

8. Prokofiev V.Yu., Ilyin A.P., Basova T.V. Investigation of the early stages of preparation of a chemisorbent based on zinc oxide. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2006. Vol. 49. No. 4, pp. 90–95. (In Russian).
9. Patent RF 2580731. *Sposob polucheniya ul'tradispersnogo oksida tsinka* [Method for producing ultrafine zinc oxide]. Larkov A.P., Khatkov V.Yu., Sadovnikov A.A., Zemlyakov Yu.D., Dobrydnev S.V., Molodtsova M.Yu. Declared 06.11.2014. Published 04.10.2016. Bulletin No. 10. (In Russian).
10. Kagramanov Yu.A., Tuponogov V.G., Ryzhkov A.F. Development of a system for deep desulfurization of synthesis gases. *Vestnik YUUrGU. Seriya «Energetika»*. 2016. Vol. 16. No. 4, pp. 5–11. (In Russian).

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

VERES Ksenia Andreevna – Undergraduate of the Department of Technology of Inorganic Substances, FSBEI HE «Ivanovo State University of Chemistry and Technology», 7, Sheremetevsky ave., Ivanovo region, Ivanovo, 153000, Russia. E-mail: vereskami@gmail.com

USOV Vladislav Vadimovich – Student of the Department of Technology of Inorganic Substances, FSBEI HE «Ivanovo State University of Chemistry and Technology», 7, Sheremetevsky ave., Ivanovo region, Ivanovo, 153000, Russia. E-mail: vladus1202@gmail.com

ILYIN Alexander Alexandrovich – Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Professor of the Department of Technology of Inorganic Substances, FSBEI HE «Ivanovo State University of Chemistry and Technology», 7, Sheremetevsky ave., Ivanovo region, Ivanovo, 153000, Russia. E-mail: ilyin@isuct.ru

KOCHETKOV Sergey Pavlovich – Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Construction Production, FSBEI HE «Moscow State Machine-Building University», 408, October Revolution st., Kolomna, Moscow region, 140402, Russia. E-mail: ilyin@isuct.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Veres K.A., Usov V.V., Ilyin A.A., Kochetkov S.P. Influence of MgO hydration degree on properties of Zn-Mg hydrogen sulfide absorb // *Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology»*. 2022. No. 3 (15), pp. 73–83.

УДК 674.093

РЕЗУЛЬТАТЫ ОЧЕРЕДНОГО УДЛИНЕНИЯ РЯДА НАБЛЮДЕНИЙ ЗА КИСЛОТНОСТЬЮ ОСАДКОВ, ВЫПАДАЮЩИХ В ТВЕРИ

Ф.В. Качановский

Тверской государственной технической университет (г. Тверь)

© Качановский Ф.В., 2022

Аннотация. Проведен статистический анализ динамики кислотности атмосферных осадков, выпавших в Твери в 1990–2021 годах. Установлено, что в последние пять-шесть лет наблюдавшееся ранее снижение значений водородного показателя

кислотности осадков pH прекратилось. Еще раз подтверждена обоснованность применения полиномиальных моделей для анализа тренда ряда pH . Сделан вывод, что внутригодовая динамика кислотности осадков за последние девять лет изменилась несущественно.

Ключевые слова: кислотность, атмосферные осадки, модель, временной ряд, тренд, циклическая компонента, сезонная компонента, случайная компонента, показатель кислотности pH .

DOI: 10.46573/2658-7459-2022-3-83-93

Кислотность атмосферных осадков существенно определяет состояние природной среды, а ее показатель pH служит одной из важных экологических характеристик. В Твери наблюдения за кислотностью атмосферных осадков с 1990 года ведет лаборатория мониторинга окружающей среды Тверского центра по гидрометеорологии. Полученные лабораторией результаты автор настоящей статьи с 2009 года использует для проведения статистического анализа показателя кислотности pH и регулярно публикует результаты [1–10].

Срочные значения показателя pH , наблюденные за 1990–2021 годы, преобразованы в среднемесячные значения, множество которых образует временной ряд протяженностью 32 года с постоянным (месячным) шагом. Число членов (месяцев) ряда достигло 396. Члены ряда обозначаются как $ampH$, а номера членов ряда – как t . Временной ряд значений $ampH$ подвергнут статистическому анализу.

Временная последовательность среднемесячных значений показателя кислотности $ampH$ за 1990–2021 годы представлена на рис. 1. Разброс значений $ampH$ за весь период наблюдений вписывается в диапазон 4,3–7,8 единиц. При сравнительно равномерных колебаниях значений $ampH$ с течением времени происходит их (значений) постепенное снижение. Обращает на себя внимание то, что с октября 2005 года до февраля 2009 года равномерные колебания $ampH$ нарушает интервенция (вмешательство) некоторого фактора неизвестного происхождения. Интервенция приводит к удвоению амплитуды колебаний $ampH$. Продолжительность интервенции достаточно велика (более трех лет).

Последовательность значений $ampH$ рассматривается при анализе как нестационарный временной ряд. С учетом результатов предыдущих исследований [1–5] статистическая модель ряда $ampH$ принята состоящей из четырех аддитивных компонент: трех детерминированных (циклической, сезонной и тренда) и одной случайной [11].

Тренды рядов $ampH$ разной длины показывают, что в течение почти тридцати лет среднемесячные значения $ampH$ снижались, то есть кислотность атмосферных осадков, выпадающих в Твери, росла. При этом скорость снижения $ampH$ с 2002 года уменьшалась, о чем свидетельствовало появление точек перегиба на линиях трендов. Срединная часть линий кубических трендов (в 1995–2010 годы) была сравнительно устойчивой и указывала на постепенное и равномерное уменьшение значений $ampH$.

Тренды рядов трех последних лет (длиной 30, 31 и 32 года) описываются уравнениями:

$$tr_{30} = 6,588\ 96 + 0,001\ 475\ 41 \cdot t - 0,000\ 033\ 498\ 7 \cdot t^2 + 0,619\ 26 \cdot 10^{-7} \cdot t^3; \quad (1)$$

$$tr_{31} = 6,603\ 84 + 0,000\ 891\ 642 \cdot t - 0,000\ 028\ 762 \cdot t^2 + 0,518\ 763 \cdot 10^{-7} \cdot t^3; \quad (2)$$

$$tr_{32} = 6,590\ 31 + 0,001\ 397\ 48 \cdot t - 0,000\ 032\ 665\ 5 \cdot t^2 + 5,974\ 83 \cdot 10^{-8} \cdot t^3; \quad (3)$$

где t – порядковый номер месяца в ряду.

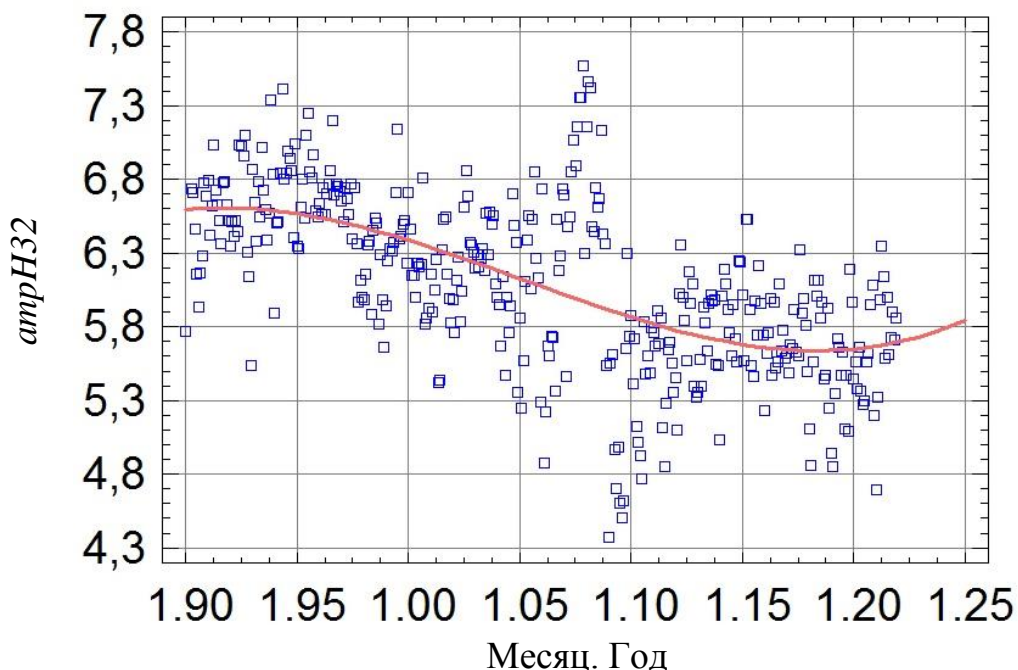


Рис. 1. Временная последовательность $atpH32$ в январе в разные годы (1990–2021) и ее кубический тренд

Уравнения (1)–(3) показывают, что при удлинении ряда $atpH$ коэффициенты кубической модели тренда изменяются несущественно и немонотонно. Свободный член у 31-летнего ряда имеет значения, несколько большие, чем у 30-летнего и 32-летнего рядов, а абсолютные значения других коэффициентов этого ряда, наоборот, меньшие значения, чем у предыдущего и последующего рядов. Тренды, описываемые уравнениями (1)–(3), показаны на рис. 2.

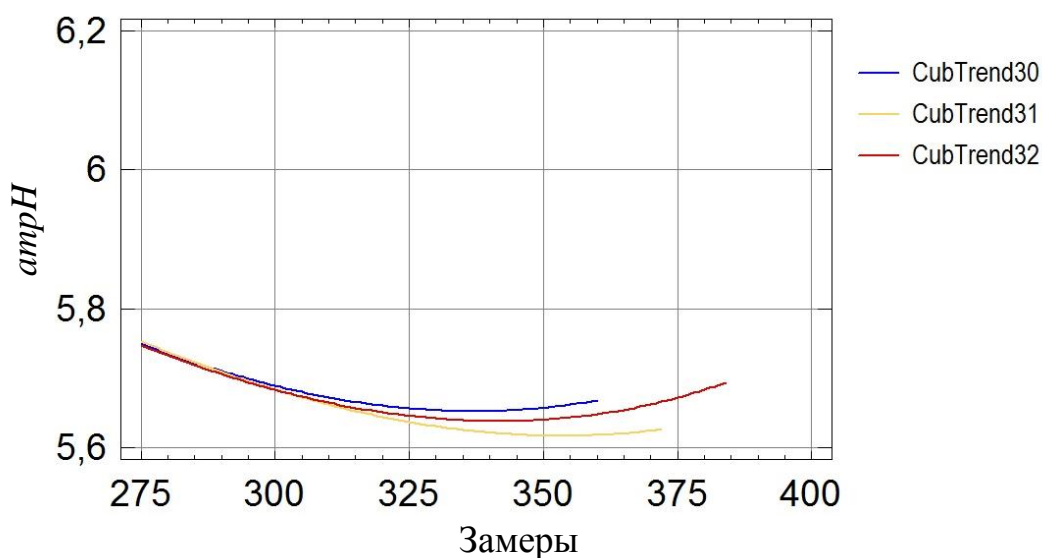


Рис. 2. Концевые участки трендов (месяцы) $atpH30$, $atpH31$ и $atpH32$

На большей (срединной) части своей длины тренды практически совпадают [9], то есть единообразно описывают моделируемую временную последовательность. Только на конечном участке модель тренда заметно реагирует на удлинение ряда.

Перегиб линий тренда, с которого начинает уменьшаться скорость снижения значений $ampH$, то есть момент времени, когда скорость снижения перестает расти, по мере удлинения ряда наступает все позже.

Минимум тренда 30-летнего ряда ($ampH = 5,651\ 84$) наступает при $t = 337$ (январь 2018 года), то есть достигается за 23 месяца до конца ряда. Затем начинается ускоренный рост значений $ampH$, продолжающийся до конца расчетного периода. Минимум одного модельного тренда не означает, разумеется, что реальный процесс снижения значений показателя $ampH$ остановился. Это очевидно из дальнейшего рассмотрения трендов более длинных рядов. Так, тренд 31-летнего ряда достигает своего минимума ($ampH = 5,616\ 48$) в мае 2019 года, то есть за 19 месяцев до конца ряда. Наконец, минимум 32-летнего ряда ($ampH = 5,637\ 59$) наступает в июне 2018 года, то есть за 42 месяца до конца ряда. При этом значение минимума 32-летнего ряда оказывается несколько больше, чем у 31-летнего ряда. Такое соотношение параметров сравниваемых рядов позволяет предположить, что минимум среднемесячных значений показателя кислотности $ampH$ в 2019–2021 годах практически достигнут.

Сезонной декомпозицией 32-летнего ряда $ampH$ (1990–2021 годы) в нем выделена случайная компонента, а также сумма тренда и циклической компоненты. Эта сумма показана на рис. 3 вместе с кубическим трендом $ampH_{32}$. Из суммы вычтен кубический тренд и получена циклическая компонента, показанная на рис. 4 в виде отклонений от нулевых значений.

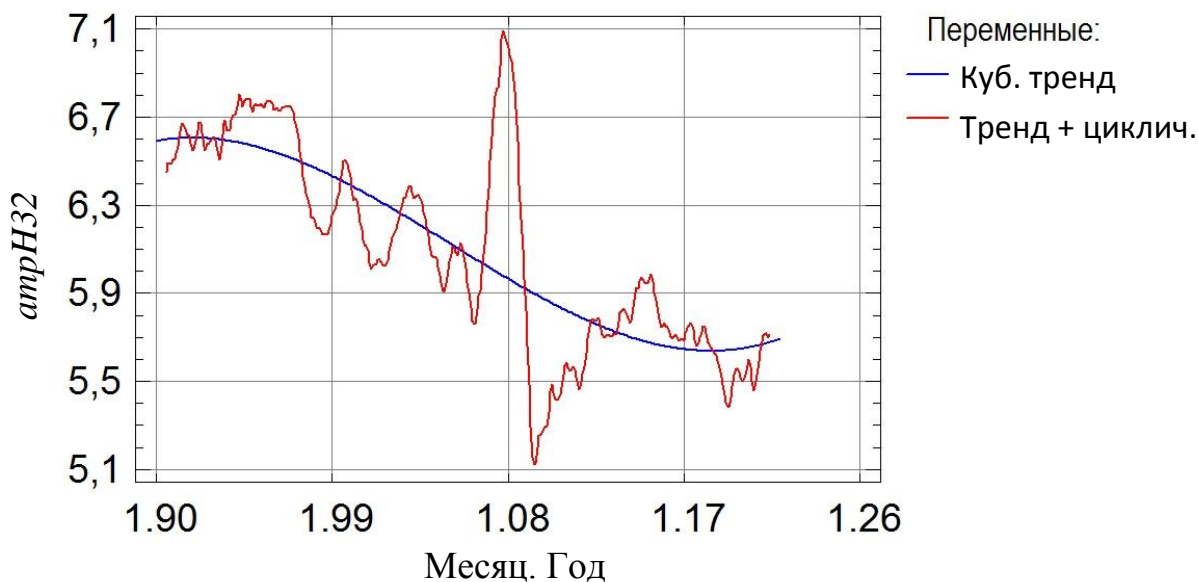


Рис. 3. Кубический тренд $ampH_{32}$
и сумма тренда и циклической компоненты ряда $ampH_{32}$ (1990–2021 годы)

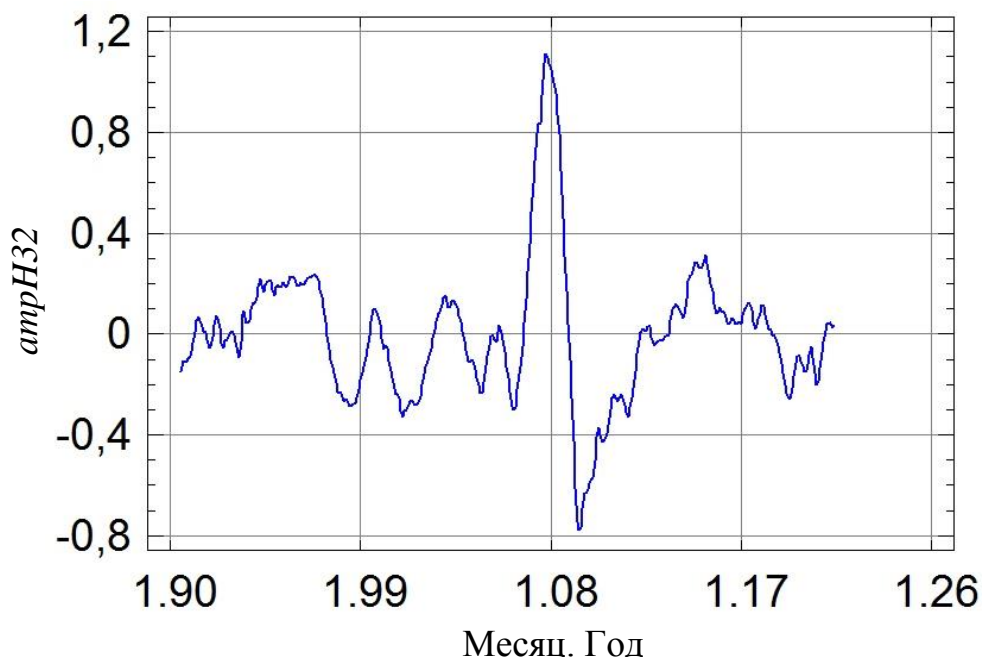
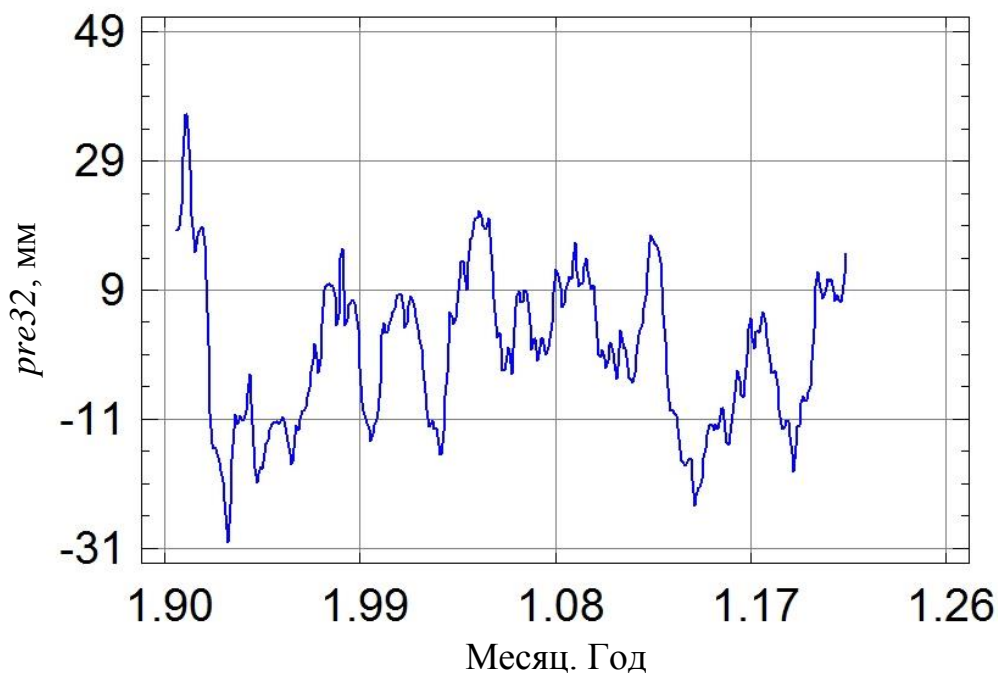
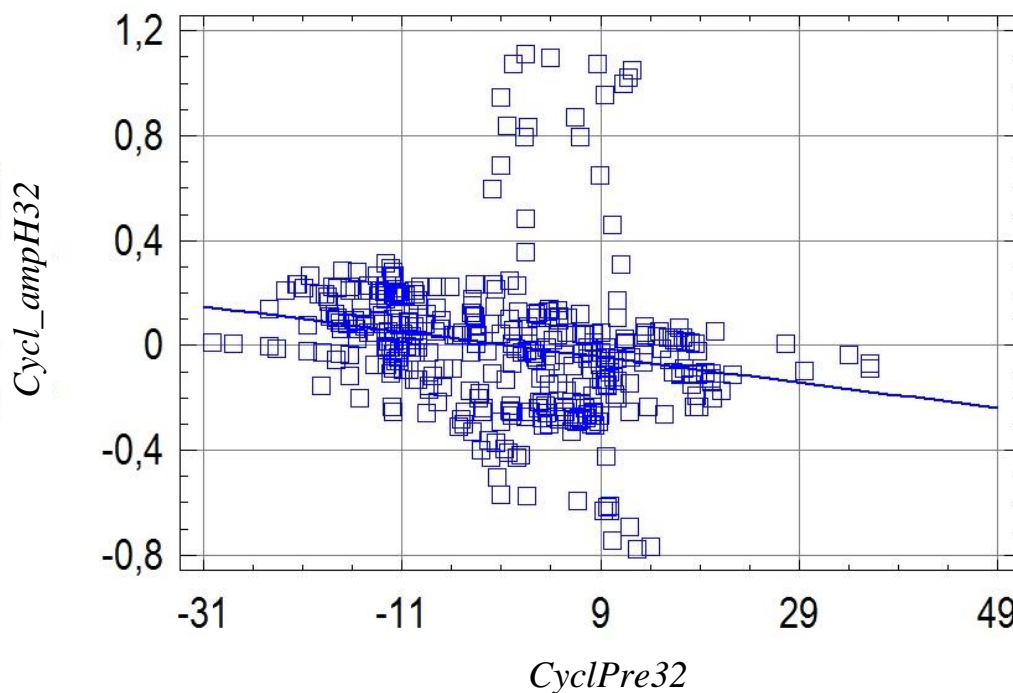


Рис. 4. Циклическая компонента ряда $ampH32$ (1990–2021 годы)

При удлинении ряда наблюдений pH на год (2021-й) характерные черты циклической компоненты остались прежними. Видна не только интервенция «2005–2009 годы», но также «мини-интервенция», приходящаяся на 2015 год (обсуждена в [9]). Отметим, что разброс значений у циклической компоненты $ampH32$ значительно меньше, чем у исходного ряда, и составляет $\sim 1,1$ единиц по сравнению с разбросом значений $ampH31$ в диапазоне $\sim 1,8$. В [9] уже отмечалась условность самого названия этой компоненты («циклическая») применительно к показателю кислотности pH . Она изменчива как по амплитуде колебаний, так и по протяженности циклов. Амплитуда ее изменяется в пределах $0,1–0,53$, а протяженность циклов составляет 1–3 года.

Закономерен вопрос: проявляется ли влияние факторов, определяющих изменчивость величины $ampH$, на характер изменений ее циклической компоненты? Отсутствие сведений о факторах влияния вынуждает нас произвести проверку связей предполагаемых факторов и циклической компоненты. Оценим, например, корреляцию между циклическими компонентами $ampH32$ и ряда осадков $cyclPre32$. Для этого выполним сезонную декомпозицию ряда месячных сумм осадков так же, как это сделано для $ampH32$, и выделим циклическую компоненту осадков (рис. 5). При визуальном сравнении рис. 4 и 5 явного сходства сравниваемых величин не наблюдается. Более того, на циклической компоненте осадков отсутствуют какие-либо следы интервенции 2005–2009 годов, что указывает на возможное отсутствие общих существенных факторов влияния на сравниваемые величины. Линейная регрессия между циклическими компонентами $ampH32$ и $cyclPre32$, показанная на рис. 6, обнаруживает слабую (однако статистически значимую (на 95%-м уровне вероятности)) отрицательную связь, которая характеризуется коэффициентом корреляции $-0,2028$.

Рис. 5. Циклическая компонента ряда осадков $pre32$ (1990–2021 годы)Рис. 6. Линейная регрессия циклических компонент $ampH32$ и осадков $pre32$

Оценим корреляцию между циклическими компонентами $ampH32$ и ряда температур $tem32$. Для этого выполним сезонную декомпозицию ряда среднемесячных температур воздуха $Tem32$. Полученная таким образом циклическая компонента температурного ряда $suclTem32$ показана на рис. 7. Сравнение циклических компонент $ampH32$ и $suclTem32$

показывает, что между ними существует относительно слабая (но статистически значимая) положительная связь (рис. 8), характеризующаяся коэффициентом корреляции 0,191 15. Абсолютное значение этого коэффициента несущественно отличается от абсолютного значения коэффициента корреляции между $ampH32$ и $cyclPre32$.

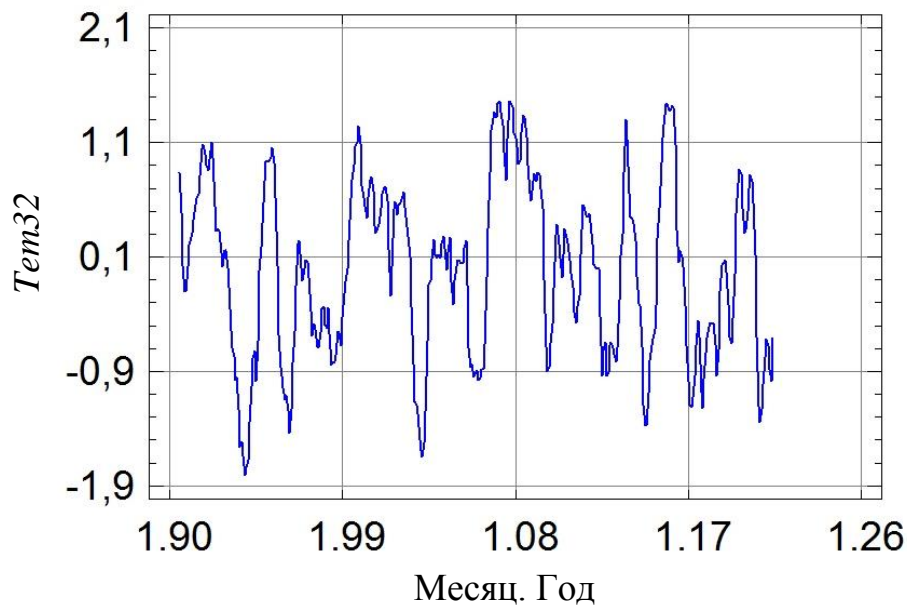


Рис. 7. Циклическая компонента ряда температур $Tem32$ (1990–2021 годы)

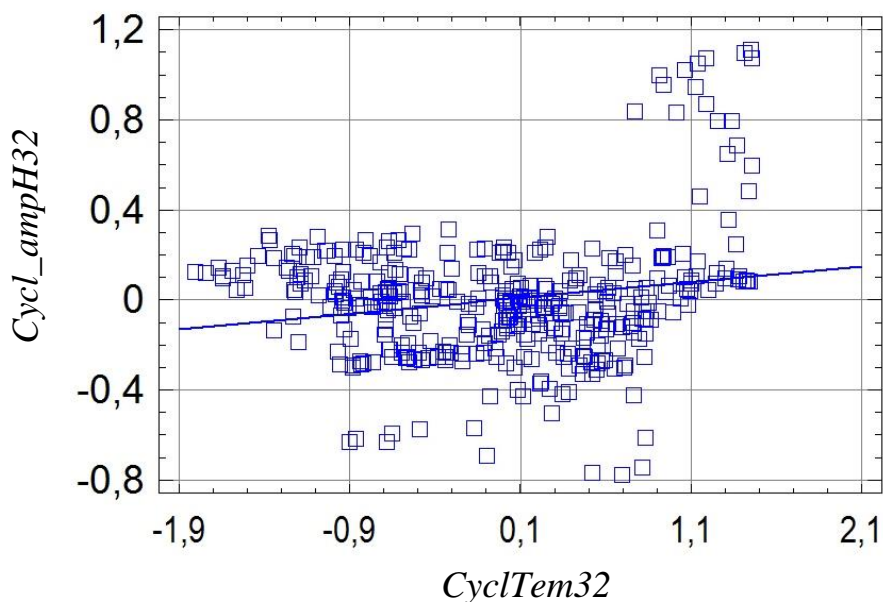


Рис. 8. Линейная регрессия циклических компонент $ampH32$ и температур $Tem32$

Таким образом, нельзя утверждать, что температура воздуха, как и количество осадков, есть важный (лидирующий) фактор, формирующий циклические колебания кислотности осадков.

Внутригодовая динамика показателя $ampH$ характеризуется месячными индексами, которые определяются как простое среднее \hat{s}_i отклонений значений $ampH$ от тренда [8, 11]:

$$\hat{s}_i = \frac{1}{m+1} \cdot \sum_{l=0}^m (ampH_{i+lp} - \hat{tr}_{i+lp}) \text{ для } i = 1, \dots, p,$$

где $m + 1 = 32$ – число периодов (лет) в ряду наблюдений.

На рис. 9 представлены месячные индексы 32-летних рядов $ampH$ и температур воздуха Tem_{32} . Монотонный рост значений температурных индексов от начала года до июля и монотонное снижение их от июля до конца года соответствуют привычным представлениям о внутригодовом ходе температур. Изменения индексов ряда $ampH$ имеют совершенно иной характер. Локальные минимумы в феврале, мае, июле и октябре чередуются с локальными максимумами в апреле, июне, сентябре и ноябре. Глобальный максимум температурных индексов наступает на два месяца позже максимума индексов $ampH$. Тем не менее общий характер изменений индексов сравниваемых величин оказывается сходным: зимой отклонения среднемесячных значений от трендов положительные, а в теплое время года отрицательные. Между месячными индексами 32-летних временных рядов $ampH$ и температурой воздуха amT установлена умеренно сильная положительная связь. Коэффициент корреляции связи имеет то же значение (0,552), что и для более коротких рядов. За последнюю четверть века он практически не изменился, что свидетельствует о стабильности климатических условий в районе наблюдений.

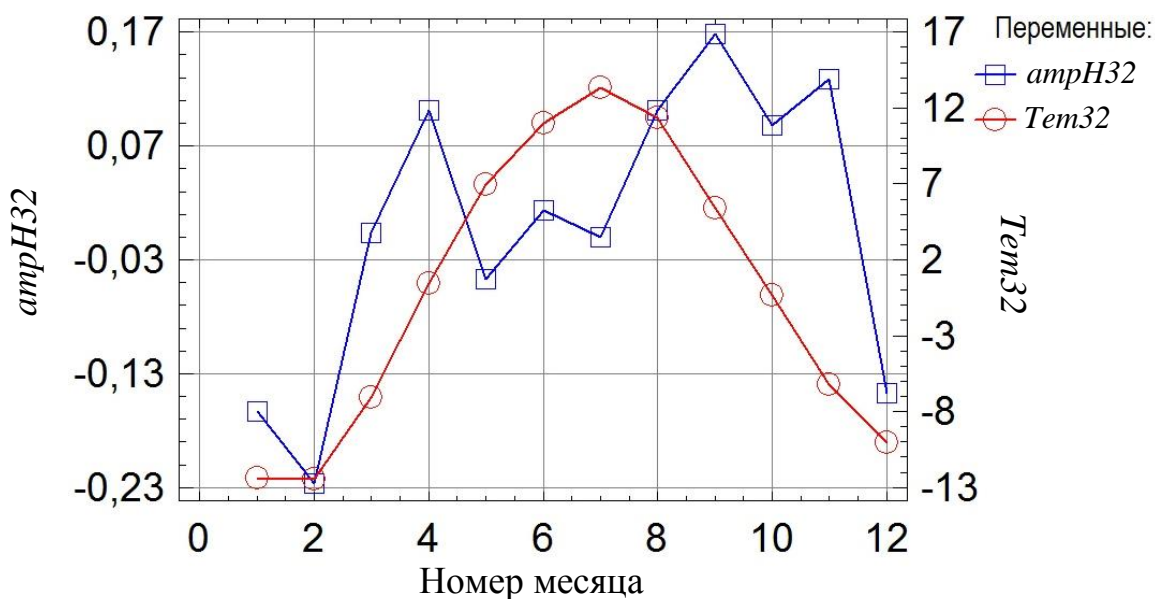


Рис. 9. Сезонные индексы рядов $ampH_{32}$ и температур Tem_{32}

Случайная компонента $X(t)$ ряда $ampH_{32}$ моделировалась, как и в случае более коротких рядов [1–9], комбинированным случайным процессом авторегрессии – скользящего среднего ARMA (p, q) [10], параметры p и q в котором означают порядок процессов авторегрессии и скользящего среднего. Модель имеет вид

$$X(t) = \sum_{i=1}^p \varphi_i \cdot X(t-i) + \varepsilon_t + \sum_{j=1}^q \theta_j \cdot \varepsilon_{t-j},$$

где ε_t – процесс белого шума (среднее $M\varepsilon_t = 0$, дисперсия $D\varepsilon_t = 0$); φ – авторегрессионные коэффициенты; θ – коэффициенты скользящего среднего.

При доверительной вероятности 90 % адекватность описания случайного остатка 32-летнего ряда *атрН* достигается при $p = 3$ и $q = 2$, то есть при тех же значениях, что и для ряда длиной в 29 лет (2010–2018 годы). Это указывает на короткую (около трех месяцев) «память» у исследуемой величины.

ВЫВОДЫ

1. Главный результат анализа состояния 32-летнего ряда наблюдений за показателем *pH* кислотности атмосферных осадков, выпадающих в Твери: наблюдавшееся в течение многих лет снижение среднемесячных значений показателя прекратилось. В течение пяти-шести последних лет (2015–2021 годы) средние значения показателя кислотности *pH* колебались в пределах 5,6–5,8, значит, временной ряд стабилизировался.

2. Принятая (начиная с 26-летнего ряда наблюдений) кубическая модель тренда в очередной раз подтвердила свою пригодность для удлинившегося (32-летнего) ряда.

3. Обнаружено, что циклическая компонента 32-летнего ряда среднемесячных значений исследуемого показателя *атрН* имеет относительно слабую (коэффициент корреляции – 0,202 8) отрицательную связь с циклической компонентой атмосферных осадков и относительно слабую положительную связь с циклической компонентой температур воздуха (коэффициент корреляции – 0,191 15). Тренд и случайная компонента ряда существенных изменений в результате удлинения ряда не претерпели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Качановский Ф.В. Динамика кислотности атмосферных осадков, выпадающих в Твери (статистический анализ) // *Вестник Тверского государственного технического университета*. 2009. Вып. 15. С. 199–203.
2. Качановский Ф.В. Кислотность атмосферных осадков, выпадающих в Твери (статистический анализ динамики) // *Вестник Тверского государственного технического университета*. 2012. Вып. 22. С. 82–87.
3. Качановский Ф.В. Связь кислотности атмосферных осадков, выпадающих в Твери, с температурой воздуха // *Вестник Тверского государственного технического университета*. 2013. Вып. 2 (24). С. 28–31.
4. Качановский Ф.В. Связь кислотности атмосферных осадков, выпадающих в Твери, с их количеством // *Вестник Тверского государственного технического университета*. 2015. Вып. 1 (27). С. 34–39.
5. Качановский Ф.В. Эволюция тренда и внутригодовой динамики кислотности осадков, выпадающих в Твери // *Вестник Тверского государственного технического университета*. 2016. Вып. 2 (30). С. 83–87.
6. Качановский Ф.В. Изменение оценок кислотности осадков, выпадающих в Твери, в результате удлинения ряда // *Вестник Тверского государственного технического университета*. 2017. Вып. 2 (32). С. 93–96.
7. Качановский Ф.В. Что происходит с кислотностью осадков, выпадающих в Твери? // *Вестник Тверского государственного технического университета*. 2018. Вып. 2 (34). С. 90–94.

8. Качановский Ф.В. Характер динамики кислотности осадков, выпадающих в Твери // *Строительство и землеустройство: проблемы и перспективы развития: Материалы Всероссийской научно-практической конференции, 15 мая 2019 г.* / под ред. А.А. Артемьева, В.В. Белова, Т.Р. Баркая. Тверь: ТвГТУ. 2019. С. 59–65.
9. Качановский Ф.В. О кислотности осадков, выпадающих в Твери // *Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии»*. 2020. № 2 (6). С. 66–75.
10. Качановский Ф.В. Поведение кислотности осадков, выпавших в Твери в 1990–2020 гг. // *Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии»*. 2021. № 3 (11). С. 105–113.
11. Тюрин Ю.Н., Макаров А.А. Статистический анализ данных на компьютере. М.: ИНФРА-М. 1998. 528 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

КАЧАНОВСКИЙ Феликс Вячеславович – доцент кафедры гидравлики, теплотехники и гидропривода, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: felix.kachanovsky@yandex.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Качановский Ф.В. Результаты очередного удлинения ряда наблюдений за кислотностью осадков, выпадающих в Твери // *Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии»*. 2022. № 3 (15). С. 83–93.

RESULTS OF ORDINARY LENGTHENING OBSERVATIONS THE PRECIPITATION'S ACIDITY IN TVER

F.V. Kachanovsky

Tver State Technical University (Tver)

Abstract. Analysis had made of dynamics of the precipitation acidity (atmospheric precipitation had fallen in Tver in 1990–2021 years). Time series models of the indicator pH and her evolution were examined. Qubic model have considered as adequate. Trend, cyclic component and seasonal indices of the indicator pH preserved his character in spite of time series lengthening.

Keywords: acidity, acid rain, precipitation, model, time series, trend, cyclic component, seasonal component, residuals, indicator pH .

REFERENCES

1. Kachanovsky F.V. The dynamics of the acidity of precipitation in Tver (statistical analysis). *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta*. 2009. Iss. 15, pp. 199–203. (In Russian).

2. Kachanovsky F.V. Acidity of atmospheric precipitation in Tver (statistical analysis of dynamics). *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta*. 2012. Iss. 22, pp. 82–87. (In Russian).
3. Kachanovsky F.V. Relationship between the acidity of precipitation in Tver and air temperature. *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta*. 2013. Iss. 2 (24), pp. 28–31. (In Russian).
4. Kachanovsky F.V. Relationship between the acidity of precipitation in Tver and their amount. *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta*. 2015. Iss. 1 (27), pp. 34–39. (In Russian).
5. Kachanovsky F.V. Evolution of the trend and intra-annual dynamics of the acidity of precipitation in Tver. *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta*. 2016. Iss. 2 (30), pp. 83–87. (In Russian).
6. Kachanovsky F.V. Changes in the estimates of the acidity of precipitation in Tver as a result of lengthening the series. *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta*. 2017. Iss. 2 (32), pp. 93–96. (In Russian).
7. Kachanovsky F.V. What happens to the acidity of precipitation in Tver? *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta*. 2018. Iss. 2 (34), pp. 90–94. (In Russian).
8. Kachanovsky F.V. The nature of the dynamics of the acidity of precipitation falling in Tver. *Construction and land management: problems and development prospects: Proceedings of the All-Russian Scientific and Practical Conference, May 15, 2019* / ed. A.A. Artemyev, V.V. Belov, T.R. Barkay. Tver: TVGTU. 2019, pp. 59–65. (In Russian).
9. Kachanovsky F.V. On the acidity of precipitation in Tver. *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta. Seriya «Stroitel'stvo. Elektrotehnika i himicheskie tehnologii»*. 2020. No. 2 (6), pp. 66–75. (In Russian).
10. Kachanovsky F.V. Behaviour of the precipitations acidity in Tver, 1990–2020. *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta. Seriya «Stroitel'stvo. Elektrotehnika i himicheskie tehnologii»*. 2021. No. 3 (11). pp. 105–113. (In Russian).
11. Tyurin Yu.N., Makarov A.A. *Statisticheskiy analiz dannykh na komp'yutere* [Statistical analysis of data on a computer]. Moscow: INFRA-M. 1998. 528 p.

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

KACHANOVSKY Felix Vjacheslavovich – Associate Professor of the Department of Hydraulics, Heat Engineering and Hydraulic Drive, FSBEI HE «Tver State Technical University», 22, embankment A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: felix.kachanovscky@yandex.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Kachanovsky F.V. Results of ordinary lengthening observations the precipitation's acidity in Tver // *Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology»*. 2022. No. 3 (17), pp. 83–93.