 (около 54%), что позволяет рассмотреть среднесуточную изменчивость концентраций хлорид-ионов в атмосферных осадках, выпадающих на территории севера Русской равнины.

Обнаружено, что максимум среднесуточных концентраций наблюдается на метеостанциях Мудьюг и Северодвинск, то есть на северо-западе исследуемой территории (близ Двинской губы Белого моря) (рис. 1).

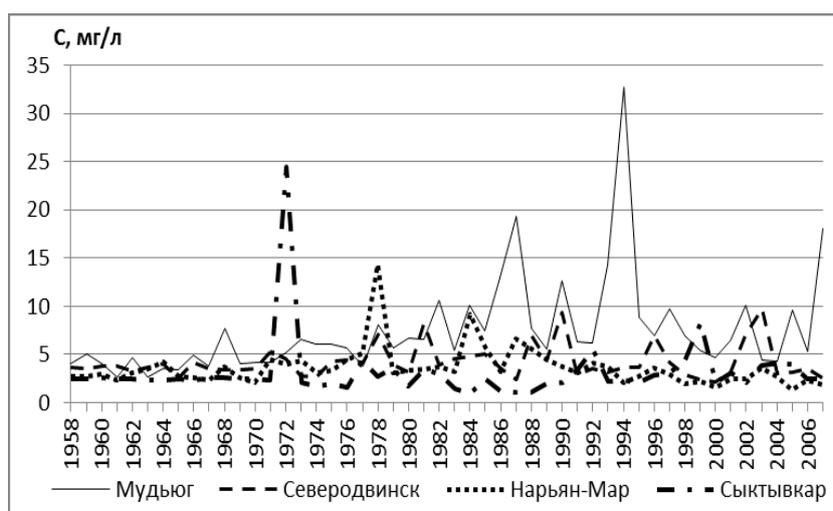


Рис. 1. Среднеголетняя изменчивость концентрации хлоридов на МС Мудьюг, Северодвинск, Нарьян-Мар и Сыктывкар за период 1958–2007 гг.

Так, на графике видно, что на МС Мудьюг в так называемый «фоновый период» до 1967 г. заметны незначительные вариации в пределах 4–5 мг/л (рис. 1). С 1968 г. вплоть до 1994 г. идет явная тенденция к увеличению поступления анализируемых ионов (до 32.72 мг/л в 1994 г.). Но уже с 1995 по 2006 гг. уровни держатся на достаточно низких отметках с некоторыми вариациями значений (от 4.3 до 10.1 мг/л). В 2007 г. снова наблюдается рост концентраций, уже до 18.14 мг/л (рис. 1). Это значит, что концентрация хлоридов растет по сравнению с периодом 1996–2006 гг. На МС Северодвинск, в свою очередь, период до 80-х годов также характеризуется некоторой стабильностью уровней (около 4 мг/л), следом за этим в отдельные годы (практически через каждые 7 лет) наблюдаются незначительные скачки концентраций до 7–9 мг/л. Пик приходится на 2003 г. (9.72 мг/л) (рис. 1).

Высокие показатели на этих МС связаны с тем, что на побережье Белого моря велика роль природных и антропогенных источников поступления хлоридов. К природным факторам здесь можно отнести саму акваторию Белого моря. Так, водяные пары, конденсирующиеся вокруг мельчайших сухих частиц, постоянно выбрасываются в воздух с брызгами морской воды в беспокойных участках поверхности моря [8]. Антропогенными источниками поступления хлоридов являются крупные производственные предприятия. Так, сложившаяся экстремальная обстановка на о. Мудьюг может быть следствием влияния городской агломерации гг. Архангельск – Северодвинск – Новодвинск, расположенной западнее и юго-западнее функционирующей МС Мудьюг. Именно в северо-западной зоне севера Русской равнины доминирует целлюлозно-бумажная промышленность, предприятия теплоэнергетики, машиностроения, металлургии, которые в производственных циклах используют хлор и хлорсодержащие соединения [9].

Интересно, что около МС Нарьян-Мар, которая находится на побережье Баренцева моря, концентрация хлорид-ионов в атмосферных осадках заметно ниже, чем на прибрежной территории Белого моря (рис. 1). Причиной тому является то, что в северо-восточной зоне севера Русской равнины (гг. Нарьян-Мар, Воркута)

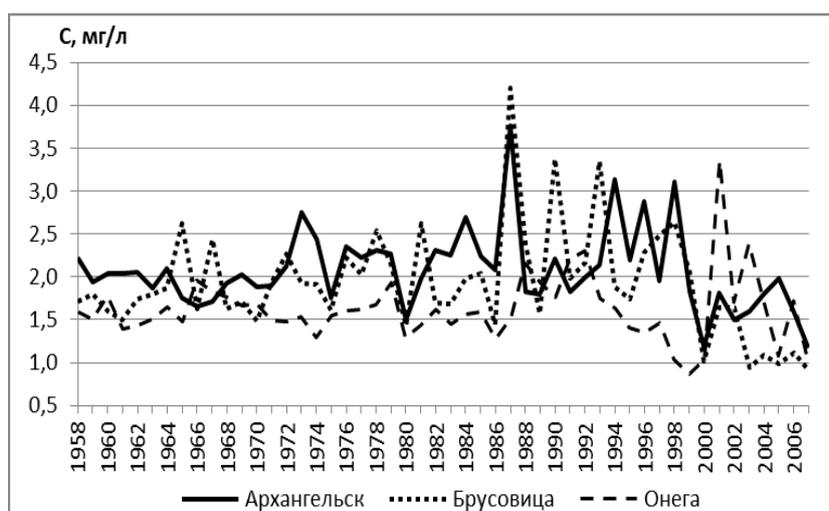


Рис. 2. Среднегодовое изменение концентрации хлоридов на МС, расположенных в устье Сев. Двины, а также на МС Онега за период 1958–2007 гг.

наиболее развита нефтедобывающая, теплоэнергетическая, угольная промышленность, предприятия стройиндустрии, где хлор и хлорсодержащие соединения используются намного меньше, чем в промышленности северо-западной зоны. Так, на МС Нарьян-Мар до 1962 г. отмечается относительно низкий уровень содержания хлоридов (около 2.3 мг/л) (рис. 1). Далее, с 1963 по 1976 гг. идут незначительные вариации. Резкий подъем концентраций фиксируется в 1978 г. (14.37 мг/л), а с 1979 по 1983 гг. заметна стабилизация значений на уровне 3.5 мг/л. Период 1984–1991 гг. уже характеризуется более значительными вариациями (до 9.15 мг/л). С 1991 г. идет нисходящий тренд по концентрациям (до 1.87 мг/л).

Что касается Архангельска и Брусовицы, то концентрации здесь варьируют практически в одном диапазоне. На МС Архангельск, например, можно выделить 3 условных периода (рис. 2).

Первый из них (до 1972 г.) – стабильный, концентрация здесь не превышает 2.23 мг/л. Далее, с 1973 по 1999 гг. отмечаются увеличение концентраций до 3.76 мг/л (в 1987 г.) и рост амплитуды колебаний. Наибольшая частота колебаний фиксируется с 1993 г., а начиная с 1999 г. заметно общее снижение, прерываемое незначительным подъемом в 2001–2005 гг. и резким спадом в конце периода наблюдений (до 1.17 мг/л). На МС Брусовица наблюдается такая же ситуация, но с некоторыми смещениями во временном диапазоне (рис. 2). Так, до 1964 г. концентрации держатся практически на одном уровне, после чего идут колебания, достигающие максимальных значений также в 1987 г. (4.2 мг/л), с 2002 г. идет снижение поступления хлоридов с последующей стабилизацией на уровне 1 мг/л.

На МС Онега концентрация хлоридов невелика. Спокойный период здесь отмечается до 1987 г. (в среднем на уровне 1.6 мг/л). Далее заметны достаточно большие вариации. Максимум установлен в 2001 г. на уровне 3.35 мг/л, после чего идет снижение поступления хлоридов, но с частыми колебаниями. В 2007 г.

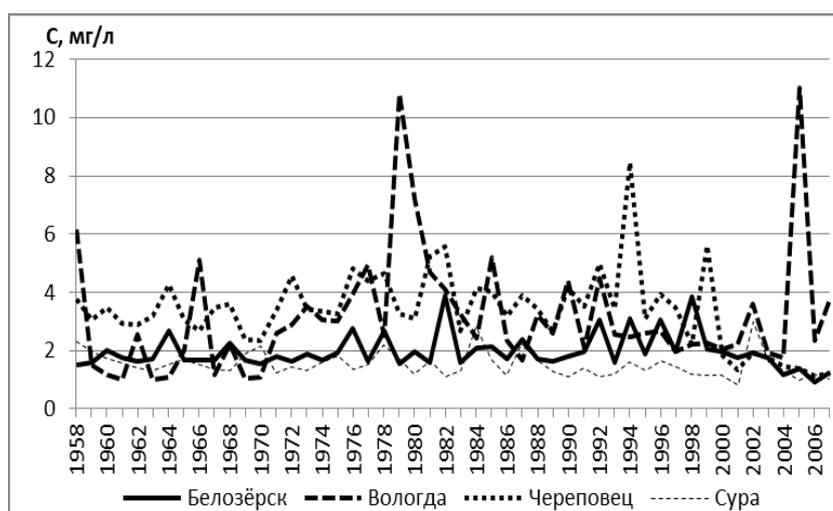


Рис. 3. Среднегодовое изменение концентрации хлоридов на МС, расположенных на юго-западе севера Русской равнины за период 1958–2007 гг.

концентрация составляет 0.98 мг/л. Если учесть, что средняя концентрация хлоридов в атмосферных осадках по миру составляет 1.6 мг/л [1], то можно сделать вывод о незначительном загрязнении этого города.

При удалении от морской акватории концентрация хлорид-ионов в атмосферных осадках заметно уменьшается. По направлению вглубь материка ядрами конденсации преимущественно служат частицы пыли континентального происхождения, соответственно, соотношение хлоридных и других ионов в дождевых водах уменьшается. Но здесь может сыграть немалую роль и антропогенный фактор. Так, если перейти к МС, расположенным на юго-западе исследуемой территории, в Вологодской области, то здесь наблюдается нестабильность на протяжении всего периода наблюдений (рис. 3).

На МС Вологда значительные по величине амплитуды колебаний чередуются с более резкими подъемами, достигающими до 10.8 мг/л в 1979 г. и до 11.03 мг/л уже в 2005 г. Стабилизация колебаний отмечается уже с 1971–1975 гг. (на уровне 3 мг/л), а также в период с 1993–2002 гг. (на уровне 2.2–2.5 мг/л). К 2006 г. идет спад значений (до 2.34 мг/л), сменяющийся небольшим подъемом в 2007 гг. до 3.76 мг/л. Столь неоднозначная обстановка в городе может быть обусловлена выбросами деревообрабатывающей и оборонной отраслей, а также предприятиями станкостроения и ТЭЦ.

На МС Череповец в плане вариации значений характерна сходная ситуация, хотя имеется резкое увеличение поступления хлоридов до 8.47 мг/л в 1994 г. С 2000 г. фиксируется явный спад значений (до 1.5–2 мг/л), продолжающийся до конца периода наблюдений.

Интересно, что синхронность с колебаниями, фиксирующимися на МС Череповец, но с меньшей амплитудой, наблюдается и на МС Белозерск. Это связано с тем, что МС Белозерск испытывает на себе воздействие предприятий г. Череповца посредством воздушного переноса. Здесь среднегодовое значение концентрации хлоридов составляет 1.97 мг/л (на МС Череповец эта величина равна 3.38 мг/л).

Условно приемлемыми среднемноголетними концентрациями (1.53 мг/л) характеризуется МС Сура, располагающаяся в центральной части исследуемого региона. Но если дать более детальный анализ, то здесь можно выделить несколько условных периодов, связанных с временной изменчивостью концентраций. Так, на МС Сура до 1963 г. отмечается некоторое снижение поступления хлоридов, но за последующие 20 лет вклиниваются незначительные вариации. Более того, с 1983 по 1988 гг. амплитуда колебаний возрастает до 2.83 мг/л, хотя к 2000 г. идет общая стабилизация уровней колебаний. Следует отметить, что минимум концентраций приходится на 2001 г. (0.81 мг/л), следом за которым в 2002 г. идет резкий подъем до 2.99 мг/л. Снижение поступления хлоридов идет с 2003 по 2007 гг. (до 1.01 мг/л).

Ситуация на юго-востоке севера Русской равнины (в Республике Коми) также весьма неоднозначна. Здесь преобладают предприятия металлургии, теплоэнергетики, химической, лесобрабатывающей промышленности, где хлор и хлорсодержащие соединения практически не используются. Данное обстоятельство, а также продвижение вглубь материка предопределили меньшую концентрацию хлорид-ионов, чем в северо-западной зоне севера Русской равнины, но все-таки наблюдаются некоторые нюансы. Так, на МС Сыктывкар отмечается повышение концентраций хлоридов за весь период наблюдений (рис. 1). Здесь стабильный период, длившийся до 1970 г. (со средними значениями около 2.5 мг/л) прерывается резким скачком к 1972 г. до 24.47 мг/л. Далее, период до 1990 г. характеризуется уже небольшими амплитудами. Но с 1991 г. снова наблюдается рост концентраций, достигающий максимума в 1999 г. (до 8.22 мг/л). Последующий период характеризуется относительно низкими концентрациями (на уровне 3–4 мг/л) (рис. 1).

Что касается МС Ухта, то здесь также выделяются временные интервалы, характеризующиеся чередованием периодов относительного спокойствия и интенсивных колебаний (рис. 4). Например, период 1958–1973 гг. характеризуется незначительными вариациями, тогда как с 1974 по 1988 гг. отчетливо видны резкие скачки с максимумом в 1988 г. (9.95 мг/л). В период 1988–1999 гг. концентрация держится на достаточно высоких уровнях (в среднем около 4 мг/л) без резких колебаний. С 2000 по 2003 гг., а также с 2005 по 2007 гг. наблюдаются низкие уровни поступления хлоридов (около 2 мг/л) с минимальным значением за весь период в 2005 г. (1.23 мг/л). Кроме того, выделяется 2004 г., когда концентрация хлоридов достигает 7.74 мг/л.

На МС Троицко-Печорск до 1987 г. на фоне снижения поступления хлоридов (средняя концентрация за этот период составляет 2.61 мг/л) наблюдаются колебания различной амплитуды. С 1987 г. начинается рост концентраций с максимумом в 2001 г. (4.49 мг/л). Далее идет снижение, достигающее в 2007 г. уровня 2 мг/л.

На «чистой» МС Усть-Вымь начиная с 1981 г. в общей сложности складывается стабильная обстановка, хотя до этого года временной отрезок имеет два аспекта. Так, периоды, включающие 1958–1962 гг., а также 1968–1980 гг. характеризуются общим спадом значений. С 1963 по 1967 гг. отмечаются повышенные значения с максимумом в 1964 г. (2.17 мг/л). Здесь наблюдается наименьшая среднемноголетняя концентрация хлорид-ионов, зафиксированная на севере Русской равнины (0.97 мг/л).

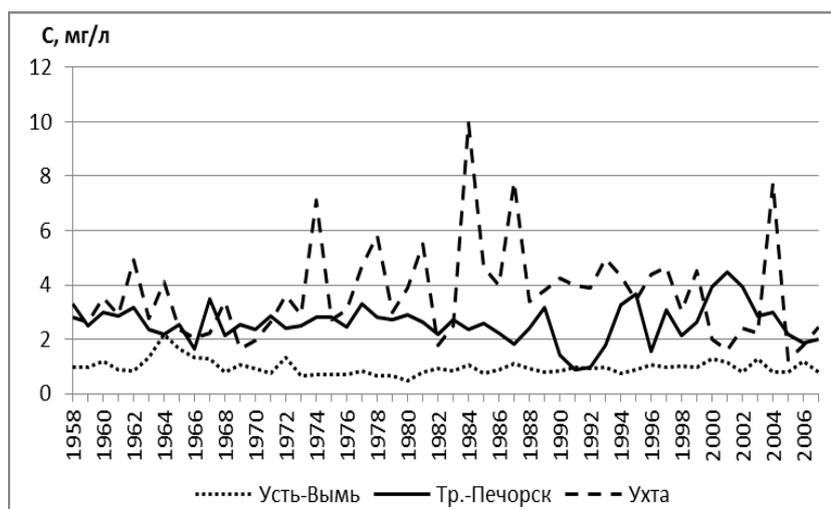


Рис. 4. Среднеголетняя изменчивость концентрации хлоридов на МС, расположенных на юго-востоке севера Русской равнины за период 1958–2007 гг.

Заключение

На основе полученных данных проведен анализ среднегодовой многолетней (за период с 1958 по 2007 гг.) изменчивости содержания хлорид-ионов. В результате анализа выявлено, что:

- наибольшие среднеголетние значения приходятся на метеостанции Мудьюг и Северодвинск, где высока роль природных и антропогенных источников поступления хлоридов (в частности, морской акватории и промышленных предприятий, расположенных в гг. Архангельск, Северодвинск, Новодвинск);

- высокие концентрации хлоридов отмечены также для городов с высокой степенью развития промышленности (Вологда, Череповец, Ухта), при этом их величина зависит от типа промышленного производства;

- высокие амплитуды колебаний концентраций на большинстве МС, расположенных в крупных промышленных городах, могут быть обусловлены нестабильностью работы предприятий;

- наименьшее содержание хлорид-ионов наблюдается на МС Усть-Вымь и МС Сура, где среднеголетняя концентрация в атмосферных осадках ниже среднемировой (0.97 и 1.53 мг/л соответственно), составляющей 1.6 мг/л;

- фоновый период, за который не наблюдается резких колебаний концентраций и содержание хлорид-ионов остается на низких уровнях, на МС весьма различается по продолжительности (например, на МС Нарьян-Мар – до 1962 г., на МС Онега – до 1987 г.);

- с 2000-х годов на большинстве МС наблюдается снижение концентрации хлоридов и только на метеостанциях Мудьюг, Вологда, Сыктывкар и Ухта заметен рост;

- анализ многолетних изменений выявил тенденцию снижения концентрации хлоридов на таких МС, как Архангельск, Брусовица, Нарьян-Мар, Усть-Вымь, Сура, Череповец, Троицко-Печорск;

– на метеостанциях Северодвинск, Мудьюг, Онега, Вологда, Белозерск, Ухта и Сыктывкар, напротив, наблюдается общий рост содержания хлоридов.

Summary

D.N. Khairullina. Variability of the Concentration of Chlorides in Atmospheric Precipitation in the North of the Russian Plain for 1958–2007.

The article deals with the concentration of chlorides in atmospheric precipitation in the north of the Russian Plain. The work is based on the information of ion concentrations obtained from 14 meteorological stations since 1958 till 2007. Correlation and regression analyses have been used for lengthening the time series up to the maximum possible period. Statistically, the high concentrations of chlorides correspond to the stations located in industrial cities (Vologda, Cherepovets, Ukhta). The maximum mean annual concentrations have been revealed at the coastal weather stations (Mudjug, Severodvinsk). It has been also established that the large amplitudes of concentration fluctuations are due to the instability in the work of the enterprises. In the last decade, the decrease in chloride concentration has been observed at the majority of meteorological stations. However, its growth has been seen at the stations of Mudjug, Vologda, Syktyvkar, and Ukhta. It is shown that the concentration of chlorides depends on natural and anthropogenic factors.

Key words: meteorological station, chlorides, atmospheric precipitation, concentration, correlation analysis, correlation factor, regression analysis.

Литература

1. *Петренчук О.П.* Экспериментальное исследование атмосферного аэрозоля. – Л.: Гидрометеоиздат, 1979. – 263 с.
2. *Селезнева Е.С.* Атмосферные аэрозоли. – Л.: Гидрометеоиздат, 1966. – 173 с.
3. *Верещагин М.А., Наумов Э.П., Шанталинский К.М.* Статистические методы в метеорологии. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1990. – 197 с.
4. *Лунева Е.В., Хомяков П.В., Торсуев Н.П.* К методике удлинения рядов наблюдений за химическим составом атмосферных осадков // Журн. экол. и промышл. безопасности. – 2007. – № 2. – С. 35–38.
5. *Алексеев Г.А.* Объективные методы выравнивания и нормализации корреляционных связей. – Л.: Гидрометеоиздат, 1971. – 274 с.
6. *Брукс К., Карузерс Н.* Применение статистических методов в метеорологии. – Л.: Гидрометеоиздат, 1963. – 382 с.
7. *Федорченко Е.В.* Об оценке точности корреляционных моментов, полученным по малым выборкам // Применение статистических методов в метеорологии: Тр. ГГО. – Л.: Гидрометеоиздат, 1973. – Вып. 336. – С. 25–47.
8. *Петренчук О.П.* О балансе морских аэрозолей и серы в атмосфере // Мониторинг фоновое загрязнения атмосферы: Тр. ГГО. – Л.: Гидрометеоиздат, 1979. – Вып. 418. – С. 43–54.
9. *Исаченко А.Г.* Экологическая география Северо-Запада России. – СПб.: РГО, 1995. – 206 с.

Поступила в редакцию
17.11.11

Хайруллина Динара Николаевна – аспирант кафедры ландшафтной экологии Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: Dinara-Hi@yandex.ru