

The book cover features a stylized illustration. The left side is a blue sky with white raindrops falling over dark blue mountains. The right side is an orange sky with a silhouette of a forest. A dark blue rectangular box is centered over the sky, containing the title and authors' names in white text.

# АТМОСФЕРНА ДЕПОЗИЦИЯ В БЪЛГАРИЯ

под редакцията на  
Е. Георгиева и Е. Христова



# АТМОСФЕРНА ДЕПОЗИЦИЯ В БЪЛГАРИЯ

под редакцията на  
Емилия Георгиева и Елена Христова

## **АТМОСФЕРНА ДЕПОЗИЦИЯ В БЪЛГАРИЯ**

Сборник статии по проект  
**Изследване на процеси на пренос и депозиция  
на атмосферни замърсители в България,**  
ФНИ – Проект ДН 04/4 от 15.12.2016 г.

Редактори: Емилия Георгиева и Елена Христова

Текст © 2022

Предговор: Емилия Георгиева, Елена Христова

Статия 1: Лора Вълчева, Благородка Велева, Елена Христова;

Статия 2: Елена Христова, Емилия Георгиева, Крум Велчев;

Статия 3: Димитър Сираков, Мария Проданова, Кирил Славов;

Статия 4: Емилия Георгиева, Елена Христова, Димитър Сираков,  
Мария Проданова;

Статия 5: Христина Кирова, Емилия Георгиева, Елена Христова;

Статия 6: Татяна Спасова, Благородка Велева.

Издание © 2022 Херон Прес ООД

ISBN 978-954-580-394-9

*Всички права са запазени.*

*Всяко разпространяване извън Закона за авторското право и  
сродните му права, както и размножаване, микрофилмиране и  
преработка в различни електронни системи не е разрешено  
от издателството и автора.*

# АТМОСФЕРНА ДЕПОЗИЦИЯ В БЪЛГАРИЯ

под редакцията на  
Е. Георгиева и Е. Христова



ХЕРОН ПРЕС • СОФИЯ • ММХХІІ

## БЛАГОДАРНОСТИ

Основната част от представените данни и анализи, както и организирането и издаването на сборника, са финансирани от Фонд научни изследвания към Министерство на образованието и науката (договор ДН 04/4 от 15.12.2016 г.), на които благодарим.

Изказваме сърдечна благодарност на колегите от НИМХ, които помогнаха в различни етапи при изпълнението на проекта с пряко ангажиране и/или с полезни коментари – Илиан Господинов, Магдалена Корсачка, наблюдателите от станциите в София, Черни връх и Ахтопол. Подготвянето на този сборник не би било възможно без подкрепата на Мария Коларова, на която благодарим най-сърдечно. Дължим благодарност на Екатерина Бъчварова и Дамян Барантиев от ИИКАВ – БАН за участието им в началния етап на изследванията, както и за предоставените данни, получени в станция Ахтопол.

Признателни сме на Норвежкия метеорологичен институт за достъпа до данните, получени с модела EMEP-MSC-W.

## ПРЕДГОВОР

Отлагането (депозицията) на атмосферни замърсители е част от многобройни взаимосвързани процеси, включващи емисиите на различни вещества, техните химични трансформации, поглъщания и пренос, както и въздействието им върху земната повърхност. Изследванията на атмосферната депозиция са мотивирани главно от факта, че тя има съществено значение за редица актуални екологични проблеми:

- *Качество на атмосферния въздух и човешко здраве* – химичният състав на атмосферата се променя в резултат на вещества от естествен произход (напр. вулканичен) и антропогенен произход (индустриални и горивни процеси, селско стопанство, транспорт и др.). Независимо че в последните години емисиите на вредни вещества от антропогенен произход в Европа намаляват, концентрациите на някои замърсители като фини прахови частици, озон и азотни съединения остават в много райони по-високи от стойностите, определени като безопасни от Световната здравна организация. Депозицията на атмосферни примеси върху земната повърхност е естествен процес на почистване на атмосферата и има благоприятен ефект за качеството на въздуха. Изучаването на процесите, свързани с отлагането на различни елементи, способства не само за по-добро разбиране на причините за наблюдаваните концентрации на замърсители в приземния слой на атмосферата, но и дава възможност за по-добро прогнозиране на качеството на въздуха и ефектите му за човешкото здраве.

- *Екосистеми и биоразнообразие* – депозицията на сулфатни, азотни и амониеви йони има негативно въздействие върху растителността и повърхностите води, както и върху сгради с културно-историческо значение. В резултат на намаляването на серните емисии в Европа (главно от електроцентрали на твърдо гориво) отлаганията на серни съединения също намаляват, но в по-малка степен. Все още в югоизточна Европа има „горещи точки“ с повишени отлагания на серни съединения, докато проблеми с отлагания на нитратни съединения се отбелязват в северозападна Европа. Съвременните изследвания се фокусират върху по-

задълбочено изучаване на взаимодействието между атмосфера и биосфера като важен елемент в моделирането на динамиката на екосистемите и глобалния климат.

- *Климатични промени* – депозицията на атмосферни примеси променя хранителните вещества на почвите и способността им да улавят въглерода, като по-този начин повлияват глобалния цикъл на въглерода и азота.

Атмосферната депозиция зависи от редица физически, химически и метеорологични параметри, както и от процеси в различни хоризонтални мащаби. При далечния пренос на замърсители (трансграничен пренос) от значение са районът и процесът на формиране на въздушните маси и облачната вода. Химическите и физическите трансформации са различни за отделните реактивни газове и аерозоли, което води до фракциониране и изменение на масовата част на основните йони и микроелементи при атмосферния пренос. От друга страна, степента и видът на отлагане зависят и от локалните характеристики на подложната повърхност, както и от особеностите на локалните метеорологични условия.

Територията на България се характеризира със силно пресечен терен, което води до взаимодействие на атмосферни процеси с различни хоризонтални мащаби (от локален до трансграничен). Това предопределя по-голямата нееднородност в пространственото разпределение на депозициите от различен тип (сухи и мокри). Изучването на подобни явления е предизвикателство за използване на различни научни подходи и създаване на методики за дългогодишно следене на процесите на атмосферна депозиция и свързаните с това екологични проблеми.

Настоящият сборник обобщава изследванията в Националния институт по метеорология и хидрология (НИМХ) по отлагания на атмосферни замърсители в България. Представените анализи са получени главно в рамките на проекта „Изследване на процеси на пренос и депозиция на атмосферни замърсители в България“, финансиран от Фонд научни изследвания към Министерство на образованието и науката (договор ДН 04/4 от 15.12.2016 г.)

Сборникът се състои от шест статии, които наред с кратки обзори включат и резултати от експериментални наблюдения и от моделиране на процесите на атмосферно замърсяване.



## ПРЕДГОВОР

В първата статия е направен кратък обзор на изследванията върху атмосферната депозиция на замърсители за територията на България. Описани са съществуващите международни и национални мрежи за наблюдение на атмосферни отлагания. Обобщени са научните изследвания в НИМХ за периода 1985-2021г.

Във втората статия се разглеждат експерименталните методологии, използвани в НИМХ за изследване на химическия състав на различни по-вид отлагания, и са показани някои резултати от полевите кампании за наблюдения. Описани са използваните устройства за събиране на проби от суха и мокра (валеж) атмосферна депозиция, както и за събиране на облачна вода. Показано е сравнението на физико-химическия състав на валежни проби, събрани за периода юни – декември 2017 г. в София, Черни връх и Ахтопол. Също така е разгледано сравнението между химическия състав на валежна и облачна вода, събрани в периода 2017-2018 г. в синоптичната станция Черни връх.

Третата статия е посветена на моделирането на атмосферната депозиция. Детайлно е представена Българската система за прогноза на химическото време (БгСПХВ), оперативно работеща в НИМХ. Описани са продуктите ѝ, свързани с депозицията на атмосферни замърсители за територията на страната, и особеностите ѝ при изчисляване на отлаганията с валеж.

В четвъртата статия се анализирани моделни резултати за 2017 г. Направено е сравнение за отлаганията на серни и азотни съединения върху територията на страната, пресметнати с два модела (БгСПХВ и модела ЕМЕР-МSC-W на съвместната програма за мониторинг и оценка на разпространението на замърсителите във въздуха на далечни разстояния в Европа (ЕМЕР)). Направено е сравнение на моделните резултати с експерименталните данни, получени в станциите на НИМХ в София, Черни връх и Ахтопол.

В петата статия е представен обзор на изследванията, свързани с измерване на депозиции в станцията на НИМХ в Ахтопол за периода 2014 – 2021 г. Те включват както кампании за измерване на суха, мокра и обща депозиция с различна продължителност, така и използване на различни моделни системи за симулиране на депозициите в избрани периоди.

В последната статия е представен критичен преглед на изследванията на атмосферна депозиция на тежки метали и живак в

## ПРЕДГОВОР

България. Накратко е описана наличната информация за измерванията, изследванията и моделирането на разпространението и атмосферната депозиция на тежки метали с акцент върху живак.

Представените нови данни и анализи допринасят за по-добро разбиране на процесите на атмосферната депозиция в България и дават основа за по-нататъшни оценки на ефектите от отлаганията за селскостопанските земи, горския фонд, екосистемите и биоразнообразието в страната.

Вярваме, че предлаганият сборник е подходящ за широк кръг специалисти от областта на атмосферните изследвания и екологията.

Февруари 2022, София

*Емилия Георгиева и Елена Христова*

## СЪДЪРЖАНИЕ

ПРЕДГОВОР .....	v
<i>Лора Вълчева, Благородка Велева, Елена Христова:</i> Изследвания върху процесите на пренос и депозиция на атмосферни замърсители в България – кратък обзор .....	1
<i>Елена Христова, Емилия Георгиева, Крум Велчев:</i> Експериментални методи и резултати по химическия състав на атмосферната депозиция в България .....	33
<i>Димитър Сираков, Мария Проданова, Кирил Славов:</i> Числено моделиране на отлаганията на атмосферните замърсители .....	65
<i>Емилия Георгиева, Елена Христова, Димитър Сираков, Мария Проданова:</i> Депозиции на серни и азотни съединения в България – сравнение на моделни резултати и наблюдения .....	95
<i>Христина Кирова, Емилия Георгиева, Елена Христова:</i> Атмосферни депозиции в Ахтопол .....	129
<i>Татяна Спасова, Благородка Велева:</i> Критичен преглед на изследванията на атмосферна депозиция на тежки метали и живак в България .....	159

## ACKNOWLEDGEMENTS

The main part of the data and analysis presented, as well as the organization of the content and the publishing of this book, are funded by the Bulgarian National Science Fund at the Ministry for Education and Science (contract No DN 04/4-15.12.2016)

We are thankful to many colleagues at NIMH, who have contributed during various phases of the project activities, directly with work or indirectly with comments and discussions – Ilian Gospodinov, Magdalena Korsachka, and the staff at the synoptic stations Sofia, Cherni Vruh and Ahtopol. The preparation of this book would not be possible without the support of Maria Kolarova, to whom we express our deep gratitude. We wish to thank also Ekaterina Batchvarova and Damyan Barantiev, both from CAWRI-BAS, for their contributions at the initial phase of the project, and for the data from experimental campaigns in Ahtopol.

We acknowledge the Norwegian Meteorological Institute for providing free access to the modelling results of the model EMEP-MS-CW.

## PREFACE

The deposition of atmospheric pollutants is part of various interconnected processes including emissions of different substances, their chemical transformation, absorption and transport, as well as their impact on the Earth's surfaces. Research on atmospheric deposition is driven mainly by the fact that deposition processes are essential for recent environmental problems:

- *Air quality and human health* – the chemical composition of the atmosphere is changing due to substances from natural sources (e.g. volcanoes) and anthropogenic sources (combustion processes, industry, agriculture, transport, etc.) Despite the reduction of anthropogenic emissions in the last years in Europe, the air concentrations of some pollutants (particulate matter, ozone and nitrogen oxides) remain in many regions higher than the guideline limit values defined by the World Health Organization. The deposition of atmospheric constituents on terrestrial and aquatic surfaces is a natural process of self-cleaning of the atmosphere and has beneficial effects on the air quality. Thus, the investigation of deposition related processes contributes to a better understanding of monitored surface air concentrations and provides also a possibility for improved air quality forecasting and health impact assessments.

- *Ecosystems and biodiversity* – The deposition of sulphates, nitrates and ammonium has a negative impact on vegetation and surface waters, as well as on buildings, historical monuments and cultural heritage objects. Following the reduction of sulphur emissions in Europe (mainly from coal fired thermal power plants), the sulphur depositions are also decreasing, but to a smaller extent. In Southeast Europe, there are still “hot points” with elevated sulphur depositions and problems with nitrogen deposition are reported for Northwest Europe. The current research focusses on in-depth analysis on the interactions between atmosphere and biosphere as a key element in modelling of ecosystem's dynamics and global change.

- *Climate change* – The deposition of atmospheric compounds has a profound impact on the soil nutrition characteristics and the soil ca-

pability for carbon sequestration, and in this way it changes the global carbon and nitrogen cycle.

Atmospheric deposition depends on various chemical, physical and meteorological parameters, as well as on certain atmospheric processes occurring in different spatial scales. For the long-range (transnational) transport of pollutants, the regions, where the air masses and the cloud water are formed, play an important role. The physico-chemical transformations depend on the type of the reactive gases and aerosols, thus leading to fractionation and changes in the mass of main ions and microelements during the transport. On the other hand, the extent and the type of deposition depend locally on both characteristics of the surface and meteorological conditions.

The territory of Bulgaria has a complex relief (terrain) and the atmospheric processes take place at different spatial scales (from local to trans-boundary). As a consequence, wet and dry depositions spatial patterns are characterized by strong non-homogeneities. The investigation of such phenomena poses challenges in use of different approaches and in elaboration of methodologies for long-term studies on atmospheric deposition and related ecological issues.

This book summarizes the investigations on atmospheric depositions in Bulgaria taken at the National Institute of Meteorology and Hydrology (NIMH). The presented analysis and results were mainly obtained in the frame of the project “Study on transport processes and deposition of atmospheric pollutants in Bulgaria” supported by the Bulgarian National Science Fund at the Ministry for Education and Science (contract No DN 04/4-15.12.2016).

The book includes six articles providing brief overviews on main project issues, as well as results from observational campaigns and chemical transport models.

The first article gives an overview of studies focused on deposition of atmospheric pollutants in Bulgaria. The existing international and national monitoring networks on deposition fluxes are described. The research carried out at NIMH in the period of 1985–2021 is summarized.

In the second article, the experimental methodologies used at NIMH for analyzing the chemical composition of different types of deposition are presented. Some results obtained in field campaigns for collection of deposition samples organized by NIMH are shown. The devices used for sampling of dry and wet depositions and cloud water are described

also. A comparison of the physico-chemical composition of precipitation samples, collected in the period from June to December 2017 at Sofia, Cherni Vruh and Ahtopol is presented. Further, a comparison between the chemical composition of precipitation samples and cloud water samples, collected in the period 2017–2018 at the synoptic station Cherni Vruh is discussed.

The third article is on modelling of atmospheric deposition at NIMH. The Bulgarian Chemical Weather Forecast System (BgCWFS) – running operationally at NIMH – is given in detail. The output of BgCWFS is discussed in depth, including parameters related to wet and dry depositions. The method adopted for estimation of wet depositions is outlined.

In the fourth article, a comparison of sulphur and nitrogen (reduced and oxidized) depositions estimated by two model systems (BgCWFS and EMEP-MS-CW, the model of the co-operative programme for monitoring and evaluation of the long-range transport of air pollutants in Europe) is presented. Further, the model results and the data collected in 2017 at Sofia, Cherni Vruh and Ahtopol stations are compared also.

The fifth article summarizes the research on atmospheric deposition in Ahtopol, a town at the southern Bulgarian Black Sea coast. Observational data collected during various field campaigns in the period of 2014–2021 are outlined. Results for the chemical composition of wet, dry and total deposition samples are provided, along with some modelling results for selected periods.

In the last article, a critical overview of investigations on depositions of heavy metals and mercury in Bulgaria is given. The text summarizes the current information for measurements, research and models of dispersion and atmospheric deposition of heavy metals with a focus on mercury.

The newly obtained data and analysis presented in this compilation contribute to a better understanding of atmospheric deposition processes in Bulgaria and provide a solid base for further assessments of deposition effects on agricultural lands, forestry, ecosystems and biodiversity in the country.

We believe, this book is suitable for a wide range of experts in the field of atmospheric sciences and ecology.

February 2022, Sofia  
 Emilia Georgieva and Elena Hristova

## ABSTRACT'S CONTENTS

PREFACE .....	xi
<i>Lora Valcheva, Blagorodka Veleva, Elena Hristova:</i> Studies on Atmospheric Pollutant Transport and Deposition Processes in Bulgaria – a Brief Review .....	32
<i>Elena Hristova, Emilia Georgieva, Krum Velchev:</i> Experimental Methods and Results on Chemical Composition of Atmospheric Deposition in Bulgaria .....	64
<i>Dimiter Syrakov, Maria Prodanova, Kiril Slavov:</i> Numerical Modeling of Atmospheric Deposition .....	94
<i>Emilia Georgieva, Elena Hristova, Dimiter Syrakov, Maria Prodanova:</i> Deposition of Sulphur and Nitrogen in Bulgaria – Comparison of Modelling Results and Observations .....	128
<i>Hristina Kirova, Emilia Georgieva, Elena Hristova:</i> Atmospheric Depositions in Ahtopol .....	158
<i>Tatiana Spassova, Blagorodka Veleva:</i> Critical Review of the Research on Atmospheric Deposition of Heavy Metals and Mercury in Bulgaria .....	192



# ИЗСЛЕДВАНИЯ ВЪРХУ ПРОЦЕСИТЕ НА ПРЕНОС И ДЕПОЗИЦИЯ НА АТМОСФЕРНИ ЗАМЪРСИТЕЛИ В БЪЛГАРИЯ – КРАТЪК ОБЗОР

**Лора Вълчева\* Благородка Велева, Елена Христова**

*Национален институт по метеорология и хидрология,  
бул. Цариградско шосе 66, София 1784, България*

**Резюме:** В тази част е направен кратък обзор на изследванията върху атмосферната депозиция на замърсители за територията на България. Описани са съществуващите международни и национални мрежи за наблюдения на атмосферни отлагания. Изследванията на замърсяването на въздуха и на химическия състав на валежите за територията на България имат дълга история. През последните десетилетия броят на интердисциплинарните изследвания нарастна съществено и това е предпоставка за напредъка при изясняването на комплексните физични и химични процеси в атмосферата. Представени са част от научните изследвания, провеждани през последните години в Националния институт по метеорология и хидрология за периода 1985–2021 г. Основна част от тях са насочени към изучаване на депозицията на атмосферни замърсители както в градски и планински райони, така и в крайбрежните зони на Българското Черноморие. Разгледани са и публикации, свързани с изследване на пренос на прах от пустинни райони и влиянието му върху състава на атмосферната депозиция в България. Също така е представена информация за развитието на българските числени модели за описание и прогноза на замърсяването на въздуха и депозиция.

**Ключови думи:** атмосферна депозиция, замърсяване, експериментални изследвания, моделиране на атмосферната депозиция.

---

\* Автор за кореспонденция – e-mail: [lora.valcheva@meteo.bg](mailto:lora.valcheva@meteo.bg)

## 1 Значимост на проблема. Основни понятия

Замърсяването на въздуха е локален проблем за райони в близост до индустриални източници, топлоелектроцентрали, транспортни артерии, урбанизирани територии с отчетливо влияние върху човешкото здраве и околната среда. Същевременно атмосферното замърсяване е и глобално явление, което се дължи на антропогенните емисии на устойчиви на химически трансформации съединения, които в резултат на процесите на адвекция и дифузия се разпространяват в атмосферата на цялата земя и водят до постепенното нарастване на концентрациите им и ефекти върху климатичната система.

Независимо че в последните години емисиите на вредни вещества от антропогенен произход в Европа намаляват [1], концентрациите на някои замърсители като фини прахови частици, озон и азотни съединения остават в много райони по-високи от стойностите определени като безопасни от Световната здравна организация [2]. Постъпилите във въздуха замърсители претърпяват различни процеси на смесване, химически трансформации, взаимодействие с водната пара и с подстилащата земна повърхност. Взаимодействието на замърсители с водата в атмосферата води до промяна в химическия състав на водните капки и на валежа. Основни газови замърсители  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$  – резултат на процесите на изгаряне на изкопаеми горива – при разтваряне във вода променят киселинността и подкиселяват водните разтвори. Илюстрация на процесите на атмосферна депозиция е представена на Фиг. 1.

За първи път киселинните дъждове са споменати от фармацевтът Ducrost през 1845 г. Човекът, който пръв провежда задълбочени проучвания на киселинни дъждове и вредните им въздействия, е Robert Smith (1872 г.). Киселините дъждове могат да се причинят от локален или далечен пренос на вкиселяващи замърсители. През 1881 г. Brogger за първи път споменава за възможността от замърсяване на Норвегия, причинено от далечен пренос [3].

Депозицията на сулфатни, азотни и амониеви йони има негативно въздействие върху растителността и повърхностите води, както и върху сгради с културно-историческо значение. Макар че вниманието към тези явления бележи бум през 70-те и 80-те години с изследвания на т.нар. киселинни дъждове в Северна Европа и



Фигура 1. Схема – илюстрация на цикъла на депозиция на вкисляващи вещества (адаптирана по US EPA, <https://www.epa.gov/>).

САЩ [3], проблемът продължава да е актуален и днес. Една от основните причини е, че намаляването на серните емисии (главно от електроцентрали на твърдо гориво) не води в същата степен до намаляване на депозицията на подкиселяващи вещества, което фокусира вниманието на изследователите в последните години върху трансграничен пренос на замърсители, емисии от корабоплаване и селско стопанство и по-задълбочено изучаване на депозицията на азотни съединения [4, 5].

Депозицията на атмосферни примеси променя хранителните вещества на почвите и способността им да улавят въглерода, като по този начин повлияват глобалния цикъл на въглерода и азота. Процесите на депозиция имат връзка и с промените на климата и задължително се отчитат при различни климатични сценарии [6].

Най-общо атмосферната депозиция на газове и аерозоли се разглежда като отлагане в сухо време (суха депозиция) или при наличие на валеж (мокра депозиция), като механизмите на депозиция са различни. Сухо отлагане е процес на пренос на вещества от въздуха към подлежащите повърхности при директен контакт и включва атмосферна турбулентна дифузия, адсорбция, абсорбция,

импакция и гравитационно утаяване. Процесът на сухо отлагане се влияе от вида на подлежащата повърхност (напр. почва, скала, вода, растителни видове) и повърхностните условия (влажност, листна площ, отваряне на stomатата) [7].

За по-грубодисперсната фракция аерозолни частици скоростта на депозиция се контролира от гравитационното отлагане, като скоростта се пресмята съгласно (1):

$$v_s = \frac{\rho_p D_p^2 g C_c}{18\eta}, \quad (1)$$

където:  $D_p$  е диаметърът,  $\rho_p$  е плътността на частицата;  $C_c$  е корекционен фактор на Кънингам (Cunningham correction factor);  $\eta$  е вискозитет на въздуха –  $1.73 \times 10^{-5}$  kg/(m.s) при стандартно налягане  $p = 1013$  hPa и  $T = 273$  K.

Различни метеорологични параметри оказват влияние върху скоростта на сухо отлагане: динамичната скорост  $u_*$ , височината на слоя на грапавост  $z_0$ , размерът на частиците, класът на устойчивост. Следвайки [8, 9], скоростта на сухо отлагане, базирана на подхода на съпротивленията (resistance approach) за частици и газове, може да се изрази като:

$$v_d^{-1} = \int_0^{z_2} \frac{dz}{K(z)} = r = r_a + r_b + r_c, \quad (2)$$

където:

- $r_a = u(z)/u_*^2$  е аеродинамично съпротивление за пренос през зоната на турбулентност (the resistance to transport through the turbulent zone), като динамичната скорост  $u_*$  е  $u_* = \kappa u(z)/\ln(z/z_0)$ ,  $\kappa = 0.4$ , най-често  $z_0 = 0.15z$ ,  $z_0$  за море в зависимост от вълнението е  $10^{-3} \times 10^{-4}$  m;
- $r_b = 1/(Bu_*)$  е съпротивление на подслоя, или квази-ламинарно съпротивление ( $B$  е числото на Стентон, sublayer Stanton number,  $B = 0.01$  по-нататък). Съпротивлението на подслоя  $r_b$  може да се изрази чрез числото на Шмид  $r_b = 5c^{2/3}/u_*$  и Стокс (St);
- $r = 0$ , съпротивление на stomатата при растения (stomatal resistance) за мокра повърхност.

Само за частици,  $r = 0$  и, следвайки [10], се получава уравнението:

$$v_d = \frac{1}{r_t} = \frac{1}{r_a + r_b + r_a r_b v_s} + v_s. \quad (3)$$

Така скоростта на суха депозиция на частици е реципрочна на три последователни съпротивления в серия ( $r_a$ ,  $r_b$ ,  $r_a r_b v_s$ ) и едно успоредно ( $1/v_s$ ). Съпротивлението  $r_a r_b v_s$  е виртуално и не е истинско физическо съпротивление. Аеродинамичното и квазиламинарното съпротивление зависят от скоростта на вятъра, височината на растителността, размера на листата и атмосферната стабилност. Най-общо с нарастване на скоростта на вятъра и височината на растителността  $r_a + r_b$  намалява, или скоростта на депозиция  $v_d$  нараства.

Друг, по-прост, експериментален подход за дефиниране на скоростта на сухо отлагане  $v_d$  се дава с отношението на депозираното количество върху единица повърхност  $F$  към концентрацията в единица обем  $C(z)$  на определена височина над повърхността, или

$$v_d = \frac{F}{C(z)}. \quad (4)$$

Така съответните физически и химически процеси се изразяват с един наблюдаем параметър,  $v_d$ , който слабо се изменя със  $z$  в долните  $\sim 100$  m [10].

Мокрото отлагане е процес на изчистване на атмосферата от примеси – газове и/или частици от водата в течна (капки) или твърда фази (ледени кристали или снежинки). В зависимост от мястото на активиране на водните капки различаваме вътрешно облачно измиване (директно попадане на аерозола или газовата молекула в кондензиращите се валежни капки) и подоблачно измиване (изваляване на капките и адсорбцията на примеси през подоблачния въздушен слой). Депозицията при мъгла или ниски облаци в планински местности е специфично явление, което се характеризира с по-високи концентрации на йоните, и може да има съществено принос към общата депозиция. Например за гористите райони на Чехия тя е 50–100% от общата депозиция на сулфати [11].

Валежите имат по-съществено принос върху сумарната атмосферна депозиция в страните с умерен климат. Скоростта на пренос

на  $i$ -тия газ или частици при подоблачно измиване може да се запише като:

$$W_{\text{rain}}^i = \Lambda_i C_i,$$

където  $\Lambda_i$  е коефициент на очистване на  $i$ -тия газ или частица.

За изменението на концентрацията при постоянен коефициент  $\Lambda$  може да запишем:

$$C = C_0 e^{-\Lambda t}.$$

Теоретично  $\Lambda$  е функция на спектъра на дъждовните капки, физическите и химически свойства на частиците или газа и на скоростта на изваляване. В [12] са публикувани данни от 20 полеви експерименти, в които се дава стойност за медианата от  $1.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  в интервал от  $0.4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  до  $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Там също така се дават почти еднакви стойности за вътреоблачното и подоблачното измиване. За  $\text{SO}_2$  то е около  $2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Използването на  $\Lambda$  в моделиране на мократа депозиция описва най-общо порядъка на процесите [12]. Оценка на сухата и мокра депозиция в регионалните модели за качество на въздуха е представена в работата [13], в която се обобщават резултатите от дейностите в рамките на проекта AQMEII4 (Phase 4 of the Air Quality Model Evaluation International Initiative).

Един емпиричен коефициент за оценка на мократа депозиция е коефициентът на измиване от валежите  $W_r$  (Washout ratio). Ако  $C_{i,\text{rain}}$  and  $C_{i,\text{air}}$  са концентрациите във валежа и във въздуха при земята, то коефициентът на измиване от валежите  $W_r$  е:

$$W_r = \frac{C_{i,\text{rain}}(x, y, 0, t)}{C_{i,\text{air}}(x, y, 0, t)}. \quad (5)$$

Потокът на отлагане с валежите може да се опише като:

$$F_w = C_{i,\text{rain}}(x, y, 0, t) \cdot p_0,$$

където  $p_0$  е интензивността на валежа в mm/h.

Друга важна величина е скоростта на мокро отлагане, дефинирана като  $u_w$ :

$$u_w = \frac{F_w}{C_{i,\text{air}}(x, y, 0, t)} = \frac{C_{i,\text{rain}} p_0}{C_{i,\text{air}}(x, y, 0, t)} = w_r p_0. \quad (6)$$

Отложените примеси върху земната повърхност могат да бъдат ресуспендирани в резултат на ветровия захват или ветровата ерозия на почвата, понякога усилена от човешката дейност, както и от други явления, например пожари или горене на биомаса. За някои примеси е възможно обратен поток от вече отложени върху подложната повърхност обратно към атмосферата газове – например  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ .

Процесът на ресуспендиране може да се характеризира с *фактора на ресуспензия* ( $C_{i,\text{air}}/S_{i,\text{ground}}$ ,  $S_{i,\text{ground}}$  е площното замърсяване на 1-ца повърхност) или със *скоростта на ресуспензия* (частта от замърсяване, ресуспендирана за единица време). Стойностите на фактора на ресуспензия, ако се отчита влиянието на скоростта на вятъра и размера на частиците, могат да варират в широк диапазон,  $10^{-10} \div 10^{-4} \text{ m}^{-1}$  съгласно [14, 15].

При нормални условия дъждовната вода често е по-кисела поради естествени емисии от  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  и органични киселини. За разлика от дестилираната вода, която има  $\text{pH} = 7$ , неутралните валежи са с  $\text{pH} 5.6\text{--}5.8$ . Типични стойности на  $\text{pH}$  на киселинните валежи, които са причинени от антропогенни емисии, са в диапазона  $3.5\text{--}5.0$ . Емисиите от амоняк ( $\text{NH}_3$ ) ще неутрализират отлагането и дори ще го направят алкално, но това може да причини вкисляване на почвата чрез нитрификация [10].

Киселинните валежи са идентифицирани като основен проблем за околната среда в Европа и Източната част на Северна Америка от 60-те и 70-те години на XX век във връзка с наблюдаваните екологични проблеми в гори и водоеми в САЩ и Северна Европа. Изучаването на киселинните валежи (мокро отлагане на нитрати и сулфати), както и отлагането на други субстанции и тежки метали, се превръща в един от най-значимите изследователски проекти през следващите десетилетия както по продължителност, така и по международно научно сътрудничество и връзки с международни конвенции за опазване на околната среда [16–18].

## 2 Мрежи за мониторинг на химически състав на валежа

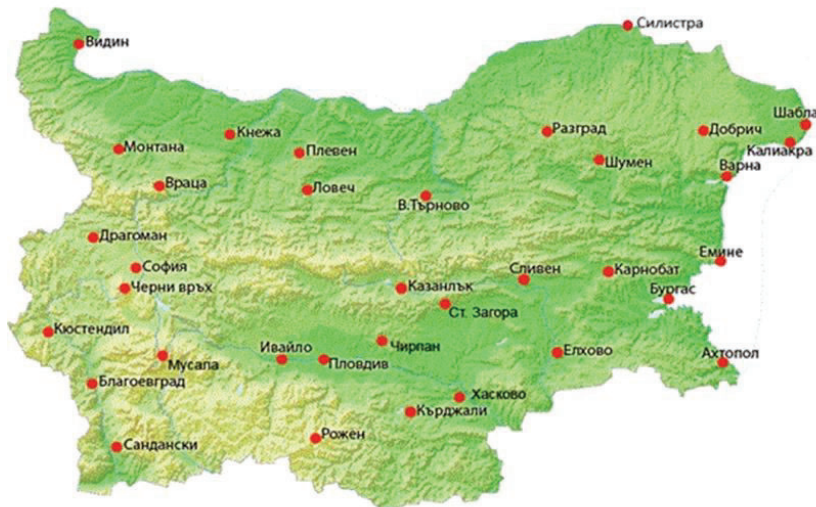
Създадени са международни програми и мрежи за дългосрочно наблюдение на атмосферната депозиция. По-големи такива са: Националната програма за атмосферно отлагане в САЩ [19]. Мре-

жата за наблюдения качеството на валежите в Канада [20], Мрежата за киселинни дъждове в Източна Азия [21], Мрежата за химия на валежите в Африка [22]. Програмата за мониторинг и оценка на далечния пренос на замърсители в Европа ЕМЕР<sup>2</sup> към Конвенцията за трансграничното замърсяване на въздуха на далечни разстояния за намаляване на подкиселяването, еутрофикацията и тропосферния озон [23]. Световната метеорологична организация създава специална група по атмосферна химия и депозиция към Програмата за глобално наблюдение на атмосферата (WMO-GAW) [24].

На територията на България съществуват различни мрежи/системи за мониторинг на околната среда.

## 2.1 Мрежа за мониторинг на химически състав на валежите към НИМХ

Мрежата за мониторинг на химическият състав на валежит е изградена и поддържана от НИМХ от 1998 г. включва 35 метеорологични станции две от тях са високопланински (Мусала и Черни връх) и използва пасивни (неавтоматични) устройства за събиране на валежи (Фиг. 2).



Фигура 2. Мрежа по химия на валежите в НИМХ.

<sup>2</sup>[www.emep.int](http://www.emep.int)



В цялата мрежа оперативно се измерва киселинност/алкалност (рН) на валежите, а в 5 от тях от 2017 г. се измерва и специфичната електропроводимост (ЕС). Получената информация се представя в седмични и месечни бюлетини на НИМХ.

## **2.2 Националната система за мониторинг на околната среда (НСМОС)**

НСМОС се създава и функционира в съответствие с чл. 1, т. 7 от Закона за опазване на околната среда. Системата осигурява своевременно и достоверна информация за състоянието на елементите на околната среда и факторите, въздействащи върху нея, въз основа на която да се правят анализи, оценки и прогнози за обосноваване на дейностите по опазване и защита на околната среда от вредни въздействия. Тя се ръководи от Министъра на околната среда и водите чрез Изпълнителната агенция по околна среда. ИАОС администрира Националната система за мониторинг на територията на цялата страна, като осигурява материално-техническите, методически и програмно-информационните ресурси, необходими за нейното функциониране и развитие. Всички измервания и наблюдения се извършват от структурите на ИАОС по единни, унифицирани методи за пробонабиране и анализи при спазване на процедурите за осигуряване на качеството на измерванията и данните ИАОС, поддържа информационни бази данни на национално и регионално ниво. НСМОС включва и контролно-информационните системи за: емисии на вредни вещества с атмосферния въздух; емисиите на отпадъчни води във водни обекти; информационна система за отпадъците; информационна система за опазване на земните недра.

Мрежите за мониторинг на качеството на водите обхващат мрежите за повърхностни води (включително плаващи наноси), за подземни води, за морски води, контролно-информационна система за отпадъчните води. Към всяка една от мрежите са включени станции и/или пунктове за наблюдение на състоянието на водите.

В рамките на тази система функционира и мониторинг на атмосферната депозиция в горски райони. В 4 станции – Юндола, Витиня, Рожен и Старо Оряхово, се измерва химически състав на сумарната атмосферна депозиция в горски условия. Последните докладвани резултати за 2019 г. показват по-малка киселинност

на валежите в района на Витиня (станция номер SP0001), докато депозицията на амоняк, азот и фосфор се е увеличила [25]. Най-значима депозиция на основни йони е от калций, магнезий и калий, сред металите са Cu, Zn, Pb, Mn и Al. Депозицията на аниони и катиони в станция Старо Оряхово (SP0001) през 2019 г. е значително по-малка, най-вероятно поради по-малкото количество валеж.

### **2.3 Система за мониторинг на качеството на атмосферния въздух**

Националната система за мониторинг на околната среда извършва оценка на качеството на атмосферния въздух (КАВ) върху територията на страната. Тя е разделена на 6 района за оценка и управление на КАВ, утвърдени със Заповед № 969/21.12.2013 г. на министъра на околната среда и водите. Националната система за мониторинг на качеството на атмосферния въздух на МОСВ се състои от 50 стационарни пункта, в т.ч. 9 пункта с ръчно пробонабиране и последващ лабораторен анализ, 30 автоматични измервателни станции (АИС), 7 автоматични ДОАС системи (работещи на оптичен принцип), както и 4 АИС за мониторинг на качеството на атмосферния въздух в горски екосистеми – комплексен фонов мониторинг (КФС) – „Рожен”, „Юндола”, „Витиня” и „Ст. Оряхово”. Ежедневно се контролират концентрациите на основните показатели съгласно със закона за чистотата на атмосферния въздух: общ прах, фини прахови частици (ФПЧ10, ФПЧ2.5), серен диоксид, азотен диоксид/азотни оксиди, въглероден оксид, озон, бензен, олово, кадмий, никел, арсен, полициклични ароматни въглеводороди (ПАВ). Всички автоматични станции (АИС и ДОАС) работят в непрекъснат режим на работа (24 часа), като данните от тях чрез система за пренос на данни в реално време постъпват в регионални диспечерски пунктове (РДП) в РИОСВ – регионални бази данни, и в централния диспечерски пункт (ЦДП) в ИАОС София, където се намира Националната база данни за КАВ. Системата осигурява навременно предоставяне на информация за качеството на въздуха на обществеността и отговорните институции. Ръчните пунктове за мониторинг на въздуха работят само в светлата част на денонощието (4 пробовземания на ден, 5 дни в седмицата). За изготвяне на оценка на КАВ от ръчните пунктове са включени само данни за регистрираните средночасови концентрации. За тези пункто-

ве не е извършвано сравнение на регистрираните концентрации с денонощните норми на контролираните замърсители, тъй като техният времеви обхват не позволява да се направи точна оценка на нивата на замърсителите в денонощен аспект. Тези данни имат само индикативен характер. Това не се отнася за показателите общ прах, ФПЧ10, олово, кадмий и ПАВ, за които пробовземането е с продължителност 24 часа. Дейността на Националната система за мониторинг на качеството на атмосферния въздух се регламентира със Заповед № 66/28.01.2013 г. на Министъра на околната среда и водите, в т.ч. брой, вид на пунктовете, контролирани атмосферни замърсители, методи и средства за измерване. Системата за качеството на атмосферния въздух разполага и с 6 броя мобилни автоматични станции (МАС), включени в регионалните лаборатории в София, Пловдив, Плевен, Стара Загора, Варна и Русе. Станциите са разпределени пропорционално по територията на страната, като дават възможност за обслужване на територията на цялата страна. Мобилните автоматични станции се използват за извършване на допълнителни измервания в райони, в които липсват или е ограничен броят на стационарните пунктове както и при аварийни ситуации, поръчки от държавни и общински организации, за проследяване на ефекта от изпълнението на общинските програми за намаляване нивото на атмосферните замърсители и др. [26].

### **3 Кратък преглед на получените резултати в България**

Едни от първите разработки, засягащи темата по киселинност на валежите в НИМХ, започват под авторството на Лейла Семерджиева през 1985 г. Научният отчет е на тема „Разработка и усъвършенстване на методи и прибори за определяне замърсяването на въздуха“, ИХМ, 1985г. Отчетът е свързан с проучване на Пазарджишкото поле и Рила планина [27]. Наблюдават се киселинни валежи, дължащи се на далечен и мезомащабен пренос главно от северо-запад и югозапад, също така и емисии от национални източници. В Пазарджишкото поле е констатиран валеж с  $pH = 2.8$ . Друг впечатляващ факт са изцяло киселинните валежи през летния сезон за пункт Надарица в Рила 62.5%, породени от липсата на неутрализиращо влияние на прах от антропогенен произход. Друга част от изследванията са свързани с реките Благоевградска Бистрица и р. Хайдушка, където се споменава тяхното подкиселяване [27].

На национално ниво изследванията на отлагане на замърсители имат епизодичен характер. Една част от тях са свързани с проучване на отлагания върху залесени местности с най-често срещани дървесни видове в различни райони на страната [28–31]. Тези изследвания се базират на измервания на обща депозиция и са използвани за определянето на критичните натоварвания за подкиселяващи замърсители и тежки метали и риска от увреждания на различен тип гори. Друга част са свързани с анализ на метеорологичните условия и преноса на въздушни маси върху химическия състав на валежите по измервания на Черни Връх, Мусала и София, както и влияние на химическия състав на валежите върху повърхностните води [32, 33].

Част от научните изследвания провеждани през последните години в Националния институт по метеорология и хидрология (НИМХ) са насочени към изучаване на депозицията на атмосферни замърсители както в градски и планински райони, така и в крайбрежните зони на Българското Черноморие. Основната цел е получаването на нови знания за атмосферната депозиция на сулфати и нитрати в България, в това число и в крайбрежните райони, както и изготвяне на методики за определяне на тези депозитии регулярно, на годишна база [34–38].

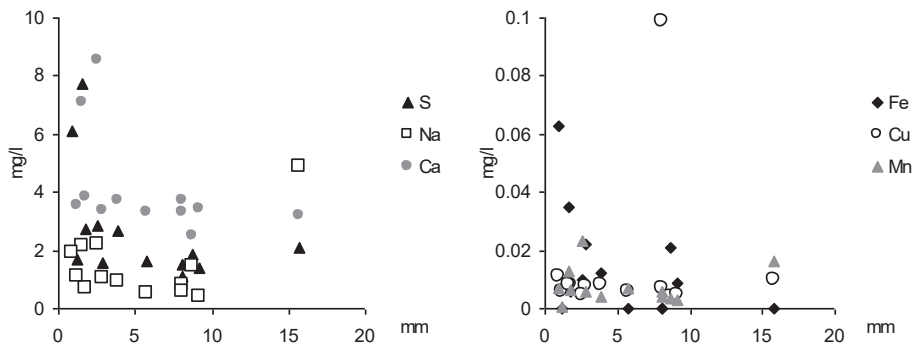
Една част от тези изследвания са насочени върху изследване на физико-химичния състав на валежите с цел увеличаване познанието за качеството на валежите в Източна Европа [39–41], други изследват връзката на концентрациите на серния диоксид и азотния диоксид с рН на валежите в София [38]. В рамките на проект SAAP4FUTURE [42] в 2 станции в региона на Бургас и 2 станции в района на Къркларели (Турция) е изследван химическия състав на валежите от Е. Христова и колектив [41]. Други изследвания, свързани с физико-химичния състав на валежите, депозицията на сяра и азот в България, както и моделирането на депозицията на основни замърсители с модела WRF-CMAQ, се провеждат в рамките на проект DEP [43]. Резултатите от редица изследвания показват колко е важно да има мониторинг на химическия състав на валежите в България [35, 36, 44–46].

Изследванията на замърсяването на въздуха и на киселинността на валежите на територията на България имат дълга история. Задачата е интердисциплинарна, доколкото съставът на атмосфер-

ния въздух и киселинността на валежите зависят от редица фактори, включващи процесите на хоризонтална и вертикална адвекция и дифузия, количеството и вида на емисиите на атмосферни замърсители, протичащите химични трансформации, процесите на суха и мокра депозиция на замърсители и др. Акцентът в редица изследвания много често е насочен към изясняване само на част от процесите, определящи състава на атмосферния въздух и/или химическия състав на валежите. По този начин в исторически план се е получило естествено разделение на изследванията – едни колективи разглеждат преди всичко процесите на пренос в атмосферата на замърсители от източниците, а други колективи изследват химическия състав на пробите при суха и мокра депозиция на замърсители. В някои изследвания се разглеждат само урбанизираните райони, където има съществено влияние на замърсителите с антропогенен произход, а в други се разглеждат отдалечени от големите градове фонови райони – най-често в Европа това са планински области. През последните десетилетия броят на интердисциплинарните изследвания нарастна съществено и това е предпоставка за напредък при изясняването на комплексните физични и химични процеси в атмосферата.

В изследването [28] се разглежда сухата и мокра депозиция на  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$  в станция Овнарско, Рила. Киселинността на валежите е определена през 1998 г. и е със средна стойност  $\text{pH} = 4.5$ . Това е неочакван резултат, доколкото изследваният район е далеч от големи източници на атмосферни замърсители. Съдържанието на нитрати в дъждовните проби е относително ниско. Концентрациите на хлориди, сулфати и тежки метали предполагат естествен произход. В същата станция през топлите полугодия на 1992 и 1993 г. са проведени кампании за определяне на концентрацията на замърсители в атмосферния въздух (аспирационен метод с филтри) и е изчислена сухата депозиция. Отново съдържанието на  $\text{SO}_4^{2-}$  е високо и по-скоро съответства на силно замърсени райони. От друга страна, концентрациите на  $\text{NO}_3^-$  са ниски. Отношението  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  е около 10. Без наличието на информация за източниците на замърсители и атмосферната циркулация авторите не са в състояние да дадат обяснение на измерените концентрации.

Резултати от изследване на атмосферната депозиция в крайбрежен район за едногодишен период са показани на Фиг. 3 [47].



Фигура 3. Концентрация на макро (S, Na, Ca) и микроелементи (Cu, Fe, Mn) в сборни/компонитни 10 дневни валежни проби в станция Варна. Анализите са направени с ICP-MS [47].

Концентрацията на сулфати намалява няколко пъти в зависимост от количеството валеж, разгледано в три градации, Табл. 1. Концентрацията на нитрати, която е от 3 до 10 пъти по-малка от тази на сулфатите, намалява, но в далеч по-малка степен.

Таблица 1. Средни стойности на концентрациите на  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$  по данни на концентрациите от 6 часови валежни проби от станция Варна през 2003 г.

Валеж [mm]	$\text{SO}_4^{2-}$ [mg/l]	$\text{NO}_3^-$ [mg/l]
0–4.9	7.73	0.81
5–9.9	3.85	0.79
> 10	1.27	0.51

Детайлно изследване на химическия състав на валежите в горски район на територията на България е направено в [31]. Анализирани са валежни проби за 6-годишен период (1995–2000 г.), събрани в Петрохан, Стара планина. Средната стойност на pH на валежните проби за разглеждания период е 5.1 – слабо киселинни валежи. Оценено е, че около 94% от подкиселяващите йони са неутрализирани от алкалните йони. Основните аниони във валежните проби са  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , които съставляват съответно 39% и 38% от всички аниони. От катионите с най-големи концентрации са  $\text{Ca}^{2+}$  (39%) и  $\text{NH}_4^+$  (25%). Анализите са показали, че съществена част от

замърсителите са с антропогенен произход. Най-вероятно йоните  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  са резултат на далечен транспорт на антропогенни замърсители в атмосферата.

В изследването на Йорданова [32] е направен опит да се анализира съвместно химическият състав на валежни проби от станции София, Черни връх и Мусала и връзката му с атмосферната динамика. Избрани са няколко валежни дни през ноември 2008 г., при които атмосферната циркулация съответства на типове WZ, SWA и NZ по класификацията на Hess and Brezowsky. Те се характеризират със следното: WZ – дълбок циклон над Северозападна Европа, чийто студен фронт приближава България, ветровете са слаби и има възможност за формиране на локални облачни системи; SWA – антициклон над Западна Европа, България е в периферията му, вятърът над България е умерен – югоизточен във височина и северозападен в ниската тропосфера, създават се локални облачни системи; NZ – циклон над Западна Европа се придвижва на югоизток, България първоначално е в топлия му сектор, вятърът по студения му фронт е силен, валежите са интензивни по студения фронт и облаците са формирани над Централна Европа.

При случая на циркулация от тип WZ, концентрацията във валежните проби от София на основните йони ( $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$ ), водещи до подкиселяване на валежа, са високи, но едновременно с това са високи и концентрациите на катийоните, водещи до неутрализирането им, и е измерено  $\text{pH} = 6.1$ . В пробите от Черни връх концентрациите на всички йони са по ниски, а измереното  $\text{pH}$  е 5.8. В случая с умерен вятър (SWA), концентрациите на почти всички йони са по-ниски от тези при слаб вятър в София. Намалването на концентрациите на серните оксиди при умерен вятър се дължи основно на по-добре развитата турбулентна дифузия. Анализирани е увеличената концентрация на азотни оксиди при слаб и умерен вятър и връзката ѝ с интензивността на автомобилния трафик в София. Показано е значителното намаляване на концентрациите на замърсителите по време на валеж. При силен вятър (циркулация от тип NZ) концентрацията на  $\text{SO}_4^{2-}$  са най-високи, но на порядък по-ниски от тези в София при слаб вятър.

Концентрациите на почти всички йони в станция Мусала са по-високи от тези в София. Връх Мусала е в долната граница на облаците и концентрациите там се определят от далечния пренос

на замърсители. От своя страна, емисиите от локални източници в София са адвектирани далеч от града. Повишената концентрация на  $\text{NH}_4^+$  в дъждовните проби от станция Черни връх се обяснява с наличието на естествени горски източници.

Изследването на Йорданова [32] обхваща само няколко случая с различни атмосферни циркулации и на негова база е трудно да бъдат направени обобщаващи изводи за зависимостта на киселинността на валежите и динамиката на атмосферата.

Съставът на валежни проби в станция София е изследван в [37–40]. В работата на Христова [37] са анализирани 53 проби от периода юли 2015 – юни 2016 г. Около 36% от пробите са с  $\text{pH} < 5$  (киселинни), 26% са слабо киселинни ( $5 < \text{pH} < 5.6$ ), 5% са слабо алкални ( $5.6 < \text{pH} < 6$ ) и 33% са алкални ( $6 < \text{pH}$ ). С най-висока киселинност ( $\text{pH} = 4.29$ ) е бил валежът при адвекция на въздушни маси от запад-югозапад, при което концентрациите на  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$  са били съответно 3.76 и 1.99 mg/l. Най-голямо  $\text{pH} = 7.88$  е измерено в дъждовна проба при нахлуване на топли въздушни маси от юг при движението на средиземноморски циклон. Регистрирано е наличието на прах от Сахара и концентрациите на Si и  $\text{Ca}^{2+}$  са били съответно 0.55 и 8.9 mg/l. В този случай Ca се явява основният неутрализиращ киселинността фактор. При формирането на осреднената обща йонна концентрация, най-съществен е приносът на  $\text{SO}_4^{2-}$  (31.4%),  $\text{NO}_3^-$  (21.5%),  $\text{Cl}^-$  (10.3%) и  $\text{Ca}^{2+}$  (16%). Получени са високи коефициенти на корелация между проводимостта на валежните проби и концентрациите на  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$ .

В изследването на Бъчварова и др. [48] са анализирани сухата и мократа депозиция в станция Ахтопол за периода 11–15 октомври 2016 г. Избрана е синоптична обстановка с преминаване на средиземноморски циклон над района, при което в началото на разглеждания период вятърът е западен и е регистриран валеж през първите два дни, след което вятърът се преориентира от изток-североизток и в края на периода става северен и североизточен. При мократа депозиция йоните, подредени в градацията на концентрациите, са от анийони към катийони, както следва:  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Ca} > \text{NH}_4^+ > \text{K} > \text{Mg} > \text{Zn} > \text{Fe}$ , а при сухата депозиция –  $\text{Ca} > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{Si} > \text{NO}_3^- > \text{K}$ . Най-високи концентрации са отчетени в пробата от 15.10.2016 г., което е обяснено с възможен пренос на замърсители от промишлените



зони на Бургас. Съществено е и влиянието на морския аерозол в пробите при сухата депозиция – около 27%, принос на  $\text{Cl}^-$  и Na, а също така и на Ca, дължащ се на процесите на ресуспенсия.

#### **4 Развитие на Български числени модели за описание и прогноза на замърсяването на въздуха и депозиция**

Създаването, развитието и използването на модели за изследване на пренос и депозиция на атмосферни замърсители има дълга и успешна история в България [49–54].

Активностите в това направление започват в края на 70-те години, когато от Сираков и Джолов бе създаден Лагранжево-Ойлеровия модел LED [55–57], който заедно с концентрации на замърсители произвеждаше и депозициите (суха и мокра) на моделните замърсители [58]. Поради несъвършенствата на изчислителната техника в тези времена се моделират от един до 3 замърсителя, като са използвани най-прости схеми за параметризация на физическите и химическите процеси [59].

LED (Lagrangean-Eulerian Diffusion) е типичен пуф-модел. Въздействието на всеки непрекъснат източник на замърсител е представено като отделяне на последователни облаци (пуфове), транспортирани и разпръснати независимо. Компонентите на вятъра и вертикалните скорости се използват в най-простата 3D схема на Ойлер „стъпка напред“ за изчисляване на позицията на центъра на индивидуалния пуф на всяка стъпка от времето. Аналитично решение от тип обем-източник на уравнението на Фик се прилага за параметризиране на хоризонталната дифузия. Вертикалното разпределение на замърсителя се описва с четири аналитични решения на уравнението за вертикална дифузия, получени при използване на различни гранични условия. Различните решения се прилагат в зависимост от размерите на пуфа, от позицията на централната точка и от височината на слоя на смесване (ако има такава). Сухото отлагане се изчислява според скоростите на сухо отлагане, определени предварително за всяка точка на мрежата. За изчисляване на мокрото отлагане се използва най-простата схема с коефициент на измиване. Химическите трансформации също се описват с най-простите схеми, например използване на коефициент при превръщането на  $\text{SO}_2$  в сулфат или простия радиационен

разпад на изследвания радиоактивен замърсител.

Моделът LED претърпява различни модификации с цел подобряване на параметризационните схеми и за използването му за различни цели. Като система, работеща в реално време, за ранно предупреждение в случай на ядрена авария той е модифициран за изследване разпространението на тежки метали [60] и приложен за описание на замърсяването в района на Балтика [61–63].

Този модел е използван при участието на НИМХ в първия етап на международния проект ETEX (European Tracer Experiment) [64, 65] заедно с по-късно създадения чисто 3D Ойлеров модел EMAP (EMAP е съкращение от Eulerian Model for Air Pollution). Пълно описание на модела, както и някои тестове за анализ на чувствителността му, могат да бъдат намерени в [66, 67]. Моделът е реализиран с помощта на подхода на разцепване на стъпката по време за различните процеси, както и различните посоки. Така от многомерна, задачата се свежда към последователност от много едномерни задачи. EMAP е реализиран в планетарния граничен слой (PBL), апроксимиран от логаритмична Z-координатна система, следваща терена. В хоризонтално направление се използва шахматна решетка от C-тип на Аракава. За описание на адвективните членове в полуемпиричното уравнение на атмосферната дифузия в модела е вградена новосъздадена адвективна схема, наречена TRAP [68–70]. Схемата е от поточния тип (flux-type), явна, положително определена и консервативна с ограничена числена дисперсия и добра транспортируемост. За описание на хоризонталната дифузия се използва най-простата явна схема от втори порядък със стъпка напред във времето. Блокът за вертикална дифузия използва най-простата неявна схема с променливи стъпки на мрежата. Потокът на сухо отлагане се задава като долно гранично условие. Горната граница е отворена и се въвежда допълнителен горен слой. По този начин свободната атмосфера се отчита параметрично. Правилната параметризация на приземния слой позволява да се постави най-ниското изчислително ниво на горната граница на този слой [57–59].

С подходящо модифицирания модел EMAP НИМХ взе участие не само в международния проект ETEX, но и в множество други национални и международни проекта като RINFOR [71], ENSEMBLE [72–74], EMEP (Mercury modelling) [75, 76]. Моделът EMAP бе в ос-

новата на новата Българска система за ранно предупреждение в случай на ядрена авария, която работи в два режима. В оперативен режим автоматично се изчисляват и визуализират траекториите и полетата на концентрация и депозиция на даден радиоактивен замърсител, резултат от симулирани мощни аварии в избрани 36 атомни централи в Европа. Резултатите всеки ден се представят на сайта <http://info.meteo.bg/BERS>. Другата версия се запуска от оператор при заявка от съответните органи. Там се въвеждат данни за източника – местоположение, време на аварията, мощност и височина на изхвърляне и др. Резултатите се изпращат на заявителя. Една твърде усложнена версия на тази система е в състояние да симулира полетата на различни видове дозово натоварване от различни видове аварии [77], използвайки твърде сложна база данни от над 2000 вида аварии.

Съществен принос при изследване на процесите на емитиране и транспорт на замърсители в атмосферата и тяхната депозиция има изградената Българска система за прогноза на химическото време (БСПХВ). Разработването на системата започва през 2007 г., а от 2012 г. тя работи в оперативен режим. Системата е създадена със съвместните усилия на колективи от НИМХ и НИГГГ и вече има няколко версии.

Данните от наблюдения на депозицията на замърсители на територията на България не са регулярни и обикновено са набирани при епизодични кампании в отделни станции. До преди няколко години детайлните изследвания на химията на валежите в България бяха ограничен брой [34, 36–41]. Може да се каже, че територията на България е „бяло поле“ в глобалните и европейски дългосрочни бази данни за химическия състав на валежите [35].

В работата на Георгиева и др. [44] се извършва сравнение между моделно симулираната (WRF–CMAQ) мокра депозиция и данни за химическия състав на валежите в станция София за периода март–юни 2016 г. Анализирани са дъждовни проби са 36, като 33% от тях са с киселинен характер, а 58% – с основен. Установено е, че моделът симулира по-голямо количество валеж от измерения и в следствие на това моделната мокра депозиция на серни съединения е също завишена. След корекция на моделния валеж, моделните концентрации на серни съединения са по-близки до наблюдаваните, но концентрациите на азотните съединения остават по-

ниски от измерените. В изследването е дискутирано и влиянието върху моделните резултати на емисиите на атмосферни примеси от локален и регионален мащаб.

В изследването на Сираков и др. [35] е изследвана сухата и влажна депозиция на серни съединения (S) и азотни съединения (N) на територията на България за 2016 и 2017 г. с използване на моделната система WRF-CMAQ (БСПХВ). За верификация на моделните резултати на годишна и на сезонна база са използвани данни за рН в станциите от мрежата на НИМХ за определяне киселинността на валежите, автоматичните станции за мокро пробовземане в станции София (146 проби) и Ахтопол (21 дъждовни проби в периода 01.06 – 31.12.2017 г.), 34 дъждовни проби от станция Черни връх, измерените количества валеж над територията на страната. Резултатите от моделните симулации показват, че валежите на БСПХВ превишават измерените количества в станциите. Сравненията със симулации с други модели за територията на България и с наличните данни за депозицията на серни и азотни съединения показват, че моделът на БСПХВ дава значително по-високи нива на мократа депозиция. Направената корекция на моделираните валежни количества води до около 30% намаление на мократа депозиция за София и до около 80% за Ахтопол, но тя все още е по-висока от измерената (за Ахтопол – с 50-150% на годишна база). Отбелязва се повишената мокра депозиция на азотни съединения в станция Ахтопол в моделните резултати. Изказано е предположението, че доколкото Ахтопол е сравнително далеч от големи източници на атмосферни емисии, то вероятно повишената мокра депозиция на азотни съединения е свързана с регионален и трансграничен транспорт на замърсители в атмосферата.

Изследването на Сираков и др. [35] показва колко важно е да има надеждна база данни за химията на валежите, чрез която да бъдат верифицирани моделните резултати и да се подобри работата на моделната система. Предвидено е да се проведат изследвания на депозицията на серни и азотни съединения с модела EMEP MSC-W (European Monitoring and Evaluation Program). Тази работа е продължена в [78], където е направено сравнение на моделни резултати за депозицията на серни и азотни съединения при използването на два модела за транспорт на атмосферни примеси – CMAQ и на EMEP-MS-CW за периода 2000–2007 г. Разглежданият период е по-дълъг от периодите в предишни изследвания, които са ограничени

до 2 години.

Сравненията между резултатите за суха и мокра депозиция на серни и азотни съединения показват съществени разлики в моделните резултати, свързани основно с различните бази данни за емисиите, които моделите използват. При сухата депозиция на серни съединения в отделни райони (в зависимост от емисиите, метеорологичните условия и влиянието на орографията) разликите достигат до 50%, но интегрално по площ за Балканския полуостров резултатите са близки. При депозициите на азотни съединения разликите между двата модела са по-съществени, като концентрациите при ЕМЕР са по-високи около източниците на замърсители, а при СМАQ полетата на депозираните азотни съединения са по-гладки. При мократа депозиция е констатирано обратното – СМАQ по-добре описва орографските особености, свързаните с тях валежи и съответно мокри депозиции. Направено е заключението, че независимо от сходните стойности на осреднените по пространството депозиции на серни и азотни съединения, моделните резултати могат да се различават съществено в планинските райони. Причина за това са различните начини на отчитане на орографските, метеорологични и емисионни особености, оказват влияние върху режима на валежите.

В изследването на Кирова и др. [81] е направено сравнение между резултатите от два атмосферни химични модела ЕМЕР-MSW и CAMS (Copernicus Atmosphere Monitoring Service, CAMS-ENS и CAMS-ECMWF). Резултатите от числените симулации са сравнени с данните от 24 станции за контрол на качеството на въздуха на територията на България (без Ахтопол) през август 2017 г. Разгледани са концентрациите на  $PM_{10}$  и  $PM_{2.5}$ . Моделните стойности за  $PM_{10}$  са с по-ниски средни концентрации (средно около 50%) от наблюдаваните. Най-малка е разликата за фоновата станция Рожен, която е далеч от локалните източници. Направено е заключението, че моделите не са в състояние да възпроизведат точно не само средните концентрации, но и наблюдаваната съществена времева изменчивост на концентрациите на  $PM$  и голямата дисперсия. Моделите симулират по-добре концентрацията на  $PM_{2.5}$  – разликите с наблюденията са около 30%.

В изследването на Георгиева и др. [82] са анализирани случаи на пренос на прах от Сахара през 2017–2018 г. в три станции на

територията на България – София, Черни връх и Ахтопол. Разглежданите случаи са разделени на две групи – директен пренос от Сахара и вторичен (индиректен) пренос от територии, които в предишен период са били засегнати от сахарски прах. Изследвани са проводимостта, рН и основните йони в дъждовните проби. Анализирани са само избрани дъждовни проби в периода юни 2017 – юни 2018 г. (София – 11, Черни връх – 7 и Ахтопол – 8 проби). 16 от дъждовните проби са класифицирани като повлияни от директен пренос на сахарски прах.

При директен пренос, рН е в силно киселинната област ( $\text{pH} < 5$ ) при 40% от случаите. При 7% от случаите рН е в силно алкалната ( $> 7$ , максимум 7.4), а при 33% от случаите рН е в неутралната рН област. При индиректен пренос, рН е в силно киселинната област ( $\text{pH} < 5$ ) при 30% от случаите, а в слабо киселинната област – в 10% от случаите. При 40% от случаите рН е в неутралната област, а в 20% от случаите рН е в слабо алкалната област (максимум 6.2). Във всички валежни проби е отчетено повишено съдържание на Si, Ca, Fe, и Mg, като то е по-голямо в пробите при директен пренос. Повишеното съдържание на сулфати, нитрати и амоняк в пробите при индиректен пренос е обяснено с влиянието на антропогенни източници. За Ахтопол средната рН за всички случаи на пренос на сахарски прах е 5.34 и е по-висока от многогодишната стойност за периода 2002-2019 г. която е 5.16. Съответните стойности на рН за София са 6.05 и 5.12.

В изследването са използвани и резултати от модела HYSPLIT за пресмятане на обратните траектории. Показано е, че познаването на произхода и придвижването на въздушните маси е от съществено значение за формиране на химическия състав на валежите на територията на България.

В изследването на Христова и др. [46] са разгледани резултатите от химическия анализ на 118 проби от станция Черни връх. Пробите са взети през 2017–2018 г., като 78 от тях са дъждовни проби, а 40 – облачни проби. Почти всички проби имат киселинен характер ( $\text{pH} < 5$ ). Средните концентрации в облачните проби обикновено са по-високи от тези в дъждовните проби. Констатирани са разлики в концентрациите в дъждовни проби и облачни проби, дължащи се на отмиването на атмосферни примеси в подоблачния слой, влиянието на локални източници, характеристиките на облачни-

те кондензационни ядра и др. Доминиращите йони в двата вида проби са  $\text{NH}_4^+$ , Ca,  $\text{nss\_SO}_4^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$ , определящи съответно 63% и 75% от общата йонна концентрация във валежните и облачните проби. Средната концентрация на  $\text{nss\_SO}_4^{2-}$  в дъждовните проби е около два пъти по-висока, а концентрацията на  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NH}_4^+$  е по-ниска в сравнение с докладваните стойности за други аналогични планински райони.

В изследването е анализиран случай на пренос на сахарски прах в периода 19–20 март 2018 г. При него общата йонна концентрация се различава от средната за разглеждания период, като приносът на Cl е 42%, на Na – 24%, на сулфатите с антропогенен произход – 6% и 3% са сулфатите с морски произход. Над средното са концентрациите на Ca и Si. При този случай нахлуването на прах от Сахара е от югозапад – над Средиземно море и далеч от източници на антропогенни атмосферни замърсители. В изследването е анализиран и втори случай, при който синоптичната обстановка е по-сложна и преносът на въздушни маси е от север и северозапад. Валежните и облачните проби са доминирани от сулфати – около 40%  $\text{nss\_SO}_4^{2-}$ .

Моделиране на замърсяването в градска среда е основна задача, разработвана от проф. Д. Атанасов за град Пловдив [83, 84]. За целта е създаден и валидиран ойлеров дисперсионен модел Poltran. Въведени са действащи в реално време системи за управление Качеството на Атмосферния Въздух (КАВ) в града [85]. Системата включва автоматично въвеждане на метеорологични данни от станциите на НИМХ и данни от автоматичните станции за качество на въздуха на МОСВ, създаване на действащи в реално време метеорологични препроцесори, създаване на оперативно действащи емисионни модели за точкови и площни източници, с висока разрешителна способност ( $250 \times 250 \text{ m}$ ) на емисии в градска среда и следващо създаване на софтуер за определяне в реално време на техните денонощни изменения със стъпка 1 час [86]. За решаване на специфична за радиоекологията задача за моделиране отмиването на тритий при валежи в атмосферата е разработен нов подход [87] без да се използват параметри като „washout coefficient” и „washout ratio”.

## Библиография

- [1] EEA (2021) Report no. 15/2021 Air quality in Europe 2021. ISBN 978-92-9480-403-7; ISSN 1977-8449; doi: [10.2800/549289](https://doi.org/10.2800/549289).
- [2] Guerreiro C.B.B., Foltescu V., de Leeuw F. (2014) Air quality status and trends in Europe. *Atmos. Environ.* 98: 376-384.
- [3] Menz F.C., Seip H.M. (2004) Acid rain in Europe and the United States: an update. *Environ. Sci. Policy* 7(4): 253-265.
- [4] Monks P.S., et al. (2009) Atmospheric composition change e global and regional air quality. *Atmos. Environ.* 43(33): 5268-5350.
- [5] Jonard M., Legout A., Nicolas M., Dambrine E., Nys C., Ulrich E. van der Perre R., Ponette Q. (2012) Deterioration of Norway spruce vitality despite a sharp decline in acid deposition: a long-term integrated perspective. *Glob. Chang. Biol.*, 18(2): 711-725.
- [6] Fowler D., et al. (2009) Atmospheric composition change: ecosystems and atmosphere exchange. *Atmos. Environ.* 43: 5192-5263.
- [7] WMO (2004) MANUAL FOR THE GAW PRECIPITATION CHEMISTRY PROGRAMME, Guidelines, Data Quality Objectives and Standard Operating Procedures, N° 160, Edited by Mary A. Allan, WMO TD No. 1251.
- [8] Wesely M.L. (1989) Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models. *Atmos. Environ.* 23: 1293-1304.
- [9] Smith F.B. (1991) Deposition processes for airborne pollutants. *Meteorol. Mag.* 120: 173-182.
- [10] Seinfeld J.H., Pandis S.N. (2006) *Atmospher Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2nd edition. John Wiley & Sons Inc.
- [11] Hunova I., Kurfürst P., Maznová J., Coňková M. (2011) The contribution of occult precipitation to sulphur deposition in the Czech Republic. *Erdkunde* 65: 247-259.
- [12] Hanna S.R., Gifford F.A., Yamartino R.J. (1991) Long Range Radioactive Plume Transport Simulation Model/Code – Phase I. USNRC Division of Contracts and Property Management, Contract Administration Branch, P-902, Washington, DC 20555. Technical report.
- [13] Galmarini S., et al. (2021) Technical note: AQMEII4 Activity 1: Evaluation of wet and dry deposition schemes as an integral part of regional-scale air quality models. *Atmos. Chem. Phys.* 21(20): 15663–15697.
- [14] Sehmel G.A. (1980) Particle and gas dry deposition: A review. *Atmos. Environ.* 14: 983-1011.
- [15] Hinton T.G., Kopp P., Ibrahim S., Bubryak I., Syomov A., Tobler L., Bell C. (1995) A comparison of techniques used to estimate the amount of resuspended soil on plant surfaces. *Health Phys.* 68(4): 523-531.



- [16] Tørseth K., Aas W., Breivik K., Fjæraa A.M., Fiebig M., Hjellbrekke A.G., Lund Myhre C., Solberg S., Yttri K.E. (2012) Introduction to the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) and observed atmospheric composition change during 1972-2009. *Atmos. Chem. Phys.* 12: 5447-5481.
- [17] Amodio M., Catino S., Dambruoso P.R., de Gennaro G., Di Gilio A., Giungato P., Laiola E., Marzocca A., Mazzone A., Sardaro A., Tutino M. (2014) Atmospheric Deposition: Sampling Procedures, Analytical Methods and Main Recent Findings from the Scientific Literature. *Adv. Meteorol. Vol.* 2014, Article ID 161730.
- [18] Zhang Q., Li Y., Wang M., Wang K., Meng F., Liu L., Zhao Y., Ma L., Zhu Q., Xu W., Zhang F. (2021) Atmospheric nitrogen deposition: A review of quantification methods and its spatial pattern derived from the global monitoring networks. *Ecotox. Environ. Saf.* 216: 112180.
- [19] Lehmann C.M.B., et al. (2007) Monitoring Long-term Trends in Sulfate and Ammonium in US precipitation. Results from the National Atmospheric Deposition Program/National Trends Network. In: Brimblecombe P., Hara H., Houle D., Novak M. (eds.) *Acid Rain e Deposition to Recovery*. Springer, Netherlands, pp. 59-66.
- [20] Zbieranovski A.L. Aherne J. (2011) Long-term trends in atmospheric reactive nitrogen across Canada: 1988-2007. *Atmos. Environ.* 45(32): 5853-5862.
- [21] Totsuka T., Sase H., Shimizu H. (2005) Major Activities of Acid Deposition Monitoring Network in East Asia (EANET) and Related Studies. In: *Plant Responses to Air Pollution and Global Change*. Springer, pp. 251-259.
- [22] Galy-Lacaux, C., Laouali, D., Descroix, L., et al. (2009). Long term precipitation chemistry and wet deposition in a remote dry savanna site in Africa (Niger). *Atmos. Chem. Phys.* 9, 1579-1595.
- [23] UNECE (2004) *Handbook for the 1979 Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution and its Protocols*. Geneva, United Nations Economic Commissions for Europe, ECE/EB.AIR/85.
- [24] Whelpdale D.M., Kaiser M.-S. (eds.) (1996) *Global Acid Deposition Assessment*, WMO GAW Report No. 106, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland.
- [25] Michel A., Kirchner T., Prescher A.-K., Schwärzel K. (eds.) (2021) *Forest Condition in Europe: The 2021 Assessment. ICP Forests Technical Report under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (Air Convention)*. Thünen Institute, Eberswalde. doi: <https://doi.org/10.3220/ICPTR1624952851000>.
- [26] URL <http://eea.government.bg/>.
- [27] Семерджијева, Л. (1985) Разработка и усъвършенстване на методи и прибори за определяне замърсяването на въздуха. Научен отчет. ИХМ, София 1985.

- [28] Zeller K., Bojinov C., Donev E., Nikolov N. (1998) Bulgarian Rila mountain forest ecosystems study site: site description and  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  deposition. In: Bytnerowicz A., Arbaugh M.J., Schilling S.L. (tech. coords.) *Proceedings of the international symposium on air pollution and climate change effects on forest ecosystems*. Gen. Tech. Rep. PSW-GTR-166. Albany, CA: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Pacific Southwest Research Station, pp. 79-86.
- [29] Игнатова Н., Дамянова С. (2012) Глава 3: Чувствителност на букови гори към отлаганията на кисели замърсители и тежки метали с валежите и оценка на риска от увреждания. В: *Биопродуктивност на букови гори*. София.
- [30] Ignatova N., Fikova R. (2007) Precipitation chemistry in Sweet Chestnut forests (*Castanea sativa* Mill.) in Belasitza Mountain, Sustainable management of Sweet Chestnut ecosystems - CAST Bul. *Book with reports from 1st Balkan regional workshop*, 2-5 November, Blagoevgrad, Bulgaria, publishing house Petekston, 2007, ISBN: 978-954-457-046-0.
- [31] Caggiano R., Fikova R., Trippetta S., Bratanova-Doncheva S., Ignatova N., Telesca L. (2014) An assessment of rainfall modification in mountainous ecosystems dominated by *Fagus sylvatica* L. and *Picea abies* (L.) Karst (Western Balkans, Bulgaria) by multivariate analyses. *Eur. J. Forest. Res.* 133: 699-711.
- [32] Iordanova L. (2010) Local and advective characteristics of the precipitations' chemical composition in Sofia. *C. R. Acad. Bulg. Sci.* 63(2): 295-302.
- [33] Iordanova L., Blaskova S. (2011) Impact of atmospheric precipitations on the surface water chemistry in the high mountain area of the Bulgarian Danube basin, In: *Proceedings of the XXV conference of the Danube countries on hydrological forecasting and hydrological bases of water management*, Budapest, Hungary, Session 7, 6: 822-830.
- [34] Georgieva E., Hristova E., Syrakov D., Prodanova M., Batchvarova E. (2018) Preliminary evaluation of CMAQ modelled wet deposition of sulphur and nitrogen over Bulgaria. In: *Proceedings of the 18th International Conference on Harmonization (HARMO18)*, 9-12 October 2017, Bologna, Italy, pp. 51-55.
- [35] Syrakov D., Prodanova M., Georgieva E., Hristova E. (2017) Applying WRF-CMAQ models for assessment of sulfur and nitrogen deposition in Bulgaria for years 2016 and 2017. *Int. J. Environ. Pollut.* 66:162-186.
- [36] Syrakov D., Georgieva E., Prodanova M., Hristova E., Gospodinov I., Slavov K., Veleva B. (2018) Application of WRF-CMAQ Model System for Analysis of Sulfur and Nitrogen Deposition over Bulgaria. In: *Nikolov G., Kolkovska N., Georgiev K. (eds.) Numerical Methods and Applications. NMA 2018. Lecture Notes in Computer Science vol. 11189*. Springer, Cham.

- [37] Hristova E. (2017) Chemical composition of precipitation in urban area. *Bul. J. Meteo. & Hydro.* 22(1-2): 41-49.
- [38] Вълчева Л., Христова Е. (2016) Изследване приноса на SO<sub>2</sub> и NO<sub>2</sub> върху образуването на киселинни валежи в град София. In: *3rd National Congress on Physical Sciences (29 Sep. -- 2 Oct. 2016, Sofia)*.
- [39] Hristova E., Veleva B. (2015) Experimental study of the chemical composition of precipitation and PM<sub>10</sub> in Sofia in 2014. *Bul. J. Meteo. & Hydro.* 20(4): 23-32 (in Bulgarian).
- [40] Hristova E., Veleva B., Korsachka M., Valcheva L. (2016) Determination of the chemical composition of precipitation in the city of Sofia. In: *3rd National Congress on Physical Sciences, 29 Sep. -- 2 Oct. 2016, Sofia* (in Bulgarian).
- [41] Hristova E., Georgieva E., Velchev K., Kirova H., Nikolov V., Syrakov D., Prodanova M., Batchvarova E., Veleva B., Petrov A., Neikova R., Branzov H., Kolarova M., Etropolski E., Slavov K. (2016) Composition of precipitation and atmospheric processes in the coastal region of Southeastern Bulgaria In: *3rd National Congress on Physical Sciences, 29 Sep. -- 2 Oct. 2016, Sofia*.
- [42] URL <http://meteorology.meteo.bg/saap4future/>.
- [43] URL <http://meteorology.meteo.bg/deposition/index-bg.html>.
- [44] Georgieva E., Hristova E., Syrakov D., Prodanova M., Batchvarova E. (2018) Preliminary evaluation of CMAQ modelled wet deposition of sulphur and nitrogen over Bulgaria. *Int. J. Environ. Pollut.* 64(1-3): 161-177.
- [45] Hristova E., Veleva B., Georgieva E., Branzov H. (2020) Application of Positive Matrix Factorization Receptor Model for Source Identification of PM<sub>10</sub> in the City of Sofia, Bulgaria. *Atmosphere* 11: 890.
- [46] Hristova E., Veleva B., Velchev K., Georgieva E. (2020) Chemical Characteristics of Precipitation and Cloud Water at High Elevation Site in Bulgaria. In; Dobrinkova N., Gadzhev G. (eds.) *Proceeding of 1st International Conference on Environmental Protection and Disaster RISks, EnviroRisks 2020*, pp. 112-122.
- [47] Veleva B.S., Iordanova L.I., Valkov N.G. (2005) Experimental investigation of the atmospheric deposition in the Varna region: Results of the pilot Project. In: *Proceedings of the 14th Int. Symp. Ecology 2005, Sunny Beach, Bulgaria, ECOLOGY, SCIENTIFIC ARTICLES* Vol. III, Part 1. ISBN 954 9368 07 6. pp. 188-199.
- [48] Batchvarova E., et al. (2019) Meteorology and air pollution experiment at the Black Sea coastal site Ahtopol – 2017. *AIP Conference Proceedings* 2075: 120001.
- [49] Syrakov D., Kolarova M., Perkauskas D., Senuta K., Mikelinskene A. (1993) Model of long-range pollutant dispersion and acidity of precipitation for the Baltic region. *J. Ecol. Chem.* No 2-3, 169-172.

- [50] Atanasov D., Todorov T., Spassova T. (1997) Subgrid modeling with respect to the operational regional heavy metal model of MSC-E. In: Syrakov D., Batchvarova E., Wiman B. (eds.) *Long-Range Air Pollution: from Models to Policies. Proc. of the Swedish-Bulgarian workshop* Pensoft Publ. Sofia-Moscow, pp. 85-93.
- [51] Chervenkov H., Syrakov D., Prodanova M. (2006) On the Sulphur Pollution over the Balkan Region. *Lecture Notes in Computer Science* 3743: pp. 481-489.
- [52] Chervenkov H., Syrakov D., Prodanova M. (2008) Estimation of the Exchange of Sulphur Pollution over the Balkan Region in 1995-2000. *Int. J. Environ. Pollut.* 32(2): 149-161.
- [53] Ganey, K. Syrakov E., Georgieva E. (1997) An example for the interaction of local and synoptic transport scales (a case study). In: Syrakov D., Batchvarova E., Wiman B. (eds.) *Long-Range Air Pollution: from Models to Policies. Proc. of the Swedish-Bulgarian workshop* Pensoft Publ. Sofia-Moscow, pp. 243-253.
- [54] Spassova T., Tododrov T. (1997) Computation of the lead and benzo(a)pyrene concentrations and depositions from the Bulgarian sources over south-eastern Europe using the Bulgarian model EMAP. In: Syrakov D., Batchvarova E., Wiman B. (eds.) *Long-Range Air Pollution: from Models to Policies. Proc. of the Swedish-Bulgarian workshop* Pensoft Publ. Sofia-Moscow, pp. 95-103.
- [55] Syrakov D., Djolov G. (1979) Lagrangian model for long-range atmospheric pollutant transport. *C. R. Bulg. Acad. Sci.* 9: 1207-1209.
- [56] Djolov G., Syrakov D. (1979) Numerical model of long-range transport of atmospheric pollutants. *C. R. Bulg. Acad. Sci.* 12: 1639-1641.
- [57] Syrakov D., Djolov G., Yordanov D. (1983) Incorporation of planetary boundary layer dynamics in a numerical model of long-range air pollution transport. *Bound. Layer Meteorol.* 26: 1-13.
- [58] Йорданов Д., Джолов Г., Сираков Д. (1985) Дальний перенос загрязнения с учетом его оседания на поверхности суши и моря. *Труды I Международного симпозиума по Комплексный Глобальный Мониторинг Мирового Океана*, Таллин 1983, т. 2, Гидрометеоиздат.
- [59] Djolov G., Yordanov D., Syrakov D. (1987) Modelling the long range transport of air pollutants with atmospheric boundary layer chemistry, *Bound. Layer Meteorol.* 41: 407-416.
- [60] Djolov G., Syrakov D., Yordanov D. (1988) Modelling the long range transport and acidity of precipitation. Presented at: *Proceedings of EMEP's Workshop on Modelling Transformation Processes and Transport of Air Pollution with Special Reference to Nitrogen Oxides*, Potsdam.
- [61] Джолов Г., Йорданов Д., Сираков Д. (1989) Далечен пренос на тежки метали. *Българско геофизично списание* XV(1): 17-22.

- [62] Сираков Д., Коларова М., Перкаускас Д., Сенута К., Микелинскене А. (1989) Исследование дальнего переноса примесей в атмосфере в Прибалтийском регионе. *Физика атмосферы, Труды ИФ АН Лит. ССР* No 13: 75-83.
- [63] Kolarova M., Syrakov D. (1989) Investigation of long range pollution transport in Baltic region. In: *Proceedings of WMO Technical Conference on the Monitoring and Assessment of Changing Composition of Troposphere* (23-27 October 1989; Sofia, Bulgaria), WMO Special Environmental Report No. 17, pp. 203-206.
- [64] Syrakov D., Kolarova M., Perkauskas D., Senuta K., Mikeliniskene A. (1993) Model of long-range pollutant dispersion and acidity of precipitation for the Baltic region. *J. Ecol. Chem.* No 2-3.
- [65] Prodanova M., Syrakov D. (1993) Bulgarian ETEX Activities. In: *Proceedings of the WMO Region VI Conference on the Measurement and Modelling of Atmosphere Composition Changes including Pollution Transport* (4-8 October 1993; Sofia, Bulgaria), WMO/TD-NO.563.
- [66] Сираков Д., Проданова М. (1994) Резултати от предварителните експерименти с модела за далечен пренос на замърсители (LED), проведени по програмата ETEX. *III научнопрактическа конференция по превантивна дейност и защита на населението при бедствия и аварии* (8-9 декември 1994; София).
- [67] Syrakov D. (1996) On a PC-oriented Eulerian Multy-Level Model for Long-Term Calculations of the Regional Sulphur Deposition. In: Gryning S.-E., F. Schiermeir (eds.) *Air Pollution Modeling and its Application XI*, Plenum Press, N.Y., pp. 645-646.
- [68] Syrakov D. (1995) Bulgarian contribution to EMEP. Annual report for 1994, NIMH, Sofia-Moscow, March 1995.
- [69] Syrakov D. (1997) On the TRAP advection scheme – Description, tests and applications. In: Geernaert G., Walloe-Hansen A., Zlatev Z. (eds.) *Regional Modeling of Air Pollution in Europe, Proceedings of the first REMARE workshop, NERI* (Copenhagen, Denmark, Sept. 1996), pp. 141-152.
- [70] Kirova H., Petrova S., Syrakov D., Prodanova M. (2005) Some new flux-type advection schemes for air pollution modeling application. In: Fuzzi S., Maione M. (eds.) *Proceedings of the First Accent Symposium The Changing Chemical Climate of the Atmosphere* (Urbino, Italy, Sept. 12-16, 2005), pp. 116-120.
- [71] Petrova S., Kirova H., Syrakov D., Prodanova M. (2008) Some fast variants of TRAP scheme for solving advection equation – comparison with other schemes. *Comput. Math. Appl.* 55: 2363-2380.
- [72] Syrakov D., Yordanov D. (1996) On the surface layer parameterization in an Eulerian multi-level dispersion model. Presented at: *4th Workshop*

- on Harmonization within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes* (Oostende, Belgium, 6-9 May), pp. 599-600.
- [73] Syrakov D., Prodanova M. (2003) A system for interpretation and short-range forecast of radiation background in North-West Bulgaria (RINFOR). In: Melas D., Syrakov D. (eds.) *Air Pollution in Regional Scale*, NATO Science Series, Kluwer, Netherlands, pp. 295-303.
- [74] Galmarini S., et al. (2004) Ensemble dispersion forecasting – Part I: concept, approach and indicators. *Atmos. Environ.* 38(28): 4607-4617.
- [75] Galmarini S., et al. (2004) Ensemble dispersion forecasting – Part II: application and evaluation. *Atmos. Environ.* 38(28): 4619-4632.
- [76] Galmarini S., et al. (2004) Can the Confidence in Long Range Atmospheric Transport Models be Increased? The Pan-European Experience of ENSEMBLE. *Radiat. Prot. Dosim.* 109(1-2): 19-24.
- [77] Ryaboshapko A., Bullock Jr. O.R., Christensen J., Cohen M., Dastoor A., Ilyin I., Petersen G., Syrakov D., Artz R.S., Davignion D., Draxler R.R., Munthe J. (2007) Intercomparison study of atmospheric mercury models: 1. Comparison of models with short-term measurements. *Sci. Total Environ.* 376: 228-240.
- [78] Gadzhev G., Ivanov V. (2020) Modelling of the Seasonal Sulphur and Nitrogen Depositions over the Balkan Peninsula by CMAQ and EMEP-MSC-W. In: Dobrinkova N., Gadzhev G. (eds.) *Proceeding of the 1st International Conference on Environmental Protection and disaster RISKS – Part One*. Az-buki National Publishing House, Sofia 2020 (ISBN 978-619-7065-38-1), pp. 90-100.
- [79] Ryaboshapko A., et al. (2007) Intercomparison study of atmospheric mercury models: 2. Modelling results vs. long-term observations and comparison of country deposition budgets. *Sci. Total Environ.* 377: 319-333.
- [80] Syrakov D., Veleva B., Popova T., Prodanova M. (2006) Upgrade of Bulgarian Nuclear Accident Emergency Response System as to account for Dose Exposure. Proceedings of the 7th ENSEMBLE meeting, 15-17 March 2006, Ispra, Italy.
- [81] Kirova H., Neykova N., Georgieva E. (2020) Performance of Operational Chemical Transport Models for Particulate Matter Concentrations in Bulgaria. In: Dobrinkova N., Gadzhev G. (eds.) *Proceeding of the 1st International conference on Environmental protection and disaster RISK's, EnviroRISK 2020: Environmental Protection and Disaster Risks*, pp. 107-122.
- [82] Georgieva E., Hristova E., Veleva B. (2020) Effect of Saharan Dust Intrusions on Precipitation Chemistry in Bulgaria. In: Dobrinkova N., Gadzhev G. (eds.) *Proceeding of the 1st International Conference on Environmental Protection and Disaster RISKS, 2020*, pp. 467-479.

- [83] Atanassov D. (2000) Local scale PC-oriented Eulerian pollutant transport model PolTran-1-2. *Int. J. Environ. Pollut.* 14(1-6): 217-224.
- [84] Atanassov D. (2003) Validation of the Eulerian Pollution Transport Model PolTran on the Kincaid Data Set. *Int. J. Environ. Pollut.* 20(1-6): 105-113.
- [85] Atanassov D., Shilev St., Naydenova E., Chervenkov Hr., Yankova T. (2014) Air Quality Management System of the City of Plovdiv – Annual Analysis for 2013. In: Batchvarova E., Kirova H., Hristova E. (eds.) *Proceedings 16th International Conference on Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes* (8-11 September 2014, Varna, Bulgaria), pp. 201-206.
- [86] Atanassov D. (2013) Система за управление качеството на атмосферния въздух в град Пловдив. В: *Втори национален конгрес по физически науки (25-29 септември 2013, София)*.
- [87] Atanassov D., Galeriu D. (2011) Rain Scavenging of Tritiated Water Vapour: A Numerical Eulerian Stationary Model. *J. Environ. Radioact.* 102: 43-52.

# Studies on Atmospheric Pollutant Transport and Deposition Processes in Bulgaria – a Brief Review

**Lora Valcheva<sup>\*</sup>, Blagorodka Veleva, Elena Hristova**

*National Institute of Meteorology and Hydrology (NIMH),  
66 Tsarigradsko shose Blvd., Sofia 1784, BULGARIA*

**Abstract:** In this part a brief overview of the research on atmospheric deposition of pollutants for the territory of Bulgaria is presented. Existing international and national atmospheric deposition monitoring networks are described. Air pollution and precipitation chemistry studies for the territory of Bulgaria have a long history. In recent decades, the number of interdisciplinary studies has increased substantially and this is a prerequisite for progress in elucidating the complex physical and chemical processes in the atmosphere. Some of the research conducted in recent years at the National Institute of Meteorology and Hydrology for the period 1985–2021 is presented. The main part of them is focused on the study of atmospheric pollutant deposition in urban and mountainous areas as well as in coastal areas of the Bulgarian Black Sea coast. Publications related to the study of dust transport from desert areas and its influence on the composition of atmospheric deposition in Bulgaria are also considered. Information on the development of Bulgarian numerical models for air pollution and deposition description and prediction is also presented.

**Key words:** atmospheric deposition, air pollution, observation, modeling of atmospheric deposition.

---

<sup>\*</sup>Corresponding author e-mail: [lora.valcheva@meteo.bg](mailto:lora.valcheva@meteo.bg)



# ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ МЕТОДИ И РЕЗУЛТАТИ ПО ХИМИЧЕСКИЯ СЪСТАВ НА АТМОСФЕРНАТА ДЕПОЗИЦИЯ В БЪЛГАРИЯ

**Елена Христова\* Емилия Георгиева, Крум Велчев**

*Национален институт по метеорология и хидрология,  
бул. Цариградско шосе 66, София 1784, България*

**Резюме:** Отлагането на замърсители е част от многобройни взаимосвързани процеси, включващи емисиите на замърсители, техните химични трансформации и поглъщания, както и въздействието им върху земната повърхност. Изучването на тези явления е предизвикателство за използване на различни научни подходи и създаване на методики за дългогодишно следене на процесите на атмосферна депозиция и свързаните с това екологични проблеми. В тази работа са представени използваните в НИМХ методологии за изследване на химичния състав на различни по вид отлагания. Показани са използваните устройства за набиране на проби от суха и мокра (валеж) атмосферна депозиция, както и конструираният в НИМХ уред за събиране на облачна вода. Представени са резултати от сравнението на физико-химичния състав на валежни проби, събрани за периода юни – декември 2017 г. в София, Черни връх и Ахтопол. Също така се дискутира сравнението между химичния състав на валежна и облачна вода, събрани в периода 2017–2018 г. в синоптичната станция Черни връх. Направен е съвместен анализ на физико-химичните параметри на атмосферните отлагания и атмосферната циркулация за три синоптични ситуации през 2017 г., подбрани заради особености в състава на валежите.

**Ключови думи:** атмосферна депозиция, валеж и облачна вода, наблюдения, химичски състав, рН на валежите.

---

\*Corresponding author e-mail: [elena.hristova@meteo.bg](mailto:elena.hristova@meteo.bg)

## 1 Въведение

Атмосферата е среда, в която се транспортират различни по вид газообразни вещества и аерозоли. Облаците и валежите имат ключово значение за отстраняването на частици и разтворени газообразни замърсители от атмосферата. Химическите трансформации на серен диоксид ( $\text{SO}_2$ ), азотни оксиди ( $\text{NO}_x$ ) и други замърсители в облачната среда водят до промени в киселинността и химическите характеристики на валежите. Така, независимо че валежите способстват за по-чист въздух, те могат да имат негативни ефекти върху земната повърхност и се свързват с екологични щети [1, 2]. Химичният състав на облачната вода (CW) и валежите (RW) зависи от постъпилите в атмосферата замърсители от антропогенни или природни източници, динамичните процеси в атмосферата и химическите реакции, които възникват както по време на образуването им, така и при транспорта им на дълги разстояния.

Киселинното отлагане (депозиция) е идентифицирано като основен екологичен проблем в Европа и Източна Северна Америка още през 1960-те и 1970-те години [2–7]. Изследванията са насочени към неблагоприятните последици от киселинния дъжд върху околната среда, включително подкиселяване на сладките води и сухоземните екосистеми, еутрофикация на крайбрежните води и щети в горите. Основната движеща сила за изучаване на киселинно отлагане е по-доброто разбиране на атмосферния транспорт и отлагането на различни замърсителите, както и на тяхното въздействие върху околната среда. Подобни изследвания дават научната база за взимане на информирани решения относно контрола на емисиите в отделни страни, поотделно и/или колективно. Отлагането на замърсители е част от многобройни взаимосвързани процеси, включващи емисиите на замърсители, техните химични трансформации и поглъщания, както и въздействието им върху земната повърхност. Това изисква комплексен подход от различен тип специалисти. Един от основните процеси, който продължава да е актуален в световен мащаб, е далечният пренос на замърсители. Причината е, че основните подкиселяващи вещества (сулфати и нитрати) имат живот от порядъка на 4–7 дни, през което време могат да бъдат пренесени от атмосферните течения на хиляди километри разстояние от източника им [8] и така да въздействат

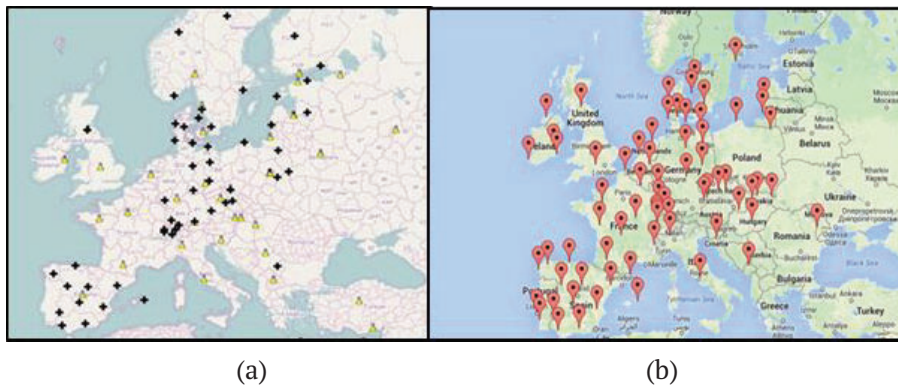
на околната среда в райони, отдалечени от източници на замърсяване. Изучването на тези явления е предизвикателство за използване на различни научни подходи и създаване на методики за дългогодишно следене на процесите на атмосферна депозиция и свързаните с това екологични проблеми.

Най-общо атмосферната депозиция на газове и аерозоли се разглежда като отлагане при сухи условия (суха депозиция) или при наличие на валеж (мокра депозиция). Отделно се изследва и депозицията от мъгла или ниски облаци в планински местности. При нормални условия дъждовната вода често е по-кисела от нормалната поради естествени емисии от  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  и органични киселини. Типичните стойности на рН на киселинните валежи, които са свързани с антропогенни емисии, са в диапазон 3.5-5.0. Емисиите на амоняк ( $\text{NH}_3$ ) неутрализират отлаганията и дори водят до алкален характер на отлагането. От друга страна, обаче нитрификацията може да причини вкисляване на почвата [1, 9, 10].

Съществуват няколко национални програми и мрежи за дългосрочно наблюдение на атмосферната депозиция, например: Националната програма за атмосферно отлагане в САЩ [11], Мрежата за наблюдение на качеството на валежите в Канада [12], Мрежата за киселинни дъждове в Източна Азия [13], Мрежата за химия на валежите в Африка [14]. В Европа програмата за мониторинг и оценка на далечния пренос на замърсители в Европа ЕМЕР<sup>2</sup> е към Конвенцията за трансграничното замърсяване на въздуха на далечни разстояния за намаляване на подкиселяването, еутрофикацията и тропосферния озон [15]. Световната метеорологична организация създава специална група по атмосферна химия и депозиция към Програмата за глобално наблюдение на атмосферата WMO-GAW [16]. На Фиг. 1 са дадени карти на две от тези мрежи за наблюдения за територията на Европа.

Станциите за мониторинг на Фиг. 1 са от т.нар. фонов тип – разположени далече от източници на емисии. По техните измервания са създадени дългогодишни бази данни за химическия състав на валежите и замърсителите на въздуха, достъпни от <http://wdcpc.org/>, <http://ebas.nilu.no/>. Югоизточна Европа, и особено България, е „бяло поле“ в тези бази данни.

<sup>2</sup>[www.emep.int](http://www.emep.int)



Фигура 1. Карти за станциите с наблюдения за химия на валежите на две мрежи: (a) WMO-GAW (<http://wdcpc.org/>); (b) EMEP (<http://ebas.nilu.no/>).

Експерименталното определяне на химическия състав на валежите и мократа депозиция до голяма степен е хармонизирано в Европа и света чрез международните програми EMEP [17] и WMO-GAW [18]. Наблюдения за сухо атмосферно отлагане, и особено за отлагане на облачна вода и мъгла, се правят на значително по-малко места, въпреки че те имат съществен принос към общата депозиция, съответно за райони със сух климат или в планински и крайбрежни райони. Традиционно се изследват отлагания на нитрати и сулфати, но се препоръчва да се правят по-широк кръг наблюдения (органични форми на азот, фосфор) основно заради оценка влиянието на емисиите от селскостопанска дейност, производство на биомаса, горски пожари и др. В Европа, в резултат на прилагане на Европейски директиви за намаляване на емисиите, през последните десетилетия се наблюдава трайна тенденция на намаляващи емисии на серни и азотни съединения, което води и до намаляване на депозицията на сулфати и нитрати. По-голямо е намалението при сулфатите, т.е. целевите стойности в наредбите са по-ниски, докато за азотните окиси нормите за емисиите са по-малко рестриктивни. Поради все още значително големи емисии на азотни окиси, депозицията на нитрати е във фокуса на изследванията от последните години. Освен това депозициите на подкиселяващи вещества не намаляват в същата степен както регулираните емисии, което дава тласък на изследвания, свързани с нелинейни химични трансформации, процеси на далечен пренос

и отчитане на приноса на емисии от корабоплаването и селското стопанство [9–11, 19, 20].

По отношение на депозицията на територията на България ще отбележим, че до момента в България няма станция, включена в международните мрежи и програми за химия на валежите и атмосферната депозиция, не са измервани концентрациите и депозициите на живак. Също така Черно море и Средиземно море не са част от зоните на контрол на серните емисии с по-рестриктивни мерки за емисии от корабоплаване, каквито са например Северно и Балтийско море съгласно с Международната конвенция за предотвратяване на замърсяването от кораби в сила от 2005 г.<sup>3</sup> Така може да се очаква влияние на емисии от морски транспорт в Черно и Средиземно море върху депозициите в страната.

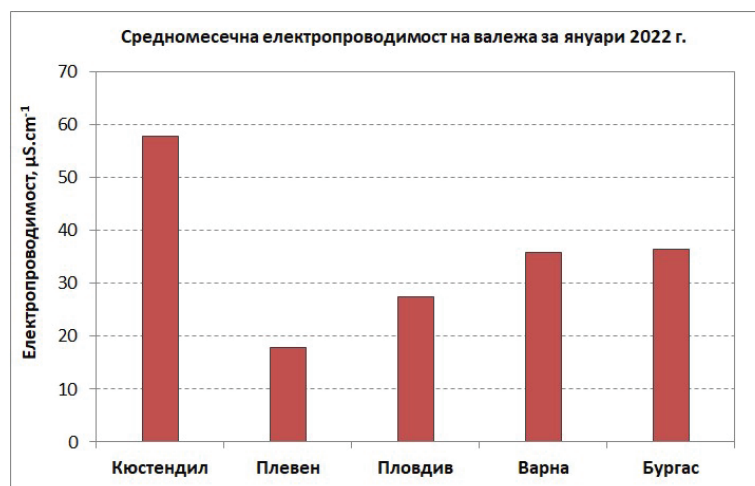
В НИМХ през 1989 г. бе създадена мрежата за мониторинг на химичния състав на валежите в България. Към момента тя се състои от 35 станции на територията на цялата страна, две от тях са високопланински (Мусала и Черни връх). В цялата мрежата оперативно се измерва киселинност/алкалност (pH) на валежите, а в 5 от тях от 2017 г. се измерва и специфичната електропроводимост (ЕС). Тя е цифров израз на способността на воден разтвор да провежда електрически ток. Електропроводимостта варира в зависимост от температурата на разтвора и е пропорционална на концентрацията и вида на свободните йони в разтвора. Поради тази зависимост от електропроводимостта на пробата може да се съди за нейната минерализация (замърсеност). Стойностите на електропроводимостта на валеж варират от 5 до 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  [18]. Получената информация се представя в седмични и месечни бюлетини на НИМХ. Пример за месечен бюлетин е представен на Фиг. 2 и Фиг. 3.

На национално ниво изследванията на отлагане на замърсители имат епизодичен характер и са крайно недостатъчни. Една част от тях са свързани с проучване на отлагания върху залесени местности с най-често срещани дървесни видове в различни райони на страната [21, 22]. Тези изследвания се базират на измервания на общата депозиция и са използвани за определянето на критичните натоварвания за подкиселяващи замърсители и тежки метали и

<sup>3</sup><https://www.imo.org/en/OurWork/Environment/Pages/Special-Areas-Marpol.aspx>



Фигура 2. Карта със средномесечните стойности на рН на валежите за януари 2022 г., червените точки означават валеж с киселинен характер ( $pH < 5.0$ ), <https://bulletins.cfd.meteo.bg/>.



Фигура 3. Средно месечна електропроводимост (ЕС) на валежите в 5 станции за януари 2022 г.

риска от увреждания на различен тип гори. Друга част са свързани с анализ на метеорологичните условия и преноса на въздушни маси върху химичния състав на валежите по измервания на Черни Връх, Мусала и София [23, 24].

Част от научните изследвания, провеждани през последните години в Националния институт по метеорология и хидрология, са насочени към изучаване на депозицията на атмосферни замърсители както в градски и планински райони, така и в крайбрежните зони на Българското Черноморие. В основата им е получаването на нови знания за атмосферната депозиция на сулфати и нитрати в България, в това число и в крайбрежните райони, и изготвяне на методики за определяне на тези депозитии регулярно, на годишна база [25–31].

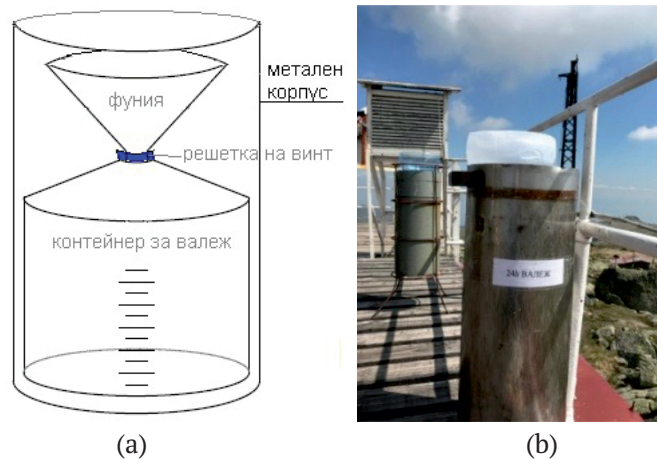
Целта на настоящата работа е да представи прилаганите в НИМХ методологии за изследване на химическия състав на различни по-вид отлагания, както и да коментира някои от получените експериментални резултати за синоптичните станции София, Черни връх и Ахтопол през 2017–2018 г.

## **2 Методология за събиране на проби от различен тип атмосферна депозиция (суха, мокра и от облачна вода) и химически анализ**

### **2.1 Уреди за събиране на проби от суха, мокра и обща атмосферна депозиция**

Валежните проби се характеризират с ниска йонна концентрация и са много податливи на замърсяване при неправилна обработка. За да се съберат представителни проби от валеж за химически анализ по начин, който запазва химичния им състав, използваните уреди/съдовете трябва да са от химично инертни материали, устойчиви на ултравиолетова радиация и механично здрави, за да издържат на силни ветрове. В общия случай това са фунии с инсталирани под тях подходящи съдове за събиране на пробата. За да се избегне замърсяването на пробата от почвата при силни валежи, отворът на фунията трябва да бъде разположен на 1.5–2 m над земната повърхност. Препоръчително е да има автоматика, която да отваря споменатата фуния само при наличие на дъжд или сняг, а през останалото време тя да бъде затворена. Така се избягва замърсяването от сухо отлагане и адсорбция на газове през периодите между валежите.

За събиране на проби от валеж в мрежата по химия на валежите към НИМХ се използват пасивни (неавтоматични) устройства. Те



Фигура 4. Схема на пасивно устройство за събиране на валежна проба (а) и снимка на устройството, монтирано на планинска синоптична станция „Черни връх“ (б).

се състоят от бутилка и фуния, изработени от полиетилен терафралат (PET), захванати една за друга посредством решетка на винт, за да може да се предотврати попадането на листа или други по-едри замърсявания в пробата (Фиг. 4).

Високопланинска синоптична станция „Черни връх“ (42.6167 N, 23.2667 E, 2286 m н.в.) е част от тази мрежа. Тя е представителна за планинска среда, не е далече от София и е лесна за обслужване (лесно достъпна). За целите на настоящото изследване използваната методология в мрежата бе пригодена за събиране на проби от денонощен валеж на ВПС „Черни връх“ съобразно изискванията на WMO и ЕМЕР [17, 18]. Пробите от валеж се събират веднъж на 24-ри часа (в 9:00 ч.).

За събиране на проби от сухо и мокро атмосферно отлагане в централната метеорологична обсерватория в София (42.655 N, 23.384 E, 586 m н.в.) и в синоптична станция Ахтопол (42.084 N, 27.952 E, 26 m н.в.) е използван автоматичен уред тип WADOS – Kroneis GmbH (Фиг. 5). Двете станции са представителни съответно за градска и отдалечена извънградска среда. Те са избрани и по географско разположение – в западния и източния край на страната, т.е. по посока на преобладаващия атмосферен пренос. Пробите от валеж се събират на дневна база, докато пробите от суха депозиция са на месечна база.





Фигура 5. Автоматично пробовземашо (wet and dry only) WADOS (Kroneis GmbH), инсталирано в ЦМО София.

## 2.2 Уред за събиране на проби от облачна вода, мъгла и скреж

За събиране на проби от облачна вода, мъгла и скреж в НИМХ бяха изработени два напълно еднакви пасивни колектора (основен и резервен). Теорията, залегнала в принципа, на който е изграден колектора, е широко известна и подробно обяснена в много работи, посветени на физиката на аерозолите [32–34]. Става дума за отлагане на сферични частици върху цилиндрични препятствия в зависимост от скоростта и размера на частиците. Колекторите на облачна вода биват активни и пасивни. При активните потокът на въздуха, носител на облачни капки, се създава от помпа или вентилатор. При пасивните се разчита на скоростта на вятъра. И в двата случая работният елемент на колектора са нишки или мрежи с подходящ размер и материал според нуждите на пробовземането.

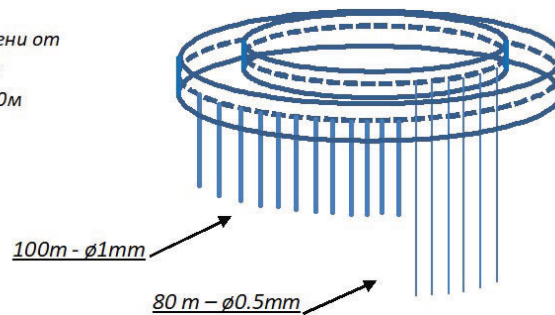
Избраната от нас обсерватория за работа на колектора на облачна вода е ВПС „Черни връх“. Решаващо при дизайна на пасивния колектор бе съобразяването с честотата на орографска облачност, която почти винаги е съпроводена с различен по сила вятър. Тази облачност предхожда (понякога с 36 и повече часа) валежите, придружаващи атмосферните фронтове. Поради специфичните условия на върха облаците са с голяма „водност“ и често пъти количествата облачна вода, събрани там, надвишават неколкок-

ратно количествата дъждовна вода. Това помага при разделянето на облачната от дъждовната вода, които на следващ етап са подложени на различни анализи. Пасивният колектор е предназначен да събира вода с течна дисперсна фаза от преминаващи облаци и мъгли. За неговата работа е необходимо облачните елементи да имат някаква относителна спрямо него скорост. Приборът не работи добре в неподвижни облаци и мъгли. Друга причина за избор на пасивен колектор е по-ниската цена за изработване и липсата на електрическо захранване.

Тъй като очакваната киселинност на облачната вода може да е причинена от органични киселини, които след контакт с метали обикновено се разграждат, устройството е направено изцяло от пластмаса. Носещата конструкция е от плексиглас, нишките, които са работният елемент на устройството, са от рибарска корда, тръбичките и бутилките, събиращи пробата, са от високоплътностна PVC. Нишките са опънати върху кръгли, концентрично разположени пръстени от плексиглас с диаметри съответно 200 и 150 mm (Фиг. 6). Така се избягва необходимостта работният елемент на колектора да се ориентира според вятъра. Нишките върху външния пръстен са с диаметър 1 mm, а върху вътрешния – 0.5 mm, което определя различни ефективности на задържане на облачните капки.

Направени са изчисления, според които с така определените параметри на работния елемент на колектора на облачна вода, при скорости на вятъра в интервала 0.5–5 m/s, Стоксовите числа за облачни капки с размери от 1 до 30  $\mu\text{m}$  са между 1 и 10, което оп-

Концентрично разположени пръстени от плексиглас, върху които е опъната рибарска корда с обща дължина 180m



Фигура 6. Схематично изображение на работния елемент на колектора на облачна вода.

## ХИМИЧЕСКИ СЪСТАВ НА АТМОСФЕРНАТА ДЕПОЗИЦИЯ В БЪЛГАРИЯ



Фигура 7. Карта с местоположението на станциите за полеви експерименти и използваните уреди през 2017–2018 г.

ределя ефективност на задържането на капките между 50 и 100%. В случаите с орографска облачност на Черни Връх, предхождаща атмосферен фронт, скоростите на вятъра надвишават 5 m/s, което означава, че ефективността на улавяне на капките с по-малък размер се увеличава. Проби от облачна вода са събирани преди да завали дъжд. Количеството на единична събрана проба е 500 ml. Всички събрани проби са съхранявани в хладилник до момента на транспорт за химически анализ.

През 2017–2018 г. бяха организирани експериментални кампании за събиране на проби от атмосферна депозиция в синоптичните станции София, Ахтопол и Черни връх. Фигура 7 показва карта с разположението на избраните станции и снимки на използваните уреди.

### 2.3 Химически анализ на събраните проби от атмосферна депозиция

За химически анализ на проби от атмосферни отлагания са необходими много чувствителни методи за откриване на вещества с ниски концентрации. Ето защо, пълен анализ за основни катион, анион и тежки метали бе извършен в акредитираната лаборатория по екология и технически изпитвания “Aquateratest“ при ИССЕ, ООД. Тези анализи бяха правени в хода на експерименталните кампании, възможно най-скоро след събиране на пробите. Изпол-



Фигура 8. Уреди за измерване на рН и ЕС (от ляво на дясно) в София, Черни връх и Ахтопол.

звана е следната техника на анализ: Ion Chromatograph (ICS 1100, DIONEX) за  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ; ICP OES (Vista MPX CCD Simultaneous, VARIAN) за Na, K, Mg, Ca, Fe, Si, Cu, Zn; и Spectrophotometer S-20 за  $\text{NH}_4^+$ .

На всички проби непосредствено след пробонабирането им са измерени киселинност/алкалност (рН) и електропроводимост (ЕС) с помощта на рН метри и кондуктометър: с inoLab pH7110 и inoLab Cond 7110, WTW в София, с Checker, Hanna Instruments в станция Черни връх и с мулти-параметричен уред inoLab Multi 9310 Set IDS, WTW в Ахтопол (Фиг. 8). Всички уреди са калибрирани със стандартни буферни разтвори. рН метрите се калибрират в две точки (буферни разтвори 4 и 7), а кондуктометъра с 0.01 mol/l KCl.

#### 2.4 Анализ на данните

В тази работа представяме резултати от сравнението на физико-химически анализ на валежни проби събрани за периода юни–декември 2017 г. в София, Черни връх и Ахтопол. Също така показваме и сравнение между химическия състав на валежна и облачна вода събирана в периода 2017–2018 г. в синоптична станция Черни връх. Статистическите анализи бяха извършени със STATISTICA 06 за Windows (StatSoft).

На всички проби, анализирани за химически състав, беше направена проверка за йонен баланс съгласно подхода, предложен в [17]. Тези проби, чийто йонен баланс не покри критериите заложи в [17], не са включени в анализа на данните.

Направен е и съвместен анализ на физико-химичните параметри на атмосферните отлагания и атмосферната циркулация в трите

станции. В тази работа са показани резултати от анализа на три синоптични ситуации през 2017 г. (14 юни, 03 юли и 25 септември), за които има някакви особености в химичния състав на валежа. За този анализ са използвани следните източници на информация:

- описание на метеорологичната обстановка по месечните бюлетени на НИМХ;
- сателитни снимки на Европейска организация за експлоатация на метеорологични спътници EUMETSAT и on line налични продукти<sup>4</sup>, които наслагват различни параметри от прогностичния модел на Европейския център за прогноза на времето – ECMWF<sup>5</sup>;
- модел HYSPLIT [35, 36] за изчисляване на обратни траектории за Ахтопол, София и Черни връх, които указват произхода на въздушните маси за съответното място;
- резултати от мулти-моделната система SDS-WAS [37] за прогноза на прашни бури в Европа. Моделът е оперативен към Специализирания център на Световната Метеорологична Организация (СМО) за прогноза на пясъчни бури от Сахара за Северна Африка, Близкия Изток и Европа<sup>6</sup>;
- резултати от прогностичния модел за качеството на атмосферния въздух над Европа от системата Коперник (CAMS – Copernicus Atmospheric Modeling Service)<sup>7</sup>;
- карти на денонощния валеж над страната, изработвани от Информационния център на НИМХ;
- данни от радиосондажите в НИМХ, които дават вертикалното разпределение на метеорологичните параметри и дават указания за характера на въздушния поток;
- информация за пожари по спътникови данни от инструмента MODIS на сателитите на НАСА Terra and Aqua<sup>8</sup> и прогнозата на Европейския център за пожари<sup>9</sup>.

<sup>4</sup><https://view.eumetsat.int/>, <http://www.eumetrain.org/>

<sup>5</sup><http://www.eumetrain.org/eport.html>

<sup>6</sup><https://sds-was.aemet.es/>

<sup>7</sup><https://atmosphere.copernicus.eu/>

<sup>8</sup><http://fires.globalforestwatch.org/map>

<sup>9</sup><http://effis.jrc.ec.europa.eu/>

### 3 Резултати и дискусия

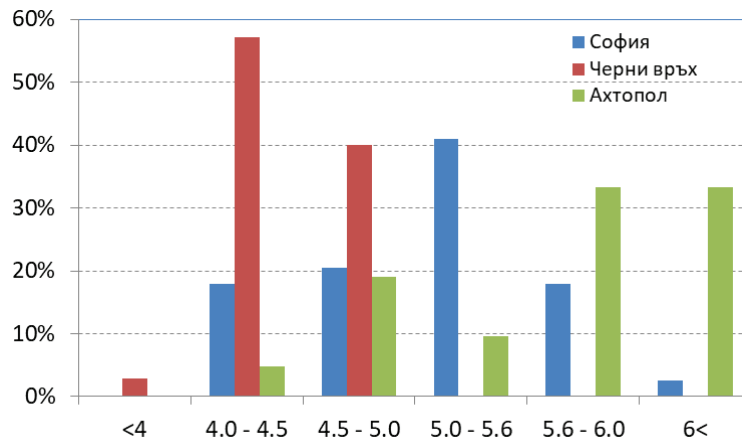
#### 3.1 Сравнителен анализ на химическия състав на валежни проби от София, Черни връх и Ахтопол

Параметърът рН на валежа е резултат от киселинно-алкални реакции в облачните капчици. Основните йони, повишаващи концентрацията на  $H^+$  в дъждовна вода, са сулфатните ( $SO_4^{2-}$ ) и нитратните ( $NO_3^-$ ) докато амониевите ( $NH_4^+$ ), калциевите-  $Ca^{2+}$  (обикновено под формата на  $CaCO_3$ ), магнезиевите ( $Mg^{2+}$ ) и калиевите ( $K^+$ ) йони са основните неутрализиращи йони.

Стойностите, спрямо които се оценява киселинно-алкалния състав на валежите, са:  $pH = 5.6$  – неутрални;  $pH < 5.6$  – слабо киселинни;  $pH < 5$  – киселинни;  $pH > 5.6$  – слабо алкални;  $pH > 6$  – алкални.

В тази част са представени резултати за киселинност на валежите в трите станции за периода юни–декември 2017 г. Получените стойности за рН на валежни проби варират за различните станции от слабо алкални за Ахтопол (5.78), слабо киселинни за София (5.07) и киселинни за Черни връх (4.41). На Фиг. 9 е представено сравнението за разпределение на честотата на рН стойностите за пробите от валеж (мокра депозиция) в трите станции.

Фигура 9 показва, че 38% от валежите в ЦМО София, 100% от



Фигура 9. Разпределение на относителната честота на рН на валежни проби от София, Черни връх и Ахтопол за периода юни–декември 2017 г.

Таблица 1. Средни, минимални и максимални стойности на рН, електропроводимост ЕС [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ], основни катиони и аниони [ $\text{mg}/\text{l}$ ]

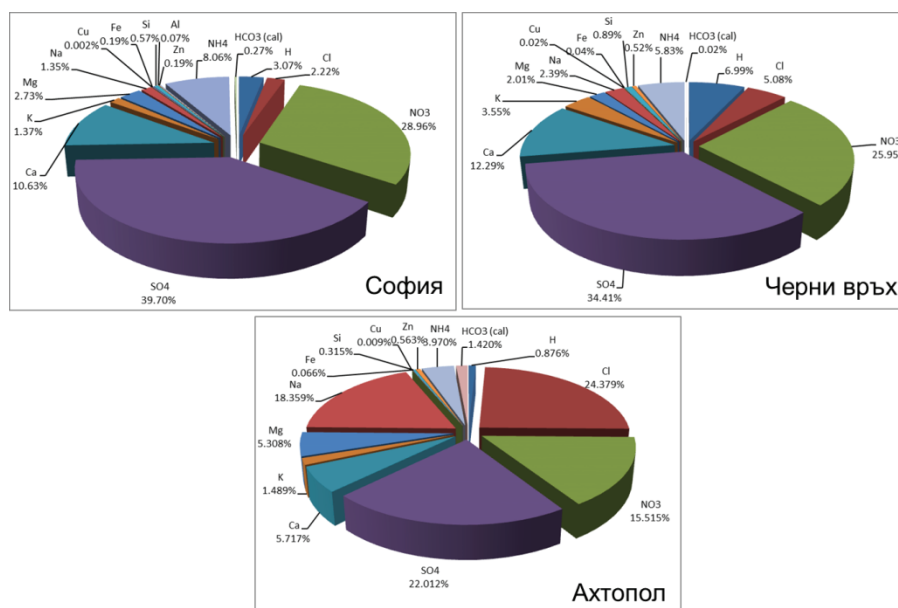
	София			Черни връх			Ахтопол		
	средна	min	max	средна	min	max	средна	min	max
pH	5.07	4.14	6.26	4.41	3.90	4.90	5.73	4.40	7.30
ЕС	18.89	4.20	68.70	26.08	5.00	89.20	32.35	11.30	87.80
$\text{Cl}^-$	0.39	0.04	2.41	1.19	0.05	10.51	6.11	0.25	35.74
$\text{NO}_3^-$	1.84	0.17	7.55	2.40	0.20	15.83	1.65	0.35	5.41
$\text{SO}_4^{2-}$	2.81	0.37	13.88	3.65	0.32	20.28	2.58	0.59	9.15
Ca	0.94	0.02	4.23	1.63	0.11	12.88	0.84	0.11	2.40
K	0.42	0.10	1.62	0.94	0.12	6.19	0.46	0.10	1.11
Mg	0.15	0.02	0.54	0.16	0.02	1.40	0.46	0.04	2.17
Na	0.33	0.10	1.83	0.71	0.10	4.85	2.97	0.11	16.99
Cu	0.01			0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02
Fe	0.04	0.01	0.07	0.01	0.01	0.06	0.02	0.01	0.03
Si	0.11	0.10	0.14	0.29	0.06	1.33	0.11	0.07	0.14
Zn	0.04	0.01	0.30	0.11	0.01	0.81	0.15	0.01	0.78
$\text{NH}_4^+$	0.61	0.09	1.73	0.56	0.08	1.49	0.45	0.06	2.30

валежите в СС Черни връх и 24%, в СС Ахтопол са в киселинната област, докато 3% от валежите в ЦМО София и 33% от валежите в Ахтопол са алкални.

В Табл. 1 са представени минималните, максималните и средните концентрации на изследваните физико-химични параметри за този период.

Резултатите показват, че най-висока стойност на основните киселяващи йони (сулфати и нитрати) са измерени в пробите от станция Черни връх (20.28 mg/l за  $\text{SO}_4^{2-}$  и 15.83 mg/l за  $\text{NO}_3^-$ ), което обяснява измерените ниски стойности на рН (средно рН = 4.41). Най-висока стойност на основния неутрализиращ йон ( $\text{NH}_4^+$ ) е получена за станция Ахтопол (2.30 mg/l). Тези средни стойности за концентрациите на сулфати и нитрати за София се близки до определените в предходни изследвания за периода 2015–2016 г. [27].

Концентрациите на анализирани тежки метали (Cu, Zn) са много ниски. В много от пробите концентрациите на Cu е близка или по-малка от границата на откриваемост като варират от 0.01 до 0.07 mg/l. Цинк е измерен почти във всички проби с вариации в концентрациите между 0.01 и 0.81 mg/l.



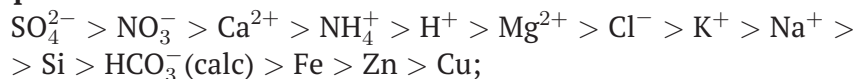
Фигура 10. Принос на отделените елементи към общата маса във валежите проби за трите станции за периода юни-декември 2017 г.

На Фиг. 10 е представен приноса на всеки отделен елемент към общата маса на елементите във валежните проби за трите станции. Тук трябва да уточним, че представените резултати са в  $\mu\text{eq/l}$ . Стойностите на  $\text{H}^+$  са изчислени от измерените стойности на pH, а  $\text{HCO}_3^-$  са изчислени съгласно предложената в литературата формула [18]:

$$[\text{HCO}_3^-] = 5.1/[\text{H}^+].$$

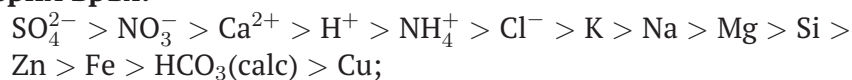
Фиг. 10 показва, че с най-голям принос към общата маса на анализираният йони имат сулфатните йони ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) за станциите София (39.7%) и Черни връх (34.4%), а за станция Ахтопол се вижда влиянието на морския аерозол изразен в по-висок принос на  $\text{Cl}^-$  (24.4%). Концентрацията на основните аниони и катиони във валежните проби за целия период на изследване също е различен за трите станции:

**София:**

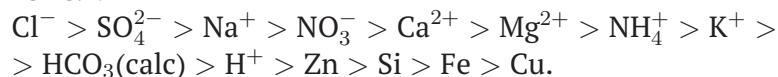




**Черни връх:**

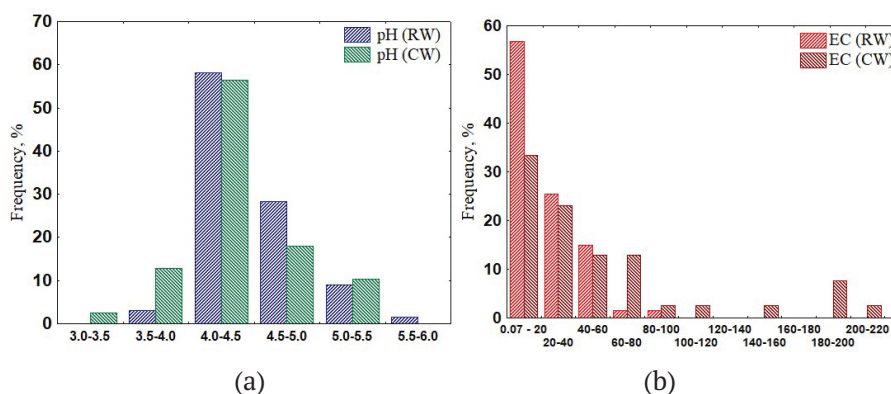


**Ахтопол:**



**3.2 Сравнителен анализ на химическия състав на валежите и облачна вода от станция Черни връх**

Стойностите на рН на облачната вода (CW) и валежите (RW) за периода 2017–2018 г. варират от 3.5 до 5.7, а стойностите на проводимостта от 0.7 до 202  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Разпределението на относителната честота на рН и ЕС за двата типа проби е представено на Фиг. 11. Анализът показва, че 100% от облачната вода и 98% от пробите от валежите имат рН стойност в киселинната област. Най-високият процент на стойностите на рН е в диапазона от 4.0–4.5 както за CW (58%), така и за RW (56%). Само 1.5% от събраните валежни проби са неутрални (5.5–6.0), няма проби от облачна вода със стойност на рН, по-висока от 5.3. Около 10% от пробите CW и RW са слабо киселинни (5.0–5.5), а 28% от рН на RW и 18% от CW са в диапазона 4.5–5.0. В киселинния диапазон (3.5–4.0) са 13% от стойностите на рН за облачна вода и 5% от стойностите на рН за RW. Анализът на разпределението на относителната честота за електропроводимостта



Фигура 11. Разпределение на относителната честота на рН (а) и ЕС (б) за пробите от валеж (RW) и облачна вода (CW).

мостта, представен на Фиг. 11, показва, че 57% от стойностите на ЕС за RW и 33% от стойностите на ЕС на CW са в диапазона 0.07–20  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Процентът на стойностите на ЕС в диапазона 20–40  $\mu\text{S}/\text{cm}$  е много близък и за двата типа проби (RW23% и CW25%), докато този процент в диапазона над 60  $\mu\text{S}/\text{cm}$  е много различен: 3% за RW и 31% за CW. Облачните водни проби имат по-висока проводимост (0.7–202  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) от валежите (4.7–89  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), вероятно поради степента на разреждане в дъжда, т.е. облачните капчици имат по-ниско водно съдържание от дъждовните капчици, което води до по-високи концентрации на изследваните йони в облачната вода [2]. Средните ЕС стойности за CW и RW са съответно 56  $\mu\text{S}/\text{cm}$  и 23  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

В Табл. 2 са представени средните, минималните и максималните стойности на всички изследвани елементи в пробите от валеж и облачна вода, събрани в станция Черни връх в периода 2017–2018 г. Получена е следната градация в средните концентрации за изследваните елементи:

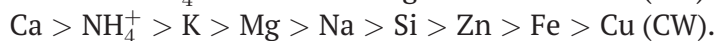
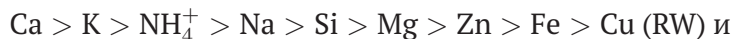
Таблица 2. Средни, минимални и максимални концентрации [mg/l] на пробите от валеж и облачна вода за периода 2017–2018 г.  $N$  – брой проби; TIC – общо йонно съдържание

	Валеж				Облачна вода			
	средна	min	max	$N$	средна	min	max	$N$
$\text{Cl}^-$	1.36	0.05	26.94	63	1.17	0.1	8.05	40
$\text{NO}_3^-$	2.12	0.18	15.83	67	5.69	0.15	23.13	40
$\text{SO}_4^{2-}$	3.35	0.32	20.28	67	9.13	0.59	39.52	40
Ca	1.85	0.08	15.83	67	3.55	0.32	24.95	40
K	0.92	0.1	8.87	62	0.91	0.11	8.68	36
Mg	0.14	0.01	1.4	67	0.29	0.04	1.37	40
Na	1.27	0.1	15.64	23	0.5	0.06	3.2	23
Cu	0.01	0.01	0.05	28	0.01	0.01	0.03	15
Fe	0.01	0.01	0.06	33	0.03	0.01	0.14	21
Si	0.25	0.06	1.33	20	0.24	0.06	1.45	27
Zn	0.08	0.01	0.81	67	0.15	0.01	1.77	39
$\text{NH}_4^+$	0.59	0.03	3.9	64	1.91	0.11	8.28	39
TIC	10.72	1.13	68.29	67	23.1	3.93	90.14	40

за анионите и за двата типа проби е



и за останалите е



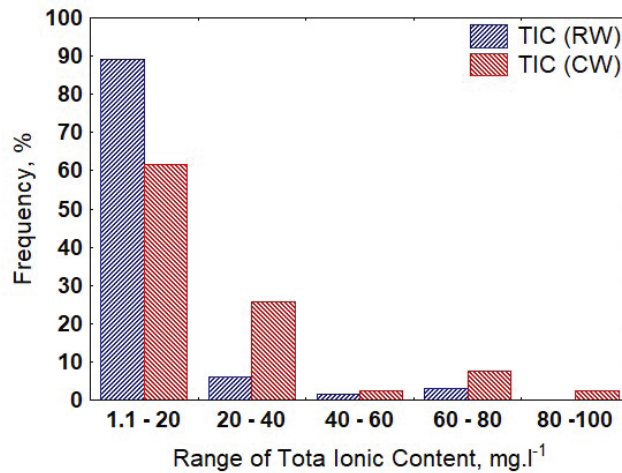
Концентрациите на основните подкисляващи йони ( $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$ ) за периода 2017–2018 г. варират от 0.15 до 39 mg/l, като по-високи стойности са измерени в облачната вода. Концентрациите на  $\text{SO}_4^{2-}$  варират от 0.6 до 39 mg/l за CW, и от 0.3 до 20.3 mg/l за RW. Концентрациите на  $\text{NO}_3^-$  варират от 0.15 до 23.1 mg/l за CW и от 0.18 до 15.8 mg/l за RW. Концентрациите на  $\text{NH}_4^+$  за проби от CW и RW са значително по-ниски от тези на подкиселяващите йони, като варират за облачна вода от 0.01 mg/l до 8.3 mg/l, а за дъждовна вода от 0.03 mg/l до 3.9 mg/l. От всички анализирани елементи най-ниски са концентрациите на Fe, Cu и Zn, като те варират от 0.005 до 1.8 mg/l. В пробите от RW се наблюдават големи вариации в концентрациите на Cl (от 0.05 mg/l до 27 mg/l) и Na (от 0.1 mg/l до 15.6 mg/l). Високите стойности показват влиянието на морски аерозол. В този период валежите са свързани основно със Средиземноморски циклони.

Съставът и на двата типа проби (RW и CW) е доминиран от  $\text{NH}_4^+$ , Ca,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$ , които съставляват повече от 63% и 75% от общото йонно съдържание (TIC). Както се очакваше, концентрациите на анализираните елементи са по-високи в облачната вода, отколкото в валежните проби.

Общото йонно съдържание на пробите от валежите и облачната вода, като разпределение на относителната честота, е представено на Фиг. 12.

TIC се изменя в диапазона от 1.1 до 68 mg/l за пробите от облачна вода и от 4 до 90 mg/l за валеж. Както е показано на Фиг. 12, най-голям процент от пробите са с общо йонно съдържание от 1 до 20 mg/l (89% от RW и 62% от CW). Процентът на пробите с TIC 20–40 mg/l е по-висок за CW, отколкото за RW (съответно 25% и 6%). Само 2.6% от пробите с облачна вода TIC е в диапазона 80–100 mg/l.

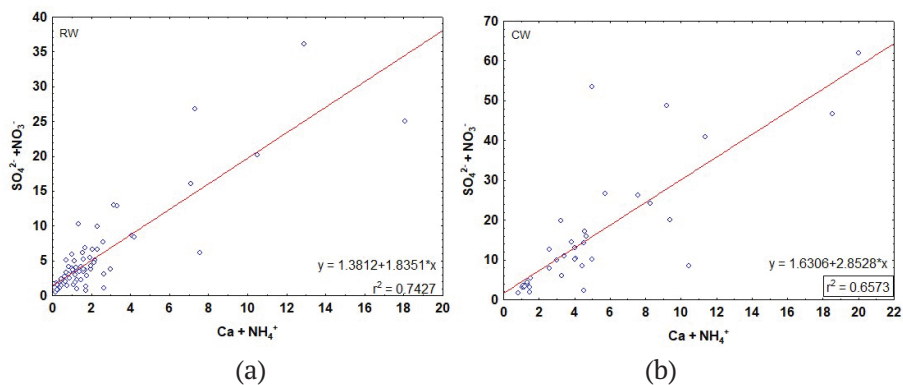
Потенциалът за подкиселяване на атмосферните отлагания обикновено се дължи на наличието на  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и органични киселини [1, 7, 38], а неутрализацията се дължи предимно на  $\text{NH}_3$



Фигура 12. Разпределение на относителната честота на общото йонно съдържание (TIC) в пробите от валеж (RW) и облачна вода (CW).

и  $\text{CaCO}_3$ . На Фиг. 13 е представена линейната регресия между продуктите на окисление ( $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$ ) и елементите на неутрализация ( $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{NH}_4^+$ ), определени в пробите от валеж и облачна вода.

Коефициентите на корелация за валежите и облачна вода са по-високи от 0.6, което говори за незначителния принос на други елементи/йони в процесите на неутрализация и подкиселяване.



Фигура 13. Връзка между продуктите на окисление ( $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$ ) и елементите на неутрализация ( $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{NH}_4^+$ ), в определени в пробите от: (a) валеж и (b) облачна вода.

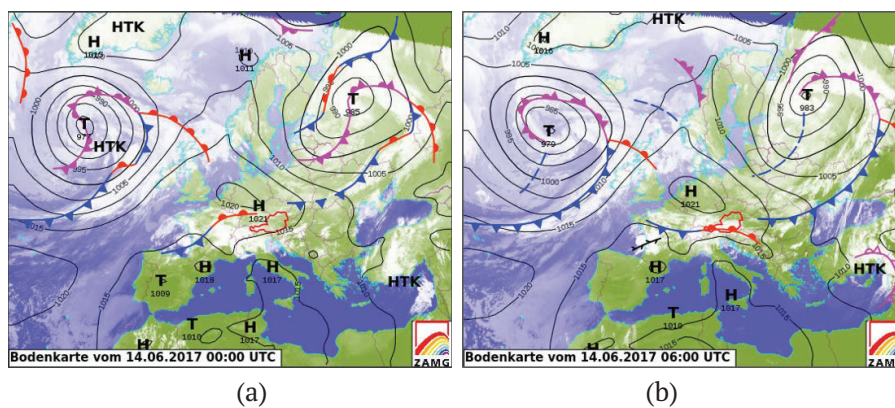
### 3.3 Съвместен анализ на физико-химичните параметри на валежите и атмосферната циркулация в трите станции

Тук са показани част от анализите за три синоптични ситуации, при които имаше особености в химичния състав на валежите.

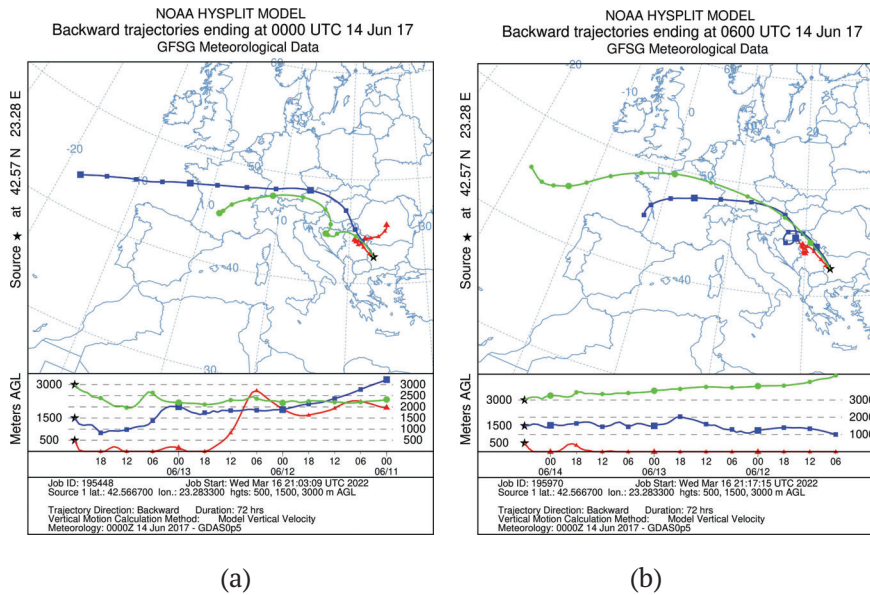
**Период 14–16 юни 2017 г.** Започва нахлуване на въздушни маси от север-северозапад с размит атмосферен фронт, валежите са на малко места и краткотрайни. Пробата от облачна вода, събрана на Черни връх, има киселинен характер ( $pH = 3.5$ ), преобладават сулфатни ( $36.81 \text{ mg/l}$ ), нитратни ( $16.68 \text{ mg/l}$ ) и амониеви ( $2.52 \text{ mg/l}$ ) йони, има ниски концентрации и на мед ( $0.015 \text{ mg/l}$ ). Общото йонно съдържание е високо –  $60.78 \text{ mg/l}$ . Във валежната проба от 15 юни на Черни връх също преобладават сулфатни ( $7.34 \text{ mg/l}$ ), нитратни ( $5.48 \text{ mg/l}$ ) и амониеви ( $1.49 \text{ mg/l}$ ) йони. Общото йонно съдържание е  $17.7 \text{ mg/l}$ .

Фигура 14 показва сателитни карти на Европа с насложени атмосферни центрове за 14 юни в 00 UTC и 06 UTC, указващи приближаващото към страната смущение от север, северозапад.

На Фиг. 15 са дадени съответните обратни траектории от модела HYSPLIT, изчислени за 72 часа назад във времето и за височини 500 m, 1500 m и 3000 m над земната повърхност. Посоката на въздушните маси е от северозапад с влияние от райони на централна Европа. Данните от радиосондажа в София за 12 часа на 14

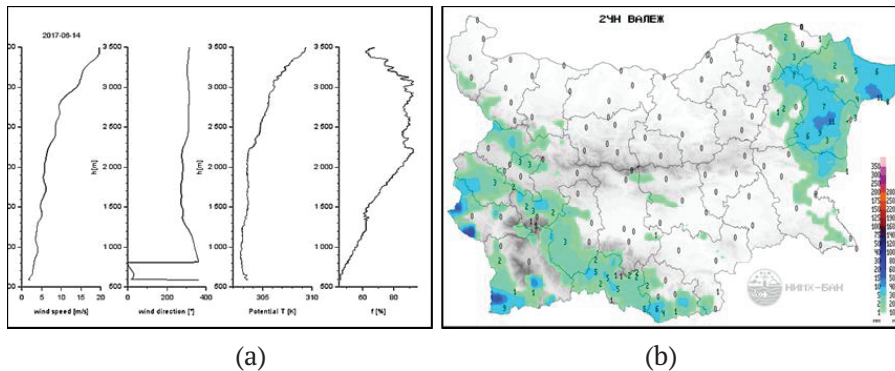


Фигура 14. Сателитни карти с означени приземни центрове за 14.06.2017 в 00 UTC (a) и 06 UTC (b). Н – център на високо приземно налягане, Т – център на ниско приземно налягане. (Източник <https://www.zamg.ac.at>).



Фигура 15. Обратни траектории от модела HYSPLIT за Черни Врх на 14.06.17 в 00 UTC (a) и 06 UTC (b).

юни (Фиг. 16) потвърждават северен вятър със скорост около 5–10 m/s в слоя около 2000–2500 m и относителна влажност над 80%. Пространственото разпределение на слабите валежи, свързани с нахлуващото от северозапад смущение, са дадени също на Фиг. 16.

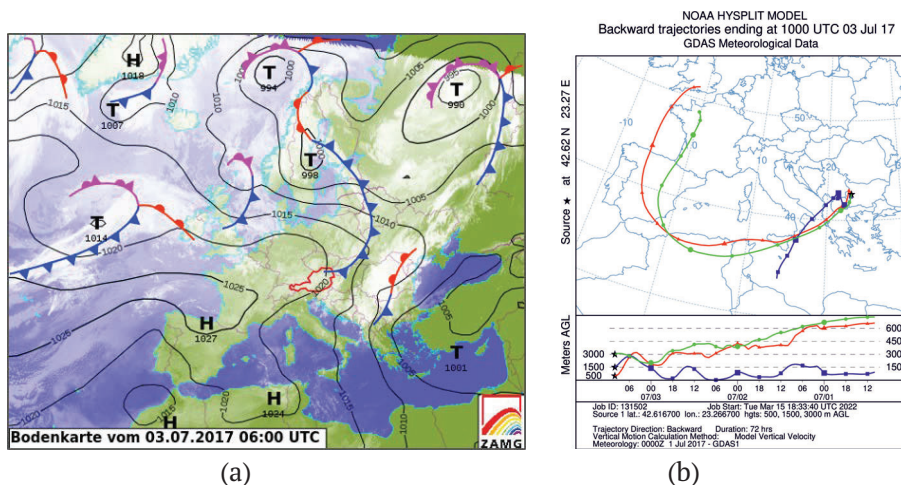


Фигура 16. Профили на скорост и посока на вятъра, потенциална температура и относителна влажност за 12 UTC, 14.06.17 (a); карта на денонощен валеж за 14.06.2017 (b).

За други дни от 2017 г. с подобни нахлувания (от северозапад) също се наблюдават високи концентрации на сулфати и нитрати в дъждовната вода на Черни връх. Това е свързано с валежни системи, които се формират или модифицират над Западна и Централна Европа. Предишни епизодични изследвания на проби от дъждовна вода на Черни връх също подчертават преобладаващо наличие на сулфати и нитрати [23, 39].

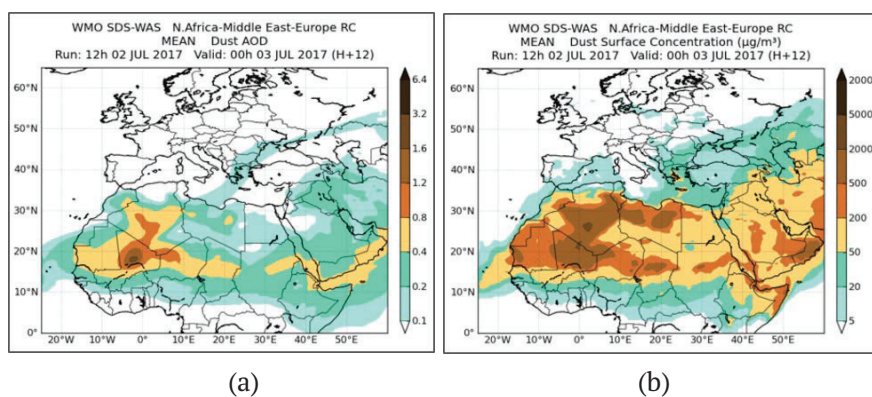
Валежът в София е на 15–16 юни и се отличава с  $pH = 5.2$  и високи концентрации на сулфати (7.04 mg/l), нитрати (5.62 mg/l), калций (2.57 mg/l) и амониеви йони (1.24 mg/l). В този период валежи в Ахтопол не са отчетени.

**Период 03.07.2017 г.** В началото на юли към Балканите в няколко последователни дни се пренася горещ въздух от югозапад. Времето в страната е слънчево, температурите се повишават и се доближават до абсолютния екстремум за юли (максималните са между 38 и 43°C). На 03 юли през Балканския полуостров преминава висока барична долина, в която се затваря циклон и свързаният с него студен атмосферен фронт. Температурите се понижават с 12–20°C. Облачната вода на Черни връх от 03 юли се характеризира с  $pH = 4.9$  и с наличие на елементи К (2.37 mg/l) и Si (0.67 mg/l) с по-високи

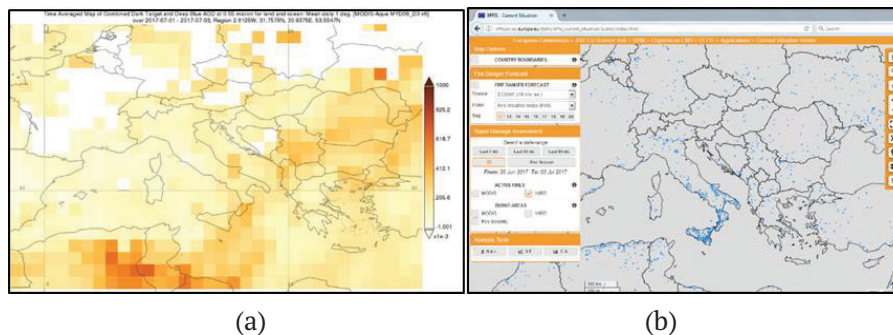


концентрации спрямо пробите от други периоди. Общото йонно съдържание е много високо (90.33 mg/l).

Фигура 17 показва синоптичната ситуация и обратните траектории, указващи въздушни маси, идващи от Сахара. За пренос от Сахара към Балканския полуостров сочат и моделните резултати на Регионалния център за прогноза на прашни бури (Фиг. 18). Индексът Dust AOD, характеризиращ съдържанието на пращен аерозол в атмосферната колона, и приземните концентрации на прах са с увеличени стойности над Балканите. Сателитни данни за AOD (Фиг. 19а) също показват повишено съдържание на аерозолни час-



Фигура 18. Моделни резултати на SDS-WAS за 03.07.17 00 UTC: (а) индекс за прах в колоната атмосфера Dust AOD; (б) приземна концентрация на прах [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ].



Фигура 19. Сателитна информация за; 9а) AOD at 550 nm (инструмент MODIS\_Aqua) в периода 01–03.07.2017 (източник: <https://giovanni.gsfc.nasa.gov/giovanni/>); (б) активни пожари в периода 27.06–03.07.17 от инструмент VIIRS (източник: <https://effis.jrc.ec.europa.eu/>).

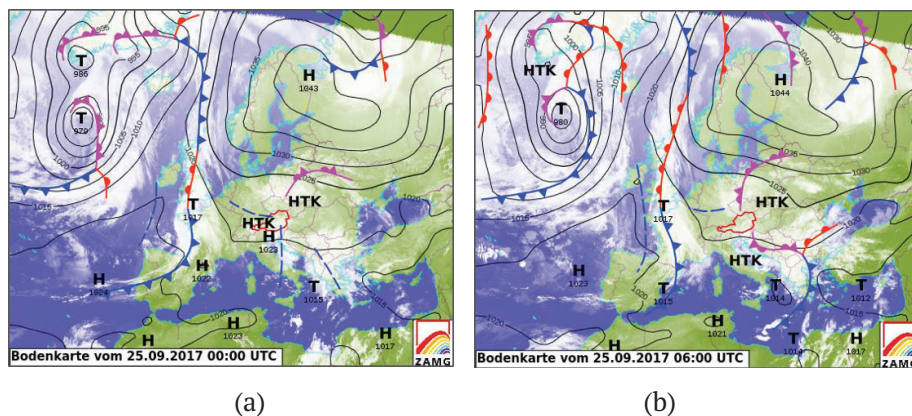


тици по пътя на обратните траектории (югозападно от България). Принос към това аерозолно разпределение може да имат и горските пожари, характерни за това време на годината. Както показва Фиг. 19b в периода преди пробонабирането на облачната проба на Черни връх има множество пожари в Южна Италия.

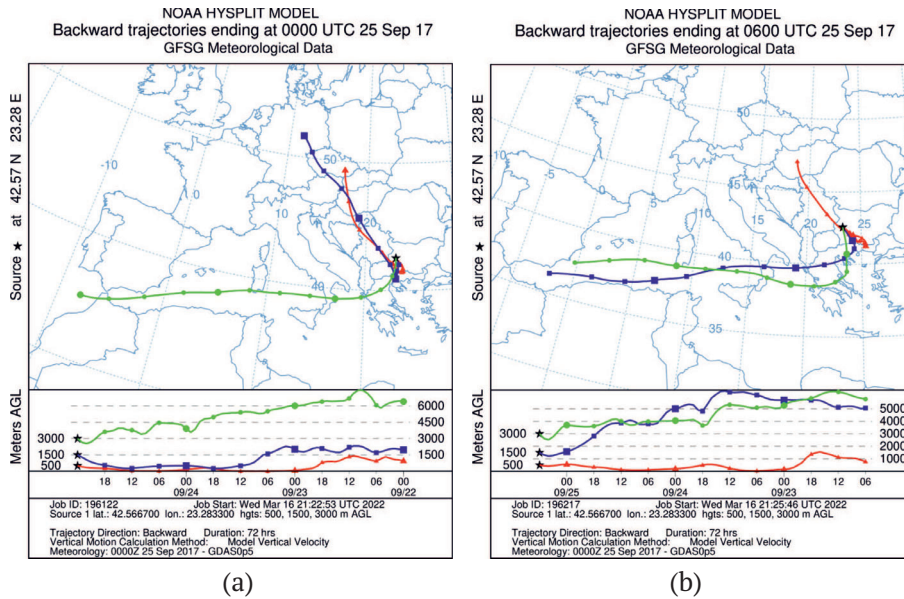
**Период 25–27.09.2017.** Синоптичната обстановка се характеризира с циклонално поле във височина. При земята страната е в южната периферия на обширен и мощен антициклон, обхващащ цялата източна половина от континента. Нахлуват студени въздушни маси от североизток. Има и валежи, повсеместни и по-значителни на 26-и септември, особено в Южна България, където на места общото количество е над 100 mm. Съставът на облачната вода на Черни връх от 25-и септември се характеризира с относително по-високи стойности на амониеви йони (7.81 mg/l) спрямо тези от други дати, ТПС е 53.3 mg/l.

Фигури 20 и 21 показват карти на синоптичната ситуация и обратните траектории за София, указващи динамичния характер на въздушните маси за 25-и септември, като на 500 m потокът има югоизточна компонента, а в по-високите слоеве е от северозапад и юг. Общото йонно съдържание във валежната проба в София, събрана на 26-и септември е ниско (2.19 mg/l).

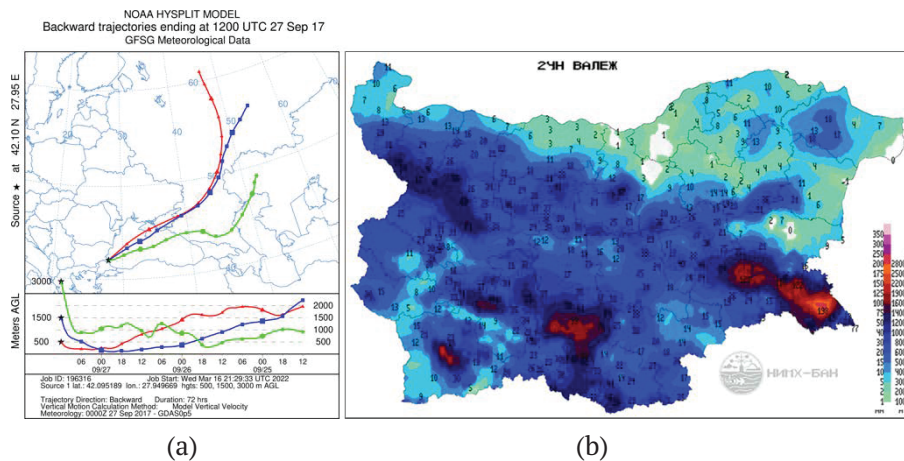
Валежът в Ахтопол на 27.09.2017 г. е свързан със североизточен пренос (Фиг. 22) Стойностите на рН са в алкалната област (5.95),



Фигура 20. Сателитна снимка с означени приземни центрове за 25.09.2017 г. в 00 UTC (a) и 06 UTC (b). Източник: <https://www.zamg.ac.at>.



Фигура 21. Обратни траектории от модела HYSPLIT за София, за 25.09.2017 г. в 00 UTC (a) и 06 UTC (b).



Фигура 22. Обратни траектории от модела HYSPLIT за Ахтопол (a) и денонощно количество валеж (b) за 27.09.2017 г.

характеризира се с много високи концентрации на  $\text{Cl}^-$  (35.74 mg/l),  $\text{Na}$  (16.99 mg/l),  $\text{SO}_4^{2-}$  (6.52 mg/l) и  $\text{Mg}$  (2.0 mg/l). Общото йонно съдържание в тази проба е 68.2 mg/l.

#### 4 Заключение

Изучването на атмосферната депозицията на замърсители изисква използване на различни научни подходи от интердисциплинарен характер. Многобройните процеси, свързани с емисии на замърсители във въздуха, техния пренос, химични трансформации и отлагане върху земната повърхност, както и оценката на влиянието им за редица дейности, предполагат комплексен подход и системни изследвания на национално ниво.

В НИМХ в последните години активно се работи по създаването и използването на методологии, съобразени с препоръките на Световната метеорологична организация, за изследване на химическия състав на различни по вид отлагания.

Мрежата от синоптични станции на НИМХ дава възможност да се изследва съставът на валежите в различни тип топографски условия (градски, полски, планински, морски), при различни синоптични обстановки, при промишлени аварии и природни бедствия. Дългогодишните наблюдения са добра основа за анализи, свързани с климатичните промени, с подкиселяването на почвите и водите, с ефектите върху екосистемите. Експерименталните изследвания за химическия състав на депозициите изискват значителни ресурси. Поради тази причина, системните изследвания в НИМХ са ограничени до определяне на киселинност на валежи, докато всички останали анализи от друг тип, засягащи и другите видове отлагания, се провеждат в рамките на отделни кампании. Получените нови знания за депозицията на атмосферни замърсители в рамките на представените резултати допринасят за обогатяване на съществуващите оскъдни данни за България и за попълване на празнините от подобни изследвания за Югоизточна Европа. Получените резултати имат важно социално значение и са крачка към изграждане на научно обосновани системни изследвания на отлаганията на замърсители в страната, които са необходими за определяне на въздействието на замърсяването на въздуха в процесите на подкиселяване и еутрофикация в проблеми, свързани с опазване на човешкото здраве и биоразнообразието в условия на променящ се климат. Създадените методики, натрупаните нови знания и умения са база за приобщаването на колектива на НИМХ към големи научни международни програми, като Програмата за

мониторинг и оценка на далечния пренос на замърсители в Европа ЕМЕР и Програмата за глобално наблюдение на атмосферата към Световната метеорологична организация (WMO-GAW). Също така получените данни могат да бъдат използвани за валидиране на моделите, симулиращи пространственото разпределение на голям брой замърсители.

Всичко това показва, че експерименталните изследвания са от съществена важност за страната. Въпреки че те изискват значителен финансов, апаратурен и човешки ресурс, е добре да продължат. На база на натрупания опит считаме, че е добре на национално ниво да се създаде мрежа за мониторинг на депозиция на атмосферни отлагания, която да следва международните стандарти.

### Библиография

- [1] Seinfeld J.H., Pandis S.N. (2006) *Atmospheric Chemistry and Physics – From air pollution to climate change*. Second edition. John Wiley & Sons, Inc.
- [2] Gioda A., Mayol-Bracero O.L., Scatena F.N., Weathers K.C., Mateus V.L., McDowell W.H. (2013) Chemical constituents in clouds and rainwater in the Puerto Rican rainforest: Potential sources and seasonal drivers. *Atmos. Environ.* 68: 208-220.
- [3] Weathers K.C., Likens G.E., Bormann F.H., Bicknell S.H., Bormann B.T., Daube Jr. B.C., Eaton J.S., Galloway J.N., Keene W.C., Kimball K.D., McDowell W.H., Siccama T.G., Smiley D., Tarrant R. (1988) Cloud water chemistry from ten sites in North America. *Environ. Sci. Technol.* 22: 1018-1025.
- [4] Aleksic N, Roya K., Sistla G., Dukett J., Houck N., Casson P. (2009) Analysis of cloud and precipitation chemistry at Whiteface Mountain, NY. *Atmos. Environ.* 43: 2709-2716.
- [5] Anderson J.B., Baumgardner R.E., Grenville S.E. (2006) Trends in cloud water sulfate and nitrate as measured at two mountain sites in the Eastern United States – regional contributions and temporal changes compared with regional changes in emissions, 1986–1999. *Atmos. Environ.* 40: 4423-4437.
- [6] Schwab J.J., Casson P., Brandt R., Husain L., Dutkewicz V., Wolfe D., Demerjian K.L., Civerolo K.L., Rattigan O.V., Felton H.D. and Dukett J.E. (2016) Atmospheric Chemistry Measurements at Whiteface Mountain, NY. Cloud Water Chemistry, Precipitation Chemistry, and Particulate Matter. *Aerosol Air Qual. Res.* 16: 841-854.

- [7] Szép R., Mateescu E., Nechifor A.C., Keresztesi Á. (2017) Chemical characteristics and source analysis on ionic composition of rainwater collected in the Carpathians “Cold Pole”, Ciuc basin, Eastern Carpathians, Romania. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int. Dec. 24 (35): 27288-27302.*
- [8] Chin M., Diehl T., Ginoux P., Malm W. (2007) Intercontinental transport of pollution and dust aerosols: implications for regional air quality. *Atmos. Chem. Phys. 7(21): 5501-5517.*
- [9] Menz F.C., Seip H.M. (2004) Acid rain in Europe and the United States: an update. *Enviro. Sci. Policy 7(4): 253-265.*
- [10] Monks P.S., et al. (2009) Atmospheric composition change a global and regional air quality. *Atmos. Environ. 43(33): 5268-5350.*
- [11] Lehmann C.M.B., et al. (2007) Monitoring Long-term Trends in Sulfate and Ammonium in US precipitation: Results from the National Atmospheric Deposition Program/ National Trends Network. In: Brimblecombe P., Hara H., Houle D., Novak M. (eds.) *Acid Rain e Deposition to Recovery.* Springer, Netherlands, pp. 59-66.
- [12] Zbieranowski A.L., Aherne J. (2011) Long-term trends in atmospheric reactive nitrogen across Canada: 1988-2007. *Atmos. Environ. 45(32): 5853-5862.*
- [13] Totsuka T., Sase H., Shimizu H. (2005) Major Activities of Acid Deposition Monitoring Network in East Asia (EANET) and Related Studies. In: Omasa K., Nouchi I., De Kok L.J. *Plant Responses to Air Pollution and Global Change.* Springer, pp. 251-259.
- [14] Galy-Lacaux C., et al. (2009) Long term precipitation chemistry and wet deposition in a remote dry savanna site in Africa (Niger). *Atmos. Chem. Phys. 9: 1579-1595.*
- [15] UNECE (2004) *Handbook for the 1979 Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution and its Protocols.* Geneva, United Nations Economic Commissions for Europe, ECE/EB.AIR/85.
- [16] Whelpdale D.M., Kaiser M.S. (eds.) (1996) *Global Acid Deposition Assessment.* WMO/Global Atmosphere Watch, No. 106.
- [17] EMEP (2001) EMEP manual for sampling and chemical analysis, EMEP/CCC-Report 1/95, O-7726, Revision November 2001, Norwegian Institute for Air Research, current versions on <http://www.nilu.no/projects/ccc/manual/index.html>.
- [18] WMO (2004) Manual for the GAW Precipitation Chemistry Programme, Guidelines, Data Quality Objectives and Standard Operating Procedures. WMO Report No. 160, WMO TD No. 1251.
- [19] Hůnová I., Kurfürsta P., Stráníka V., Modlíka M. (2017) Nitrogen deposition to forest ecosystems with focus on its different forms. *Sci. Total Environ. 575: 791-79.*

- [20] Mihajlidi-Zelić A., Deršek-Timotić I., Relić D., Popović A., Đorđević D. (2006) Contribution of marine and continental aerosols to the content of major ions in the precipitation of the central Mediterranean. *Sci. Total Environ.* 370: 441-451.
- [21] Zeller K., Bojinov Ch., Donev E., Nikolov N. (1998) Bulgarian Rila mountain forest ecosystems study site: site description and  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  deposition. In: Bytnerowicz A., Arbaugh M.J., Schilling S.L. (tech. coords.) *Proceedings of the international symposium on air pollution and climate change effects on forest ecosystems*. Gen. Tech. Rep. PSW-GTR-166. Albany, CA: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Pacific Southwest Research Station, pp. 79-86.
- [22] Ignatova N., Fikova R. (2007) Precipitation chemistry in Sweet Chestnut forests (*Castanea sativa* Mill.) in Belasitza Mountain. In: *Sustainable management of Sweet Chestnut ecosystems-CAST Bul.* Book of reports from 1-st Balkan regional workshop, 2-5 November, Blagoevgrad, Bulgaria, Publishing house Petekston, ISBN: 978-954-457-046-0.
- [23] Iordanova L. (2010) Local and advective characteristics of the precipitations chemical composition in Sofia. *C. R. Acad. Bulg. Sci.* 63: 295-302.
- [24] Iordanova L., Blaskova S. (2011) Impact of atmospheric precipitations on the surface water chemistry in the high mountain area of the Bulgarian Danube basin. In: *Proceedings of the XXV conference of the Danube countries on hydrological forecasting and hydrological bases of water management*, Budapest, Hungary, Session 7, 6: 822-830.
- [25] Syrakov D., M. Prodanova, E. Georgieva, E. Hristova (2020) Applying WRF-CMAQ models for assessment of sulphur and nitrogen deposition in Bulgaria for years 2016 and 2017. *Int. J. Environ. Pollut.* 66: 162-186.
- [26] Syrakov D., Georgieva E., Prodanova M., Hristova E., Gospodinov I., Slavov K., Veleva B. (2020) Application of WRF-CMAQ Model System for Analysis of Sulfur and Nitrogen Deposition over Bulgaria, Application of WRF-CMAQ Model System for Analysis of Sulfur and Nitrogen Deposition over Bulgaria. In: [Nikolov G., Kolkovska N., Georgiev K. \(eds\) Numerical Methods and Applications. NMA 2018. Lecture Notes in Computer Science, vol. 11189, pp. 474-482, Springer, Cham.](#)
- [27] Hristova E. (2017) Chemical composition of precipitation in urban area. *Bulgarian Journal of Meteorology and Hydrology* 22(1-2): 41-49.
- [28] Вълчева Л., Христова Е. (2016) Изследване приноса на  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_2$  върху образуването на киселинни валежи в град София. In: *Proceedings of the 3rd Bulgarian National Congress on Physical Sciences*, Sofia, Bulgaria, Sep. 29 – Oct. 02, 2016, S06.27-1-13, Heron Press, Sofia, ISBN:978-954-580-364-2.
- [29] Христова Е., Велева Б., Корсачка М., Вълчева Л. (2016) Определяне химическия състав на валежите в град София. In: III Национален

- Конгрес по Физически Науки, 29.09 – 02.10.2016 г. CD, Херон Прес-София, ISBN:978-954-580-364-2.
- [30] Христова Е., Георгиева Е., Велчев К., Кирова Х., Николов В., Сираков Д., Проданова М., Бъчварова Е., Велева Б., Петров А., Нейкова Р., Брънзов Х., Коларова М., Етрополски Е., Славов К. (2016) Състав на валежите и атмосферни процеси в крайбрежния район на Югоизточна България. In: III Национален Конгрес по Физически Науки, 29.09 – 02.10.2016 г. CD, Херон Прес-София, ISBN:978-954-580-364-2.
- [31] Христова Е., Велева Бл. (2015) Експериментално изследване химическия състав на валежите и ФПЧ10 в град София през 2014. *Bulgarian Journal of Meteorology and Hydrology* 20(5): 23-32.
- [32] Falconer R.E., Falconer P.D. (1980) Determination of Cloud Water Acidity at a Mountain Observatory in the Adirondack Mountains of New York State. *J. Geophys. Res.* 85: 7465-7470.
- [33] Fischer D.T. Still Ch.J. (2007) Evaluating patterns of fog water deposition and isotopic composition on the California Channel Island. *Water Resour. Res.* 43: W04420.
- [34] Frumau K.F.A., Burkard R., Schmid S., Bruijnzeel L.A., Tobon C., Alvarado J.C.C. (2011) A comparison of the performance of three types of passive fog gauges under conditions of wind driven fog and precipitation. *Hydrol. Process.* 25: 374-383.
- [35] Rolph G., Stein A., Stunder B. (2017) Real-time Environmental Applications and Display System: READY. *Environ. Model. Softw.* 95: 210-228.
- [36] Stein A.F., Draxler R.R., Rolph G.D., Stunder B.J.B., Cohen M.D., Ngan F. (2015) NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system. *Bull. Amer. Meteor. Soc.* 96: 2059-2077.
- [37] Terradellas E., Werner E., Basart S., Benincasa F. (2020) Model inter-comparison and evaluation of dust forecasts, Technical Report SDS-WAS-2020-001, SDS-WAS NAMEE, Barcelona, 47 pp. available at: <https://sds-was.aemet.es/forecast-products/forecast-evaluation>.
- [38] Basart, S., Pérez C., Nickovic S., Cuevas E., Baldasano J.M. (2012) Development and evaluation of the BSC-DREAM 8b dust regional model over Northern Africa, the Mediterranean and the Middle East. *Tellus B* 64: 18539.
- [39] Kaya G., Tuncel G. (1997) Trace element and major ion composition of wet and dry depositon in Ankara, Turkey. *Atmos. Environ.* 31: 3985-3998.
- [40] Iordanova and Spiridonov (2006) Background Levels of Precipitation Chemical Composition and the Impact of Sofia. BALWOIS, Conference on water observation and information systems for decision support, CD-ROM of BALWOIS Proceedings, Rep. No. FP-254.

# Experimental Methods and Results on Chemical Composition of Atmospheric Deposition in Bulgaria

**Elena Hristova<sup>\*</sup>, Emilia Georgieva, Krum Velchev**

*National Institute of Meteorology and Hydrology (NIMH),  
66 Tsarigradsko shose Blvd., Sofia 1784, BULGARIA*

**Abstract:** The deposition of pollutants is part of multiple interconnected processes involving the emission of pollutants, their chemical transformations and uptake, and their impact on the land surface. Studying these phenomena is a challenge to use different scientific approaches and to establish methodologies for long-term monitoring of atmospheric deposition processes and related environmental problems. In this part the methodologies for research of the chemical composition of different types of deposits used in NIMH are presented. The devices used for sampling of dry and wet (precipitation) atmospheric deposition are shown, as well as the device for collecting cloud water constructed in NIMH. Results from the comparison of physico-chemical composition of precipitation samples collected for the period June – December 2017 in Sofia, Cherni Vrah and Ahtopol are presented. We also present a comparison between the chemical composition of precipitation and cloudy water collected in the period 2017–2018 at the Cherni Vrah synoptic station. A joint analysis of the physico-chemical parameters of atmospheric deposits and atmospheric circulation was made for three typical synoptic situations in 2017.

**Key words:** atmospheric deposition, rain and cloud water, observation, chemical composition, precipitation pH.

---

<sup>\*</sup>Corresponding author e-mail: [elena.hristova@meteo.bg](mailto:elena.hristova@meteo.bg)



## ЧИСЛЕНО МОДЕЛИРАНЕ НА ОТЛАГАНИЯТА НА АТМОСФЕРНИТЕ ЗАМЪРСИТЕЛИ

Димитър Сираков\* Мария Проданова, Кирил Славов

*Национален институт по метеорология и хидрология,  
бул. Цариградско шосе 66, София 1784, България*

**Резюме:** В тази глава детайлно е описана Българската система за прогноза на химическото време (БгСПХВ) и са демонстрирани съответните ѝ продукти. Под термина „химическо време“ се разбира разпределенията на концентрациите и на отлаганията на някои атмосферни замърсители в определена област (области) и техните промени в определен период от време. Представени са различни версии на системата както по отношение на структура, така и по отношение на работата им в оперативен режим (онлайн) или не. Онлайн версиите изготвят 3-дневна прогноза за 5 моделни области, неоперативните версии се използват за анализи на атмосферно замърсяване и депозиции в отминали периоди. БгСПХВ е изградена на базата на модели, препоръчвани от американската агенция по околна среда (WRF, CMAQ, MCIP, SMOKE) и на няколко специално създадени числени програми. Входящите емисии за системата се произвеждат с използване на TNO инвентаризациите на източниците на замърсяване на въздуха в Европа и на националните инвентаризации за България. Архивират се приземните концентрации и отлагания на някои важни замърсители, както и няколко метеорологични параметъра. Посочени са особеностите при пресмятане на депозициите за минали периоди.

**Ключови думи:** химическо време, моделиране на качеството на въздуха, прогноза и симулация на замърсяването, метеорологично моделиране, инвентаризация на емисиите, моделиране на емисиите, суха и мокра депозиция.

---

\*Corresponding author e-mail: [dimiter.syrakov@meteo.bg](mailto:dimiter.syrakov@meteo.bg)

## 1 Въведение

Изучаването на отлаганията (депозициите) на атмосферните замърсители се извършва въз основа на данни, получени или от непосредствени измервания, описани в предната глава, или чрез числено симулиране на физическите процеси, водещи до разпространението на замърсителите в атмосферата. И двата метода за набиране на данни имат своите плюсове и минуси. Измерванията са твърде скъпи и могат да се извършват само в ограничен брой пунктове и на големи интервали от време, докато данните от численото моделиране дават много по-добро представяне в пространството и времето, но точността им е не е толкова добра. Причината за това са голямата сложност на атмосферните процеси и голямата неопределеност на различни съществени параметри в числените модели като източниците на замърсяване, силно променливия характер на земната повърхност, скоростта на различните химични реакции в атмосферата и др.

Качеството на атмосферния въздух (КАВ) е ключов елемент за благосъстоянието и качеството на живот на европейските граждани. Според Световната здравна организация замърсяването на въздуха се отразява сериозно на здравето на европейските граждани [1]. Има все повече доказателства за неблагоприятни ефекти на замърсяването на въздуха върху дихателната и сърдечно-съдовата система в резултат както на остра, така и на хронична експозиция [2]. По-специално, предполага се, че значителното намаляване на продължителността на живота с една година или повече е свързано с дългосрочно излагане на високи концентрации във въздуха на фини прахови частици (ФПЧ). Съществува значителна загриженост относно влошените и вредни условия за качество на въздуха в много области в Европа, особено в урбанизираните райони, въпреки 30-годишните мерки (включително законодателни) за намаляването на емисиите. Действащото законодателство, напр. дъщерната Директива за озон 2002/3/ЕО [3] и особено Директивата 2008/50/ЕС за качеството на въздуха [4], изисква информиране на обществеността относно КАВ, оценка на концентрациите на замърсители на въздуха на цялата територия на държавите-членки и посочване на превишавания на пределните и целевите стойности, прогнозиране на потенциални превишения и оценка на възможни

при извънредни ситуации мерки за намаляване на превишенията. За целта инструментите за моделиране трябва да се използват успоредно с измерванията на замърсяването на въздуха. Целите на надеждните прогнози за качеството на въздуха са ефикасният контрол и защита на населението, както и възможните мерки за намаляване на емисиите. През последните години възниква понятието „химическо време” и в много страни се развиват съответни системи за прогноза наред с обичайните метеорологични прогнози за времето [5–9].

## **2 Българска система за прогноза на химическото време (БгСПХВ)**

Замърсяването на въздуха лесно преминава националните граници. Рентабилно и полезно за гражданите, обществото и хората, вземащи решения, би било националните прогнози за химическото време и информационните системи да бъдат свързани в мрежа в цяла Европа. За целта бяха стартирани няколко проекта в рамките на Европейските рамкови програми (GEMS, PROMOTE, MEGAPOLI, MACC, PASODOBLE и др.), както и COST Action ES0602 „Към Европейска мрежа за прогнозиране на химическото време и информационни системи“ с цел предоставяне на форум за хармонизиране, стандартизиране и сравнителен анализ на подходи и практики в обмена на данни и мулти-моделни възможности за прогнозиране на качеството на въздуха и работещите в реално време информационни системи в Европа.

България се присъедини към COST Action ES0602 от самото начало през 2007 г. Това участие предизвика проект с подкрепата на Националния фонд „Наука” към Министерството на образованието, младежта и науката на България. Основната му цел бе да създаде прототип на българската система за прогноза на химическото време (БгСПХВ, v.1), предназначена да предоставя навременни, информативни и надеждни прогнози, съобразени с нуждите на различни потребители [10, 11]. По-късно, отчасти в рамките на проект PASODOBLE по FP7 на ЕС („Насърчаване на услугите за качество на въздуха, интегриращи наблюдения – разработване на основна локализирана информация за Европа“), бяха разработени нови версии на системата (v.2 и v.3).

Набирането на числени данни за депозициите (сухи и мокри) започна през 2017 г. на база на създадената в НИМХ Българска система за прогноза на химическото време (БгСПХВ v.2), [11–13]. Системата работи оперативно от 2012 г. Всеки ден в 00:00 часа системата автоматично стартира работата си и произвежда 3-дневна прогноза за концентрациите и депозициите на голям брой атмосферни замърсители. Системата се хранва с текущи данни за емисиите на атмосферни замърсители, за метеорологичните елементи се използват прогнози на модели за атмосферната динамика. Подробности за структурата и организацията на работа на БгСПХВ са дадени в следващите секции.

### 3 Използвани модели

Системата БгСПХВ v.2 е съвкупност от подходящо свързани модули за пресмятане на дисперсията на замърсителите (транспорт, дифузия, суха и мокра депозиция) и техните химични трансформации. Построена е на базата на препоръчаната от американската Агенция по околна среда (US EPA) система Models-3, състояща се от три основни модула:

- CMAQ v.4.6 – (Community Multi-scale Air Quality model) – химически транспортен модел от Ойлеров тип<sup>2</sup> (вж. още [14–16]);
- MCIP v.3.6.<sup>3</sup> [17];
- SMOKE v.2.4 – Sparse Matrix Operator Kernel Emissions Modelling System, – модул за пресмятане на емисиите за CMAQ<sup>4</sup> (вж. още [18–20]).

Подобни системи се нуждаят още и от включване и на някакъв метеорологичен модел, от който MCIP да вземе метеорологичните данни и да създаде метеорологичния вход на SMOKE и CMAQ. Като такива се използват различни широко разпространени регионални метеорологични модели като MM5, WRF, RASM и др. В първата версия на БгСПХВ за целта се използваше MM5 [21]. Тези модели също се нуждаят от хранване с продукцията на някои от глобалните метеорологични модели.

<sup>2</sup><http://www.cmaq-model.org/>

<sup>3</sup><https://www.epa.gov/cmaq/meteorology-chemistry-interface-processor>

<sup>4</sup><http://www.smoke-model.org/>

В настоящата версия на системата като такъв метеорологичен пре-процесор се използва WRF v.3.6.1 (Weather Research and Forecasting Model<sup>5</sup>) [22]. В БгСПХВ v.2 WRF се запазва с GFS-данните (Global Forecast System) на американския NCEP (National Center for Environmental Prediction), до които има свободен достъп от <http://www.ftp.ncep.noaa.gov/data/nccf/com/gfs/prod/>. Използваме метеорологични данни с пространствена разделителна способност  $1^\circ \times 1^\circ$  и 6-часова времева разделителна способност във формат GRIB-2. Изтеглянето на тези данни се извършва автоматично всеки ден в 00:00Z. Моделът прави 84-часово пресмятане с начало 12:00 ч. на предходния ден (първите 12 часа от този период се използват за само-настройване на модела, т.нар. spin-up), последвано от 3-дневна прогноза за времето. Продължителността на химическата прогноза е от 00:00 ч. на текущия ден до 00:00 ч. на четвъртия ден (3-дневна прогноза).

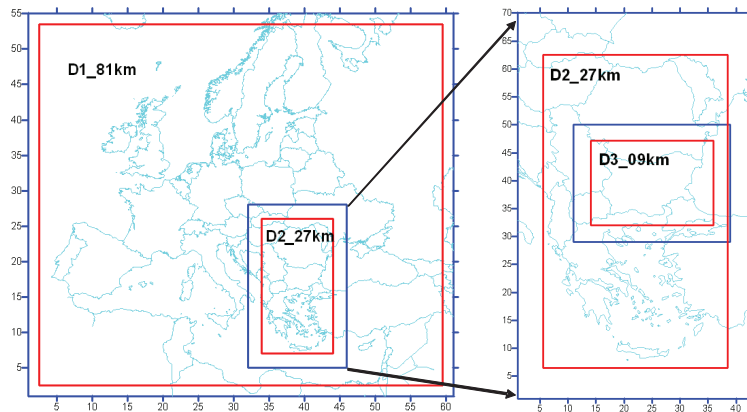
В БгСПХВ v.2, WRF и елементите на Models-3 системата са свързани с подходящ набор от Linux-скриптове и създадени от нас Fortran-програми с цел обединяването им в единна система за прогноза на различни метеорологични елементи, както и на концентрациите и депозициите на голям брой атмосферни замърсители, и, разбира се, за последващото архивиране на част от резултатите.

#### 4 Моделни области, начални и гранични условия

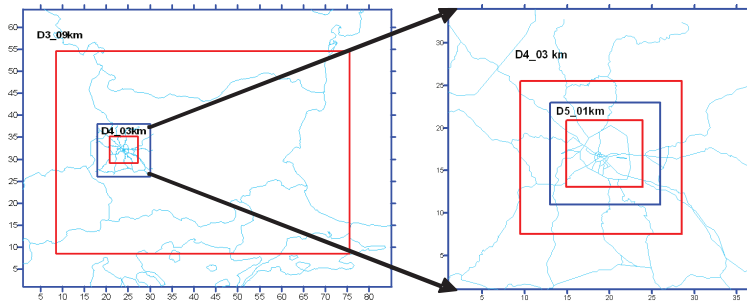
Възможностите на WRF и CMAQ за работа с няколко вместили една в друга области с нарастваща разделителна способност се използват за намаляване на пространствения мащаб и детайлизиране на прогнозите от Европейски регион до област София-град. Разделителната способност на основната област (Европа – EU) е 81 km, достатъчно голяма, за да съответства на разделителната способност на GFS-данните. В нея и една в друга са вложени четири други области – Балкански полуостров (BP, 27 km резолюция), България (BG, 9 km), област София (SD, 3 km) и София град (SC, 1 km), както е показано на Фиг. 1а и Фиг. 1б.

При това множество от области, за да има съвместимост на прогнозите стои въпросът за началните и гранични условия. Гра-

<sup>5</sup><http://www.wrf-model.org/>



Фигура 1а. Области EU и ВР (БгСПХВ v.2.1) за WRF (син) и CMAQ (червен).



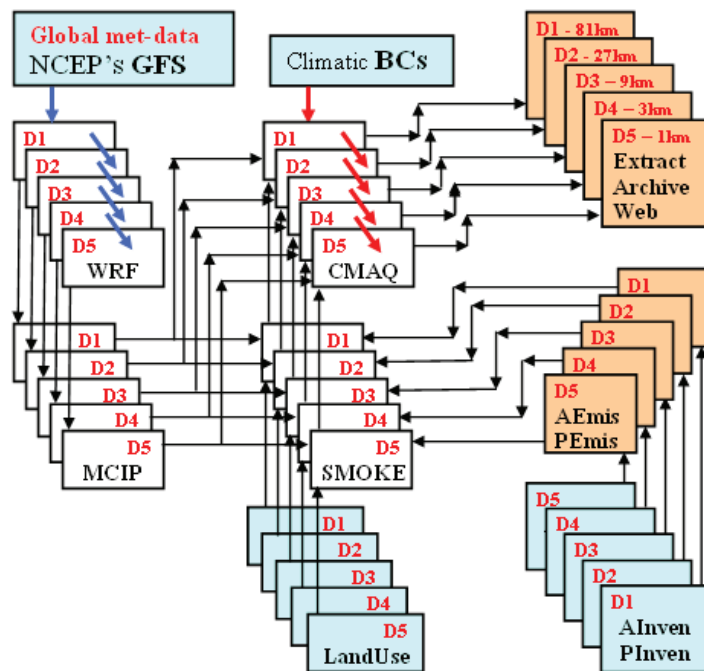
Фигура 1б. Области BG, SD и SC (БгСПХВ v.2.2), цветовете като на Фиг. 1а.

ничните условия (метеорологични и химически) на всяка от вътрешните области се изчисляват по данни от предходната област чрез интерполация. Метеорологичните гранични условия за първата област на Системата се изчисляват от GFS-данните, а за химически гранични условия се използват „климатични“ стойности, предоставени с дистрибуцията на модела CMAQ. Разбира се така се допускат грешки, които обаче бързо намаляват навътре в областта поради непрекъснатото действие на източниците на замърсяване, разположени навсякъде в областта. Така тези грешки по границите на следващата област са съвсем малки и практически липсват при следващите области в йерархията. Метеорологичните начални условия се изчисляват от GFS-данните, а като химични начални условия за всеки ден се използва 24-часова прогноза от предишния ден.

## 5 Поток на информацията

От казаното до тук е ясно, че БгСПХВ v.2 работи on-line – изпълнението ѝ се стартира автоматично в 00 ч. всеки ден. Последователността от операциите е показана на Фиг. 2.

На диаграмата моделът WRF и елементите на системата Models-3 са обозначени с бели правоъгълници, сините правоъгълници представят различните видове входна информация. Това са: метеорологичната числена прогноза, която захранва метеорологичния пре-процесор на системата WRF (GFS-данни, изтеглен от уеб сайта на NCEP); климатичните стойности на редица замърсители на въздуха, използвани като химически гранични условия за основния домейн (Европа), които не се променят с времето; данните от инвентаризацията на емисиите за различни години, предоставени от нидерландския Институт за приложни изследвания (TNO) [23–25] и от българската Изпълнителна агенция по околна среда (ИАОС) към МОСВ, подредени в мрежа според домейните



Фигура 2. Диаграма на информационния поток на БгСПХВ v.2.

на системата; и съответните пет набора данни за характера на земната повърхност (Land-Use, база данни на USGS<sup>6</sup>). Данните за характера на земната повърхност за различните домейни с техните разделителни способности се извличат от модула за предварителна обработка на модела WRF. Кафявите правоъгълници представят създадени от нас програми на Fortran, предназначени за моделиране на емисиите на дифузни (или площни) източници (Area Sources – AS) и на големите точкови източници (Large Point Sources – LPS), както и за последващата обработка на резултатите (извличане на важни замърсители, архивиране, обработка на изображения).

Обменът на данни в Системата е обозначен със стрелки. Сините стрелки показват обмена на метеорологичните гранични условия между изчислителните области, а червените стрелки – съответните химични гранични условия, докато черните стрелки – обмена на данни вътре във всеки един от домейните. Накратко, изходните файлове на WRF захранват модула MCIP на системата Models-3; MCIP подготвя метеорологичния вход към CMAQ, който се използва и от SMOKE за изчисляване на емисиите от биогенни източници (BgS) на базата на съответните данни за характера на постилащата повърхност (land-use). Данните от инвентаризацията на източниците в съответните мрежи (AInven, PInven) захранват програмите AEmis и PEmis, които произвеждат съответните AS- и LPS-емисионни файлове. SMOKE се използва още веднъж за обединяване на AS-, LPS- и BgS-файлове в общ емисионен вход на CMAQ. И накрая, резултатите от CMAQ се обработват с цел извличане на най-важните замърсители за архивиране, за създаване на почасови изображения с разпределение на концентрацията на 4 ключови замърсители ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$  и  $\text{PM}_{10}$ ) и за качването им в съответните уеб сайтове. Тези процедури се повтарят за всичките 5 домейна на системата в следния ред: WRF, MCIP, AEmis, PEmis, SMOKE (изчисляване на BgS и обединяване на BGS, AS и LPS), CMAQ, пост-процесорна обработка. Междувременно WRF и CMAQ създават файлове с гранични условия, които да се използват от по-ниските домейни. Майчинските домейни на WRF и CMAQ вземат гранични условия от GFS-данните и климатичните химически профили на CMAQ, съответно.

---

<sup>6</sup><http://landcover.usgs.gov/>



Последователността на операциите е:

1. Изтегляне на числените метеорологични прогнози на NCEP, произведени от тяхната Global Forecast System (gfs-данни). Както вече бе казано, теглят се данни за 84-часов период – 12 часа преди срока на прогнозата и 73 часа прогноза – вход за EU областта на WRF.
2. Стартира се метеорологичният модел WRF, който използва първите 12 часа за само-настройка (т.нар. метеорологичен spin-up), след което произвежда 3-дневна прогноза за всеки от моделните райони.
3. Изходът от WRF се подава на модула MCIP, който подготвя метеорологичния вход за CMAQ и SMOKE.
4. Стартира се емисионното моделиране. Създадените от нас Fortran-програми AEmis и PEmis произвеждат файлове със зависещи от времето площни и точкови емисии на определени антропогенни замърсители, използвайки годишните инвентаризации, подготвени от TNO (за цяла Европа) и от ИА-ОС (за България). С модула SMOKE се изчисляват биогенните емисии за конкретния прогностичен период (използват се данни за характера на постилащата повърхност – Land-Use), а после SMOKE обединява трите вида емисии (площни, точкови и биогенни) в общ емисионен вход за CMAQ. Емисионното моделиране се извършва за всяка от моделните области.
5. Модулът CMAQ произвежда прогностични полета на концентрациите и депозициите на голям брой атмосферни замърсители (78 за текущата версия на CMAQ) за всяка моделна област. Граничните условия за най-външната област (Европа) се формират от климатичните профили на определени замърсители, а CMAQ формира граничните условия на следващите области в йерархията. Началните стойности за конкретния срок (00 ч. на дадения ден) за всички домейни се взимат от предишната прогноза (24 ч. от прогнозата за предния ден).
6. Архивират се приземните концентрации на 19 по-важни замърсители, сухите и мокри депозиции на 29 замърсителя и 12 приземни стойности на важни метеорологични параметри.
7. Полетата на концентрациите на 4-те ключови замърсителя се визуализират и изпращат в web-сайта на системата за ползване от заинтересованите организации и частни лица.

## 6 Метеорологично моделиране

Моделът за изследване и прогнозиране на времето (WRF) е следващо поколение мезо-машабна цифрова система за прогнозиране на времето, предназначена да обслужва както оперативните прогнози, така и нуждите от атмосферни изследвания. Той е еволюционен наследник на модела MM5. Създаването и понататъшното развитие на WRF се дължи на съвместните усилия на няколко американски институции като NCAR, NOAA, NCEP и други. WRF е напълно свиваем и нехидростатичен модел с хидростатичното налягане като вертикална координата, следваща терена. Интегрирането по хоризонталата става със C-схемата на Arakawa. Повече информация може да се намери на <http://www.wrf-model.org/index.php>. Софтуерът може да се свали свободно от [http://www.mmm.ucar.edu/wrf/users/download/get\\_sources.htm](http://www.mmm.ucar.edu/wrf/users/download/get_sources.htm).

В БгСПХВ се използва WRF-ARW (Advanced Research WRF), версия 3.6.1. Вертикалната структура е от 14 нива. Опцията Analysis Nudging (четиримерна асимилация на данни [26]) е включена само за първия изчислителен домейн. WRF-ARW предлага множество опции за параметризация на физическите процеси, които могат да бъдат комбинирани по всякакъв начин. Тук се използват добре изпитани схеми, а именно:

Таблица 1. Параметризация на физическите процеси

Физически процеси	Параметризационни схеми
Микрофизика	WSM6 scheme [27]
Конвекция	Kain-Fritsch scheme [28]
Планетарен граничен слой	YSU scheme [29]
Дълговълнова радиация	RRTM scheme [30]
Късовълнова радиация	Dudhia scheme [31]
Модел на земната повърхност	NOAH LSM scheme [32]

Свързването на метеорологичния и химическия транспортен модел не е тривиален въпрос. Тъй като почти всички метеорологични модели не са създадени за целите на моделиране на качеството на въздуха, е необходима обработка на изхода от метеорологичния модел. Такъв елемент в системата Models-3 е MCIP (Meteorology-Chemistry Interface Processor). Тук е използван MCIP

v.3.6. В MCIP се третират въпроси, свързани с преобразуване на формата на данните, диагностични оценки на параметри, които не са предоставени от WRF (като скорости на сухо отлагане на различни видове замърсители за различни land-use), извличане на данни за подходящи домейни и реконструкция на метеорологичните данни за различни структури на мрежите и слоевете. Що се отнася до WRF-ARW и CMAQ, и двата използват C-схемата на Arakawa в конформна проекция и не се изисква специална хоризонтална интерполация. MCIP може да модифицира вертикалната структура чрез интерполация между слоевете на WRF. Сигма-нивата на WRF и CMAQ в този вариант на БгСПХВ са:

$$\sigma = 1, 0, 0, 993, 0, 99, 0, 98, 0, 965, 0, 945, 0, 91, \\ 0, 86, 0, 8, 0, 74, 0, 65, 0, 55, 0, 4, 0, 2, 0, 0.$$

Посочените 14  $\sigma$ -нива с различна дебелина определят вертикалната структура на WRF и CMAQ. Планетарният граничен слой (ПГС) е представен от най-ниските 8 от тези нива.

## 7 Моделиране на емисиите

CMAQ изисква емисионните данни в специфичен формат, отразяващ еволюцията във времето на всички замърсители, отчетени от използвания химичен механизъм (CB-IV в този случай). Инвентаризациите на емисиите се използват като изходни данни за антропогенните емисии. Инвентаризациите се извършват на годишна база за големи територии; много замърсители се оценяват като групи (Летливи органични съединения, VOC, и PM<sub>2.5</sub>, например). Подготовката на входа на емисиите към химическия транспортен модул на CMAQ изисква обработка на тези инвентаризации. Такъв компонент за обработка на емисиите в системата EPA Models-3 е SMOKE, но тук той е използван частично, тъй като е доста силно свързан със спецификата на източниците на замърсяване в САЩ. В БгСПХВ модулът SMOKE се използва само за изчисляване на биогенните емисии (BgS) и за обединяване на файлове с емисиите от площните източници (Area Sources – AS) и емисиите от големи точкови източници (Large Point Sources – LPS) в единен входен файл за CMAQ. AS- и LPS-емисиите се подготвят от интерфейсните програми AEmis и PEmis.

Входните данни за AEmis и PEmis са съответните AS- и LPS-инвентаризации. За момента инвентаризацията на TNO [23–25] се използва за двата старши домейна (Европа и Балкани). TNO публикува осъвременени версии на европейските инвентаризации почти всяка година, но те се отнасят за 3–4 години преди текущата. За българските домейни се използва нашата национална инвентаризация, предоставена от ИАОС. До 2017 г. антропогенните източници в тези инвентаризации са разпределени в 10 SNAP (Избрана номенклатура за замърсяване на въздуха), класифицирайки ги според процесите, водещи до изпускане на вредни материали в атмосферата [33]. От 2017 г. SNAP бе заменен от NFR (Nomenclature For Reporting) и GNFR (Generalized NFR).

Инвентаризацията на TNO има разделителна способност от  $0.125^\circ \times 0.0625^\circ$  (около  $7 \times 8$  km). Данните се предоставят като текстов файл, в който всеки ред съдържа данни за един източник, а именно координатите на клетката, държавата, вида на източника (AS/LPS), SNAP/GNFR и годишните емисии на 8 замърсителя. Замърсителите са: метан ( $\text{CH}_4$ ), въглероден оксид (CO), азотни оксиди ( $\text{NO}_x$ ), серни оксиди ( $\text{SO}_x$ ), неметанови летливи органични съединения (NMVOC), амоняк ( $\text{NH}_3$ ), прахови частици с  $d < 10 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ) и прахови частици с  $d < 2.5 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2.5}$ ).

Както вече беше посочено, данните от инвентаризацията не могат да се използват директно като вход за емисии към CMAQ. Към тези данни трябва да се приложат три операции: гридиране, разпределение във времето (налагане на времеви вариации върху годишните стойности) и разпределение по видове (разделяне на груповите замърсители на няколко по-прости замърсители).

**Гридирането** е преизчисляване на данните от инвентаризацията към използваните мрежи (тук 5 мрежи с различна разделителна способност). За целта е създадена уеб-базирана ГИС система, в която се въвеждат TNO-данните. Различни, така наречени потребителски, мрежи (гридове) могат да бъдат въведени в системата, дефинирани на базата на стандартното описание на мрежата (тип на проекцията, координати на централна точка, главен меридиан, разстояния до началото на мрежата, брой точки, разделителна способност). Системата преизчислява инвентарните количества за всяка клетка и тип източник.

Въведени са допълнителни функционалности на системата, свързани с българската инвентаризация. Специфична особеност на тази инвентаризация е, че са налични общите за страната количества на изхвърлените замърсители. Данните от инвентаризацията се разпределят в конкретните мрежи, като се използват различни геометрични ГИС-елементи (сурогати). Например, инвентарното количество на пътния транспорт е преразпределено на магистрали (15%), пътища клас 1 (25%), пътища клас 2 (20%) и улична мрежа (40%). За транспорт извън пътища се използват сурогати за летища (45%), пътища клас 2 (20%), железопътни пътища (25%), селскостопански (10%). За отпадъците сурогатите са население (50%) и сметища (50%). И накрая, инвентарните емисии от земеделието се разпределя според обработваема земя (30%) и пасища (70%). Струва си да се спомене, че нови сурогати могат да се добавят към системата и да се използват при преразпределянето на националните емисии. Делът на всеки сурогат също може да бъде променен.

**Разпределението във времето** се извършва на базата на времеви профили, предоставени от TNO [34]. Според антропогенната дейност профилите се разделят на три групи – месечни, седмични и часови профили. Първите две групи са специфични за всяка страна, SNAP/GNFR и вида на замърсителя; почасовите фактори се отнасят за местното време и са специфични само за SNAP/GNFR. Заедно с тях, TNO осигурява вертикален профил за големи точкови източници, който е специфичен за SNAP/GNFR.

**Разпределението по видове замърсители** се извършва чрез профили разработени от нас с помощта на експертен подход на базата на американските профили<sup>7</sup>. Първо се търси съвпадение между основни американски източници с европейските SNAP/GNFR. Средно-претеглените стойности на съответните профили се приемат като специфични за SNAP/GNFR фактори на разпределение, като теглата представляват процента на приноса на всеки тип източник в общата емисия, в частност SNAP/GNFR. По този начин се извличат профили на VOC, PM<sub>2.5</sub>, NO<sub>x</sub> и SO<sub>x</sub>. Трябва да се отбележи, че изборът на американски типове източници и тежестта на техния

<sup>7</sup><http://www.epa.gov/ttn/chief/emch/speciation/>

принос към съответните SNAP/GNFR емисии са доста субективни. Необходима е още много работа, за да се изработят профили, специфични за всяка държава извън САЩ.

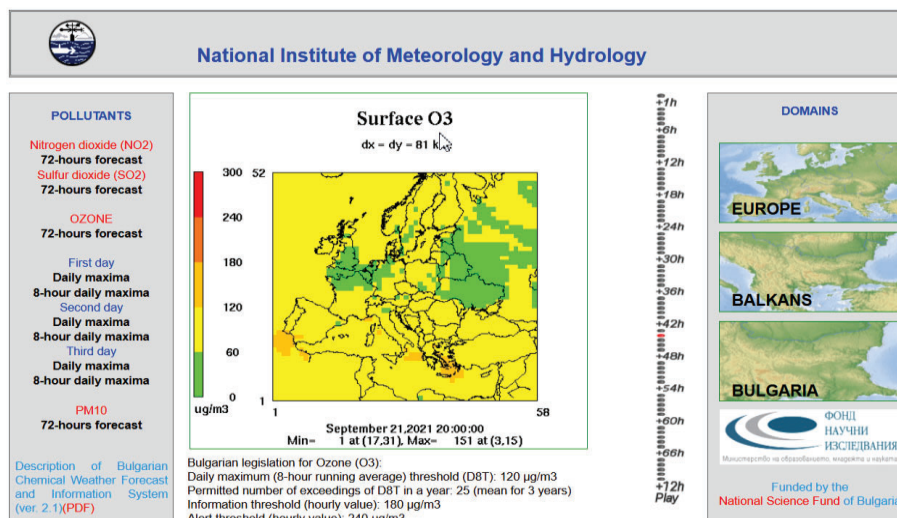
Гридираните инвентаризации се въвеждат в програмите за обработка на емисии AEmis и PEmis, където се прилагат останалите две процедури. В PEmis се извършва и вертикално разпределение. И двете програми създават съответен емисионен файл. Изходът на AEmis е двумерен, а на PEmis – тримерен. И двата изхода са във формат IO/API NetCDF и съдържат почасови данни за целия прогнозен период.

Биогенните емисии се изготвят от SMOKE по механизма BEIS-3.13 [35] на базата на мрежови данни за land-use. SMOKE обединява 3-те емисионни файла в общ вход за емисии на CMAQ – почасови данни във формат NetCDF.

## 8 Оперативно използване на БгСПХВ

Изходът от пресмятанията на CMAQ v.4.6 се състои от различни файлове, съдържащи концентрации, отлагане, видимост и други променливи. Концентрациите са представени в по един за всяка мрежа NetCDF файл с 3-D почасови данни за 78 замърсители, от които: 52 газообразни, 21 аерозоли (в две различни групи по размер – на Aitken и на акумулиране), 5 вида аерозолни разпределения (3 по брой, 2 по аерозолна площ).

Съществена част от системата е пост-процесорната обработка на резултатите, илюстрирана чрез кафявите правоъгълници на Фиг. 2. Тя трябва да направи резултатите от работата на БгСПХВ видими и използвани. На първо място пост-процесорната програма XtrCON извлича данните за част от замърсителите с цел архивиране и по-нататъшна обработка. Архивират се концентрациите както на газове, така и на аерозолни замърсители. Част от тези замърсители се измерват в по-голяма или по-малка степен и за тях в Европейското законодателство съществуват съответните прагови стойности. Трябва да се спомене, че сборът от всички аерозолни съединения образува концентрацията на  $PM_{10}$ , която обикновено се измерва. Грубите прахови частици (CPRM) са един от запазените параметри, чрез които се изчисляват и архивират концентрацията на по-фината фракция,  $PM_{2.5}$ , като разлика между  $PM_{10}$  и CPRM.



Фигура 3а. Уеб-сайт на БгСПХВ, райони EU, ВР и ВГ (<http://info.meteo.bg/cw2.1/>).

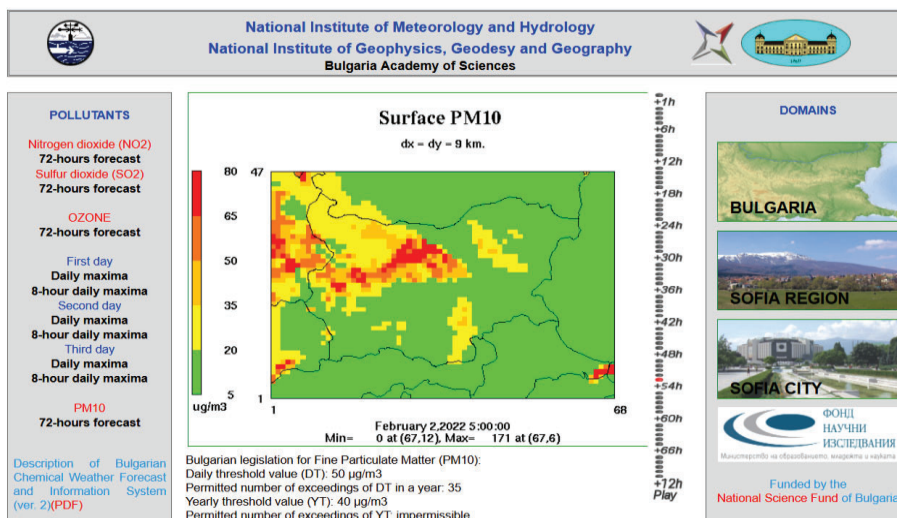
Всички тези данни се съхраняват в съответен архивен файл. Аналогично скриптът DEP\_arch създава архиви със стойности за сухата и мокра депозиция на избрани замърсители. Скриптът MET\_arch архивира стойности на някои приземни метеорологични параметри. Различните архиви ще бъдат описани по-нататък.

За по-добра публичност на резултатите от работата на БгСПХВ беше създаден специализиран уеб сайт към интернет портала на НИМХ. За удобство резултатите са представени в два линка (<http://info.meteo.bg/cw2.1/> и <http://info.meteo.bg/cw2.2/>), на които са дадени областите от Фиг. 1а и Фиг. 1б. Представят се полетата на 4 основни замърсителя – O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> и PM<sub>10</sub>. Изображенията са създадени с помощта на софтуерния пакет PAVE<sup>8</sup>.

На Фиг. 3а и Фиг. 3б са показани примери от двата уеб-сайта на BgCWFIS. Конкретен замърсител се избира от списъка в лявата част на страницата, а в дясно се избира домейна. За озон, наред с почасовите концентрации, могат да се визуализират и два вида стойности за дневните максимуми.

Областта на прогнозата може да бъде избрана от съответните изображения вдясно на Фиг. 3а и Фиг. 3б. В центъра на страницата

<sup>8</sup>[http://www.ie.unc.edu/cempd/EDSS/pave\\_doc/index.shtml](http://www.ie.unc.edu/cempd/EDSS/pave_doc/index.shtml)



Фигура 36. Уеб-сайт на БгСПХВ, райони BG, SD и SC (<http://info.meteo.bg/cw2.2/>).

е разположено полето за концентрация на избрания замърсител за даден час. Създадена е опция за анимация на почасови стойности (бутон „Play“). Потребителят може да намери и допълнителна информация - прагови стойности съгласно българското законодателство (хармонизирано с европейското), както и файл с кратко описание на БгСПХВ v.2.

## 9 Други версии на БгСПХВ

Версия 3 на БгСПХВ работи в Националния институт по геофизика, геодезия и география на БАН (НИГГТ-БАН) и е тясно свързана със системата, оперираща в НИМХ. Системата работи само за трите последни области на БгСПХВ v.2, а именно България, София област и София град. Няма метеорологично и емисионно моделиране. Изходът от MSIP за трите области, както и съответните емисионни файлове оперативен се изпращат от НИМХ в НИГГТ-БАН по интернет.

Същественото отличие на БгСПХВ v.3 е, че граничното условие за област BG се изчислява на базата на данни от оперативния модел SILAM, работещ във финландския метеорологичен институт (ФМИ) [5]. Този модел е добре известен на специалистите, той учас-

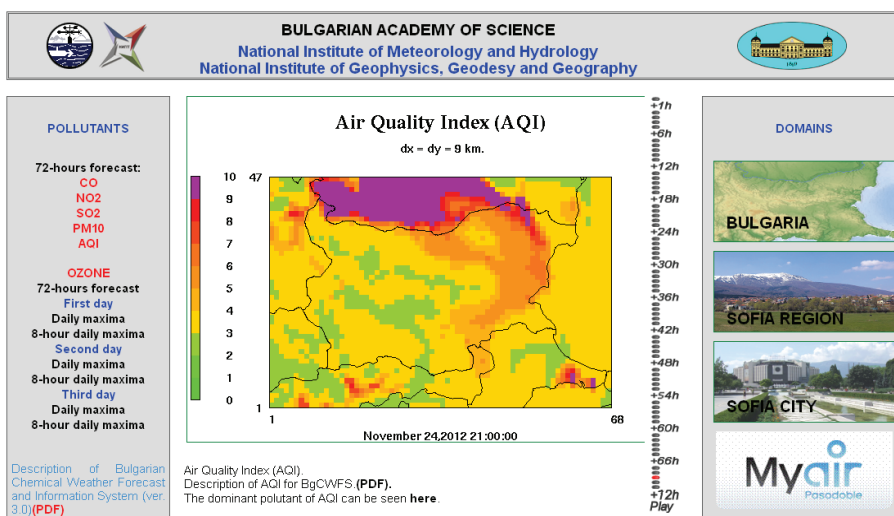


тва и в ансамбловата прогноза за качеството на атмосферния въздух в Европа, поддържана от системата Коперник<sup>9</sup>. ФМИ е разработил система за поръчка на необходимата за други модели информация – замърсители, период, област, с използване на подходящ скрипт. Доколкото SILAM работи на специфична мрежа от точки (ширина-дължина, резолюция 0.1° и конкретни нива), която не съвпада с нашите мрежи, е създадена специална програма SItoBG, която чрез интерполация изчислява данните в нашата мрежа и едновременно с това привежда замърсителите на SILAM към тези на CMAQ. За по-добра устойчивост на работата на БгСПХВ v.3 от НИМХ се изпраща и граничното условие за област BG, което да се използва в случай на проблеми с изтеглянето на данните на SILAM.

Друго важно различие между двете системи е добавянето на допълнителен замърсител CO (въглероден оксид) към визуализацията на другите 4 замърсители, както и представянето на т. нар. Air Quality Index (AQI). В момента няколко AQI се експлоатират в различните страни [36]. БгСПХВ v.3 използва индексът на Обединеното кралство, избран като индекс с най-добра връзка с изчислените и визуализирани концентрации на замърсители. AQI на Обединеното кралство представя нивото на замърсяване на въздуха в 10 индекса и четири ленти (категории) според въздействието върху здравето на хората, които са чувствителни към замърсяването на въздуха. В лентата „ниско“ (индекси 1–3) е малко вероятно да се забелязват ефекти; в групата „умерено“ (индекси 4–6) могат да се забелязват леки ефекти при чувствителни индивиди, които е малко вероятно да изискват действие; в групата „висока“ (индекси 7–9) може да се забележат значителни ефекти от чувствителни индивиди и може да са необходими действия за избягване или намаляване на тези ефекти; в последната група „много високо“ (индекс 10) ефектите върху чувствителните индивиди, описани за „високи“ нива на замърсяване, могат да се влошат. Всяка от концентрациите на горните 5 замърсителя се класифицира в един от тези 10 индекса. Общият индекс описва общото замърсяване на въздуха на базата на най-високата категория за всеки отделен замърсител.

С цел публичност на резултатите от БгСПХВ v.3 е създаден спе-

<sup>9</sup>CAMS, <https://atmosphere.copernicus.eu/european-air-quality-forecast-plots>



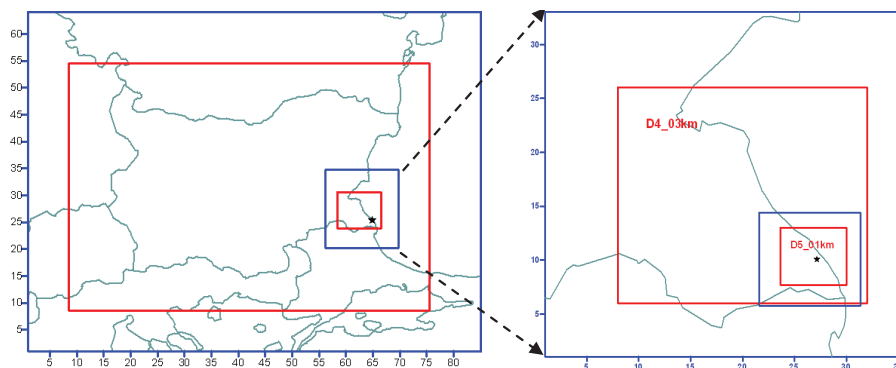
Фигура 4. Уеб-сайт на БгСПХВ v.3, <http://www.niggg.bas.bg/cw3/>.

циализиран уеб сайт на сървъра <http://www.niggg.bas.bg/cw3/>, който представя 5-те ключови замърсителя (CO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> и PM<sub>10</sub>). В допълнение могат да се показват карти на разпределението във времето и пространството на индекса на качеството на въздуха (AQI), както и карти с вида на замърсителя довел до съответната стойност на AQI. На Фиг. 4 е показана примерна карта на AQI за област България за конкретен ден и час. Описание на индекса AQI може да се намери в достъпния от страницата файл.

Системата БгСПХВ v.3 е използвана за симулиране на депозиции на серни и азотни съединения на Балканския полуостров (2000-2007) и България (2008-2014), вж. [37, 38].

## 10 Off-line версии на БгСПХВ

Описаните до този момент версии на БгСПХВ се отнасят за on-line версии на системата WRF-CMAQ. Всеки ден on-line версиите на БгСПХВ създават прогностични резултати за 3-дневен период на базата на също така оперативна метеорологична информация. Целта на off-line версиите е да симулират замърсяването за някакъв минал период, който обикновено е доста по-голям от 3 дни. Първата такава off-line версия е реализирана за същите 5 области както на БгСПХВ v.2. За втората off-line версия първите 3 области



Фигура 5. Трите най-вътрешни области на off-line версията Ахтопол.

(Европа, Балкани, България) съвпадат, а последните две области са Бургас (3 km разделителна способност) и Ахтопол (1 km разделителна способност). Броят на изчислителните точки в Бургаска област и Ахтопол-град е различен от тези на София-област и София-град (Фиг. 5).

Off-line версиите използват същите модули като БгСПХВ v.2, но постройката и начина на използване са съвсем различни. Двете off-line версии изискваха моделите отново да се инсталират и компилират. Наложиха се написването на нови скриптовете за пускането на отделните модули на тези модели, които се различават както по начина на изпълнението им в сравнение с оперативната система, така и по вида на входната метеорологична информация.

Както вече бе отбелязано, оперативната система извлича метеорологична информация (съответен скрипт) от базата данни с прогностичните резултати на модела GFS (gfs-данни). Това се отнася за 6-часови файлове, отнасящи се за 12 часа преди срока на прогнозата и 73 часа напред, общо 15 файла във формат GRIB2. Извличането на метео-данни за конкретен период на симулация става с друг скрипт и от друга база данни на NCEP (т.нар. fnl-данни). Тя съдържа ре-анализи на метеорологичните полета – прогностичните данни са коригирани с измерените междуременно метеорологични параметри. Извличат се fnl-данните за целия период на симулация плюс няколко дни напред. Предварителният период е необходим поради факта, че трябва да се създаде достатъчно точно химично начално условие. Началното условие за първия час

от този период за най-външната област отново е с климатични стойности. Симулацията за няколко дни бързо намалява грешката поради непрекъснатото действие на източниците на замърсяване. Вътрешните области получават начално условие от външната. Процедурата е подобна на метеорологичния spin-up на WRF и ще я наричаме химичен spin-up.

Периодът за химичен spin-up варира в зависимост от размера на областите за моделиране, от източниците на емисии в областта на моделиране и от изследваните замърсители. Най-общо правило е този период да бъде няколко дни преди да започне симулирането на желанния период и използване на резултатите. Това удължава времето, необходимо за пресмятане на отделните симулации. За нашите off-line версии взимаме spin-up период от 3 дни, тъй като използваме само 4-тата и 5-ата област на системата, а основните грешки идват от факта, че първата област, която е Европа работи с предварително зададен профил на климатичното замърсяване за граничните условия през цялото време за моделиране.

Продължителността за изпълнение на WRF и продължителността на всяка CMAQ симулация са гъвкави и могат да бъдат конфигурирани в скриптовете за изпълнение на всеки модул - WRF, MCIP и CMAQ. За CMAQ е възможно да има изходни файлове с различен брой стъпки по времето, отколкото са съответните метеорологичните данни или входните данни за емисиите. В нашите off-line версии на WRF-CMAQ пускаме WRF за 84 часа, от които първите 12 часа са spin-up, MCIP и емисионните данни пресмятаме за 72 часа поотделно за всяка област. CMAQ изпълняваме за 72 часа също за всяка област, като резултатите от изходящите файлове се записват отделно за всеки от тези 3 дни. Тоест, симулацията се извършва на порции от по 3 дни, а резултатите се запазват в отделни файлове за всеки ден. По този начин размерите на архивните файлове са по-малки и използването им е по-лесно.

Направените вече скриптове за работа на тези модели бяха обединени в два скрипта, които позволяват пускането на двата варианта на off-line версиите. Освен това са направени още по един скрипт за първите три дни от периода на симулация (химическия spin-up), защото както вече бе казано началните и гранични условия за работата на CMAQ се формират доста сложно по различни начини за отделните области. От втория ден до края на периода за

изпълнение, началните условия за CMAQ се взимат от предишните изчисления за съответната област. Граничните условия за първата област се вземат от дадения профил на климатичното замърсяване, а за всички останали области граничните условия се изчисляват от получените резултати от предишната област в йерархията.

Проведени са числени експерименти с двете off-line версии за симулиране на различни по продължителност периоди от различни месеци и години. Анализът на резултатите показва, че те са готови за моделиране на концентрации и депозиции на атмосферни замърсители за избрани изминали периоди от време.

### **11 Пресмятане на депозициите на серни и азотни съединения**

Депозициите, свързани с мокро отлагане на замърсители, се пресмятат в модула на CMAQ за облачни процеси. Отчитат се процеси както вътре в облака, така и отмиването извън него чрез валеж. Сухите отлагания са свързани с пресмятания на скоростта на депозиция, която зависи от замърсителя, постилащата повърхност и метеорологичните условия. Скоростта на сухо отлагане се определя в MCIP. Независимо, че се пресмятат депозиции на редица химични елементи, за практически цели бяха пресметнати сухите и мокри депозиции на серни и азотни съединения, като се отчитат съответни газообразни елементи и аерозоли.

Депозициите на серни съединения са определени като сума от депозициите на серен диоксид, сулфати и сярна киселина. Депозициите на азотни съединения са определени като два типа – депозиция на амониев азот (като сума от амоняк и амониев аерозол) и депозиция на нитратен оксид (като сума от азотен оксид, азотен диоксид, азотна киселина и нитратен аерозол).

Особена характеристика на БгСПХВ е използването на корекция за акумулиран валеж при определяне на мокрите депозиции. Валежът е от съществено значение особено за райони с комплекса топография, когато валежът се характеризира със силна пространствено временна изменчивост. Такъв валеж трудно се възпроизвежда от модел с 9 km резолюция. Очевидно грешките в симулираните количества валеж ще се отразят и на мокрите депозиции. Първоначалните анализи на мокри депозиции от БгСПХВ в сравнение с наблюдавани депозиции на няколко места в България показаха,

че моделът многократно надвишава депозициите определени на база химичен анализ на валежни проби [39]. На следващ етап, сравнявайки мокри депозиции от БгСПХВ с такива от друг химически транспортен модел, пак се видяха индикации, че най-вероятно БгСПХВ надценява валежни количества, и то основно за планинските части на страната [40]. Затова беше разработен подход за корекция на изчислените депозиции с корекция на валежа, следвайки Appel et al. [41]. Изчислените от БгСПХВ мокри депозиции, на пост-процесен етап се коригират с отношението на наблюдаван към симулиран валеж. За да се приложи тази корекция бяха необходими гридирани стойности на наблюдаван валеж в мрежата на БгСПХВ за домейн България. Тези гридирани стойности бяха предоставени от Прогностичния Център на НИМХ. Полетата на валеж с резолюция от 1 км се получават с процедура, която комбинира данните от наблюдателната мрежа и анализираниите стойности на модел за прогноза на времето, повече детайли могат да се видят в [42]. Последващи сравнения на изчислените депозиции показаха подобри резултати при използване на корекция за валеж.

## 12 Архивиране на моделни резултати

Вече бе споменато, че изходните файлове на CMAQ са тримерни и съдържат голям брой замърсители. Самите файлове са твърде големи и за запазването им в този вид е необходимо голямо дисково пространство. Голям брой от замърсители въобще не се измерват, но са необходими за правилното функциониране на химическият модул на модела. Измерванията на твърде ограничен брой замърсители се извършва най-вече при земята. С цел по-лесно сравняване на моделните и измервани стойности, както и за икономия на дисково пространство се извършва архивиране на приземните стойности на ограничен брой важни замърсители. Създадени са архивиращи скриптове за концентрациите, депозициите и за някои метеорологични параметри.

Архивират се приземните концентрации на 19 по-важни замърсители в [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] чрез скрипт CONC\_arch. Архивирането се извършва за всяка от 5-те области. Запазените замърсители са:

ЧИСЛЕНО МОДЕЛИРАНЕ НА ОТЛАГАНИЯТА НА АТМОСФЕРНИТЕ ЗАМЪРСИТЕЛИ

1: NO <sub>2</sub>	азотен диоксид
2: NO	азотен оксид
3: O <sub>3</sub>	озон
4: HNO <sub>3</sub>	азотна киселина
5: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	водороден пероксид
6: CO	въглероден оксид
7: SO <sub>2</sub>	серен диоксид
8: PSO <sub>4</sub>	първичен сулфатен аерозол ( $d < 2.5 \mu\text{m}$ )
9: PNH <sub>4</sub>	първичен амониев аерозол ( $d < 2.5 \mu\text{m}$ )
10: PNO <sub>3</sub>	първичен нитратен аерозол ( $d < 2.5 \mu\text{m}$ )
11: SOAA	вторичен антропогенен орг. аерозол ( $d < 2.5 \mu\text{m}$ )
12: POA	първичен органичен аерозол ( $d < 2.5 \mu\text{m}$ )
13: SOAB	вторичен биогенен органичен аерозол ( $d < 2.5 \mu\text{m}$ )
14: PEC	елементен въглероден аерозол ( $d < 2.5 \mu\text{m}$ )
15: FPRM	фин аерозол от произволен вид ( $d < 2.5 \mu\text{m}$ )
16: CPRM	груб аерозол от произволен вид (= PM <sub>10</sub> – PM <sub>2.5</sub> )
17: NH <sub>3</sub>	амоняк
18: PM <sub>10</sub>	прахови частици ( $d < 10 \mu\text{m}$ )
19: PM <sub>2.5</sub>	фини прахови частици ( $d < 2.5 \mu\text{m}$ )

Тази база данни е използвана в анализите представени в други части на сборника. За задачи свързани с изследване на атмосферната депозиция в страната бяха създадени допълнителни скриптове за архивиране на сухите и мокри депозиции но само за области България и София (9 km и 1 km разделителна способност). Тъй като мокрите депозиции са свързани с измиването на замърсителите от валежите, бяха създадени и скриптове за архивиране на редица приземни метеорологични елементи.

Архивните файлове за сухите и мокрите депозиции съдържат по 29 замърсителя в [kg/ha]. Базите данни със сухи и мокри отлагания съдържат следните замърсители:

1: NO <sub>2</sub>	азотен диоксид
2: NO	азотен оксид
3: O <sub>3</sub>	озон
4: NO <sub>3</sub>	азотен триоксид
5: N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	азотен пентоксид
6: HNO <sub>3</sub>	азотна киселина
7: HONO	азотиста киселина
8: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	водороден пероксид
9: CO	въглероден оксид
10: SO <sub>2</sub>	серен диоксид

11: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	сярна киселина
12: NH <sub>3</sub>	амоняк
13: HCl	солна киселина
14: NAFine	натриев фин аерозол ( $d < 2.5 \mu\text{m}$ )
15: CLfine	хлорен фин аерозол ( $d < 2.5 \mu\text{m}$ )
16: NAcors	натриев груб аерозол ( $10 \mu\text{m} > d > 2.5 \mu\text{m}$ )
17: CLcors	хлорен груб аерозол ( $10 \mu\text{m} > d > 2.5 \mu\text{m}$ )
18: SO <sub>4</sub> cors	сулфатен груб аерозол ( $10 \mu\text{m} > d > 2.5 \mu\text{m}$ )
19: PSO <sub>4</sub>	първичен сулфатен аерозол ( $d < 2.5 \mu\text{m}$ )
20: PNH <sub>4</sub>	първичен амониев аерозол ( $d < 2.5 \mu\text{m}$ )
21: PNO <sub>3</sub>	първичен нитратен аерозол ( $d < 2.5 \mu\text{m}$ )
22: SOAA	вторичен антропогенен орг. аерозол ( $d < 2.5 \mu\text{m}$ )
23: POA	първичен органичен аерозол ( $d < 2.5 \mu\text{m}$ )
24: SOAB	вторичен биогенен орг. аерозол ( $d < 2.5 \mu\text{m}$ )
25: PEC	елементен въглерод аерозол ( $d < 2.5 \mu\text{m}$ )
26: FPRM	фин аерозол от произволен вид ( $d < 2.5 \mu\text{m}$ )
27: CPRM	груб аерозол от произволен вид (= PM <sub>10</sub> – PM <sub>2.5</sub> )
28: PM <sub>10</sub>	прахови частици ( $d < 10 \mu\text{m}$ )
29: PM <sub>2.5</sub>	фини прахови частици ( $d < 2.5 \mu\text{m}$ )

Метеорологичните архивни файлове съдържат 13 параметра на приземно ниво, между които не-конвективен и конвективен валеж, вятър, температура, както и параметри на атмосферния граничен слой (напр. височина на слоя на смесване):

1: PRESS	(Pa)	атмосферно налягане при земята
2: Ustar	(m/s)	скорост на триене за дадена клетка
3: PBL	(m)	височина на ПГС
4: Zo	(m)	параметър на грапавост
5: MOLI	(1/m)	дължина на Монин-Обухов (инверсна)
6: HFlux	(W/m <sup>2</sup> )	обменен поток топлина
7: QFlax	(W/m <sup>2</sup> )	латентен поток топлина
8: TEMP2	(°K)	температура на 2 m
9: Q2	(kg/kg)	отношение на влажността на 2 m
10: WSPD10	(m/s)	скорост на вятъра на 10 m
11: WDIR10	(degrees)	посока на вятъра на 10 m
12: RN	(cm)	неконвективен валеж за 1 час
13: RC	(cm)	конвективен валеж за 1 час

Новите архиви започват да се попълват от различни дати, свързани с нови идеи в процеса на научните изследвания, които налагат използването на нови параметри. Наличността в архивите е дадена в следващата таблица.



Таблица 2. Дата на създаване на архивите, свързани с проекта

Архив	Област 9 km	Област 1 km	Обем [GBite]
Концентрации (CONC)	26.01.2012	09.07.2012	42
Суши депозиции (DD)	15.01.2016	02.03.2017	5.8
Мокри депозиции (WD)	15.01.2016	02.03.2017	5.8
Метеорология (MET)	14.01.2016	16.01.2018	3.4
<b>Общо</b>			<b>59</b>

Както архивите с концентрациите, така и новосъздадените архиви продължават да се попълват с нови данни ежедневно. Особено на архивите с депозициите е, че от 02.03.2017 г. броят на архивирани замърсители бе увеличен от 23 на 29, което трябва да се отчита при използването им. Разбира се, архивиращите скриптове бяха включени в двете off-line версии на БгСПХВ.

Данните от новосъздадените архиви бяха използвани в няколко изследвания за депозициите в България. Резултати от тези изследвания на моделирани депозиции на атмосферни замърсители се коментират в други части от този сборник.

### Литература

- [1] WHO (2005) Air Quality Guidelines. Global Update. World Health Organization Press, Geneva, Switzerland 2006.
- [2] Sicard P., Agathokleous E., De Marco A., Paoletti E., Calatayud V. (2021) Urban population exposure to air pollution in Europe over 532 the last decades. *Environ. Sci. Eur.* 33: 28.
- [3] European Parliament (2002) DIRECTIVE 2002/3/EC от 12 февруари 2002 година относно озона в атмосферния възду. [https://www.moew.government.bg/static/media/ups/tiny/filebase/Air/Direktivi/Dir\\_2002\\_3.pdf](https://www.moew.government.bg/static/media/ups/tiny/filebase/Air/Direktivi/Dir_2002_3.pdf)
- [4] European Parliament (2008) DIRECTIVE 2008/50/EC от 21 май 2008 година относно качеството на атмосферния въздух и за по-чист въздух за Европа. [https://www.moew.government.bg/static/media/ups/tiny/file/Air/Direktivi/Dir\\_2008\\_50\\_EC\\_bg.pdf](https://www.moew.government.bg/static/media/ups/tiny/file/Air/Direktivi/Dir_2008_50_EC_bg.pdf)
- [5] Sofiev M., Siljamo P., Valkama I., Ivonon M., Kukkonen J. (2006) A dispersion modeling system SILAM and its evaluation against ETEX data. *Atmos. Environ.* 40: 674-685.

- [6] Poupkou A., Kioutsioukis I., Lisaridis I., Markakis K., Giannaros T., Katragkou E., Melas D., Zerefos C., Viras L. (2008) Evaluation in the Greater Athens Area of an air quality forecast system. In: *Proc. of the IX EMTE National-International Conference of Meteorology-Climatology and Atmospheric Physics*, 28-31 May 2008, Thessaloniki, Greece, pp. 759-766.
- [7] Poupkou A., Kioutsioukis I., Lisaridis I., Markakis K., Melas D., Zerefos C., Giannaros T. (2008) Air quality forecasting for Europe, the Balkans and Athens. Presented at: *3rd Environmental Conference of Macedonia*, 14-17 March 2008, Thessaloniki, Greece.
- [8] Monteiro A., Lopes M., Miranda A.I., Borrego C., Vautard R. (2005) Air pollution forecast in Portugal: a demand from the new air quality framework directive. *Int. J. Environ. Pollut.* 25: 4-15.
- [9] San Jose R., Perez J., Gonzalez R. (2006) Air Quality Real-Time Operational Forecasting System for Europe: an application of MM5-CMAQ-EMIMO modeling system. In: Brebia C. (ed.) *Air Pollution XIV*, WIT Press, Southampton, Boston, pp. 75-83.
- [10] Syrakov D., Ganev K., Prodanova M., Slavov K., Etropolska I., Miloshev N., Jordanov G. (2009) Background pollution forecast over Bulgaria. *J. Int. Sci. Publ.: Ecol. Saf.* 3(1): 32-41.
- [11] Syrakov D., Etropolska I., Prodanova M., Ganev K., Miloshev N., Slavov K. (2012) Operational Pollution Forecast for the Region of Bulgaria. *AIP Conf. Proc.* 1487: 88.
- [12] Syrakov D., Prodanova M., Slavov K., Etropolska I., Ganev K., Miloshev N., Ljubenov T. (2013) Bulgarian System for Air Pollution Forecast. *J. Int. Sci. Publ.: Ecol. Saf.* 7(1): 325-334.
- [13] Syrakov D., Etropolska I., Prodanova M., Slavov K., Ganev K., Miloshev N., Ljubenov T. (2013) Downscaling of Bulgarian Chemical Weather Forecast from Bulgaria region to Sofia city. *AIP Conf. Proc.* 1561: 120-132.
- [14] Dennis R.L., Byun D.W., Novak J.H., Galluppi K.J., Coats C.J., Vouk M.A. (1996) The Next Generation of Integrated Air Quality Modeling: EPA's Models-3. *Atmos. Environ.* 30: 1925-1938.
- [15] Byun D., Ching J. (1999) Science Algorithms of the EPA Models-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) Modeling System. EPA Report 600/R-99/030, Washington DC.
- [16] Byun D., Schere K.L. (2006) Review of the Governing Equations, Computational Algorithms, and Other Components of the Models-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) Modeling System. *Appl. Mech. Rev.* 59: 51-77.
- [17] Otte T.L., Pleim J.E. (2010) The Meteorology-Chemistry Interface Processor (MCIP) for the CMAQ modeling system: updates through MCIPv3.4.1. *Geosci. Model Dev.* 3: 243-256.

- [18] Coats Jr. C.J., Houyoux M.R. (1996) Fast Emissions Modeling with the Sparse Matrix Operator Kernel Emissions (SMOKE) Modeling System. Presented at: [Conference on emission inventory: key to planning, permits, compliance and reporting, New Orleans, LA \(United States\), 4-6 Sep.](#)
- [19] Houyoux M.R., Vukovich J.M. (1999) Updates to the Sparse Matrix Operator Kernel Emission (SMOKE) Modeling System and Integration with Models-3. Presented at: The Emission Inventory: Regional Strategies for the Future, 26-28 October, Raleigh, NC, Air & Waste Management Association.
- [20] CEP (2003) Sparse Matrix Operator Kernel Emission (SMOKE) Modeling System. University of North Carolina, Carolina Environmental Programs – CEP, Research Triangle Park, North Carolina.
- [21] Grell G.A., Dudhia J., Stauffer D. (1994) A description of the fifth-generation Penn State/NCAR Mesoscale Model (MM5) (No. NCAR/TN-398+STR). University Corporation for Atmospheric Research. [doi:10.5065/D60Z716B](https://doi.org/10.5065/D60Z716B).
- [22] Skamarock W.C., et al. (2007) A description of the Advanced Research WRF Version 2. <http://dx.doi.org/10.5065/D6DZ069T>.
- [23] Denier van der Gon H., Visschedijk A., van de Brugh H., Dröge R., Platz, W. (2010) A high resolution European emission data base for the year 2005. TNO-report TNO-034-UT-2010-01895\_RPT-ML, Apeldoorn, The Netherlands.
- [24] Kuenen J.J.P., Visschedijk, A.J.H., Jozwicka M., Denier van der Gon H.A.C. (2014) TNO-MACC\_II emission inventory; a multi-year (2003-2009) consistent high-resolution European emission inventory for air quality modelling. *Atmos. Chem. Phys.* 14: 10963-10976.
- [25] Granier C., Darras S., Denier van der Gon H., Dubalova J., Elguindi N., Galle B., Gauss M., Guevara M., Jalkanen J.-P., Kuenen J., Lioussse C., Quack B., Simpson D., Sindelarova K. (2019) The Copernicus Atmosphere Monitoring Service global and regional emissions (April 2019 version). CAMS report 2019, [doi:10.24380/d0bn-kx16](https://doi.org/10.24380/d0bn-kx16).
- [26] Stauffer D.R., Seaman N.L. (1990) Use of four-dimensional data assimilation in a limited area mesoscale model. Part I: experiments with synoptic data. *Mon. Weather Rev.* 118: 1250-1277.
- [27] Hong S.-Y., Lim J.-O.J. (2006) The WRF Single-Moment 6-Class Microphysics Scheme (WSM6). *J. Korean Meteor. Soc.* 42: 129-151.
- [28] Kain J.S. (2004) The Kain-Fritsch convective parameterization: An update. *J. Appl. Meteor.* 43: 170-181.
- [29] Hong S.-Y., Noh Y., Dudhia J. (2006) A new vertical diffusion package with an explicit treatment of entrainment processes. *Mon. Weather Rev.* 134; 2318-2341.

- [30] Mlawer E.J., Taubman S.J., Brown P.D., Iacono M.J., Clough S.A. (1997) Radiative transfer for inhomogeneous atmosphere: RRTM, a validated correlated-k model for the longwave. *J. Geophys. Res.* 102(D14): 16663-16682.
- [31] Dudhia J. (1989) Numerical study of convection observed during the winter monsoon experiment using a mesoscale two-dimensional model. *J. Atmos. Sci.* 46: 3077-3107.
- [32] Chen F., Dudhia J. (2001) Coupling an advanced land-surface/ hydrology model with the Penn State/ NCAR MM5 modeling system. Part I: Model description and implementation. *Mon. Weather Rev.* 129: 569-585.
- [33] EMEP/CORINAIR (2002) Atmospheric emission inventory guidebook, third edition. [European Environmental Agency](#).
- [34] Builtjes P.J.H., van Loon M., Schaap M., Teeuwisse S., Visschedijk A.J.H., Bloos J.P. (2003) Project on the modelling and verification of ozone reduction strategies: contribution of TNO-MEP. TNO-report, MEP-R2003/166, Apeldoorn, The Netherlands.
- [35] Schwede D., Pouliot G., Pierce T. (2005) Changes to the Biogenic Emissions Inventory System Version 3 (BEIS3). In: *Proceedings of 4th Annual CMAQ Models-3 Users's Conference, September 26-28*. Chapel Hill, NC.
- [36] de Leeuw F., Mol W. (2005) Air Quality and Air Quality Indices: a world apart?. ETC/ACC Technical Paper 2005/5, European Topic Centre on Air and Climate Change, European Environmental Agency.
- [37] Gadzhev G., Ivanov V. (2021) Modelling of the Seasonal Sulphur and Nitrogen Depositions over the Balkan Peninsula by CMAQ and EMEP-MSW. In: Dobrinkova N., Gadzhev G. (eds.) *Studies in Systems, Decision and Control, Environmental Protection and Disaster Risks. EnviroRISK 2020*. Springer, Cham, Volume 361: 171-183. [doi:10.1007/978-3-030-70190-1\\_12](#).
- [38] Ivanov V., Gadzhev G., Ganev K. (2021) Modelling of dry and wet deposition processes for the sulphur and nitrogen compounds over Bulgaria Presented at: *20th International Conference on Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes (Harmo20)*, 14-18 June 2021, Tartu, Estonia.
- [39] Georgieva E., Hristova E., Syrakov D., Prodanova M., Batchvarova E. (2018) Preliminary Evaluation of CMAQ Modelled Wet Deposition of Sulphur and Nitrogen over Bulgaria. *Int. J. Environ. Pollut.* 64: 161-177.
- [40] Syrakov D., Prodanova M., Georgieva E., Hristova E. (2019) Applying WRF-CMAQ models for assessment of sulphur and nitrogen deposition in Bulgaria for years 2016 and 2017. *Int. J. Envir. Pollut.* 66: 162-186.

- [41] Appel K.W., Foley K.M., Bash J.O., Pinder R.W., Dennis R.L., Allen D.J., Pickering K. (2011) A multi-resolution assessment of the community multiscale air quality (CMAQ) model v4.7 wet deposition estimates for 2002–2006. *Geosci. Model Dev.* 4: 357-371.
- [42] Syrakov D., Georgieva E., Prodanova M., Hristova E., Gospodinov I., Slavov K., Veleva B. (2019) Application of WRF-CMAQ Model System for Analysis of Sulfur and Nitrogen Deposition over Bulgaria. In: Nikolov G., Kolkovska N., Georgiev K. (eds) Numerical Methods and Applications. NMA 2018. Lecture Notes in Computer Science 11189: 474-482, Springer, Cham, [doi:10.1007/978-3-030-10692-8\\_54](https://doi.org/10.1007/978-3-030-10692-8_54).

# Numerical Modeling of Atmospheric Deposition

**Dimiter Syrakov<sup>\*</sup>, Maria Prodanova, Kiril Slavov**

*National Institute of Meteorology and Hydrology (NIMH),  
66 Tsarigradsko shose Blvd., Sofia 1784, BULGARIA*

**Abstract:** In this chapter, the Bulgarian Chemical Weather Forecast System (BgCWFS) is described in details, and the respective end-user products are demonstrated. Chemical Weather is understood as the distribution of concentration and deposition of some air pollutants in a particular area (areas) and their changes in time. Different versions of BgCWFS are outlined, as set up and operation mode (on-line or off-line). The on-line version produce 3-day forecasts over 5 nested domains, the off-line versions are used for analysis of air pollution and depositions in past periods. BgCWFS is built on the base of models recommended by the US Environmental Protection Agency (WRF, CMAQ, MCIP, SMOKE) and several home-made programs. The emission input to the system is produced using the TNO air pollution inventories for European countries and the National inventories for Bulgaria. Surface concentrations and depositions of some key pollutants as well as several meteorological parameter are being archived. The calculation of depositions for past periods is outlined.

**Key words:** chemical weather, air quality modeling, pollution forecast and simulation, meteorological modeling, emission inventory, emission modeling, wet and dry deposition.

---

<sup>\*</sup>Corresponding author e-mail: [dimiter.syrakov@meteo.bg](mailto:dimiter.syrakov@meteo.bg)

# ДЕПОЗИЦИИ НА СЕРНИ И АЗОТНИ СЪЕДИНЕНИЯ В БЪЛГАРИЯ – СРАВНЕНИЕ НА МОДЕЛНИ РЕЗУЛТАТИ И НАБЛЮДЕНИЯ

**Емилия Георгиева<sup>\*</sup>, Елена Христова, Димитър Сираков,  
Мария Проданова**

*Национален институт по метеорология и хидрология,  
бул. Цариградско шосе 66, София 1784, България*

**Резюме:** В тази част са представени сравнения на резултатите от два химически транспортни модела за отлаганията на серни и азотни съединения в България през 2017г. Моделите са Българската система за прогноза на химическото време (BgCWFS) и моделът на Съвместната програма за мониторинг и оценка на разпространяването на замърсителите във въздуха на далечни разстояния в Европа (EMEP-MSC-W). Сравнителният анализ за моделите се базира на средни за страната стойности за мокри и сухи отлагания, както и на особености в пространственото разпределение на годишните отлагания. Моделите указват по-високи стойности за отлагания на серни съединения отколкото за азотни (в редуцирана или оксидирана форма). Освен това посочват югоизточната част на Черноморското крайбрежие като зона с по-високи отлагания. Моделните резултати са сравнени с данни от наблюдения в София, Черни връх и Ахтопол за периода юни-декември 2017 г. И за сухите и за мокрите отлагания на тези места преобладават серните съединения, което се възпроизвежда и от моделите. Отклоненията на моделните резултати от наблюденията за мокрите отлагания на серни съединения насочват за по-добро представяне на BgCWFS спрямо EMEP-MSC-W. Средно за трите станции отклоненията на двата модела са съответно 20% (абсолютна стойност) и 40%. И двата модела подценяват наблюдаваните в Ахтопол отлагания на серни съединения – за мокрите средно с 22%, а за сухите депозиции средно с 59%.

**Ключови думи:** химически транспортни модели, мокро и сухо отлагане, сравнителен анализ на модели, сравнение с наблюдения.

---

<sup>\*</sup>Corresponding author e-mail: [emilia.georgieva@meteo.bg](mailto:emilia.georgieva@meteo.bg)

## 1 Въведение

Атмосферните отлагания са обект на интензивни изследвания в световен мащаб главно заради последиците им, които са от първостепенно значение за редица сектори – здравеопазване, селско стопанство, управление на почвите, опазване на екосистемите и горския фонд [1–4]. Атмосферното отлагане е част от комплексни процеси на замърсяване на въздуха и околната среда, свързани с емисиите на замърсители, тяхното химическо преобразуване и поглъщане и взаимодействието им със земната повърхност. Естествено протичащият процес на отстраняване на замърсители (газообразни и аерозоли) от атмосферата се реализира по два основни начина: мокър и сух. Мокрото отлагане се отнася до поглъщане на разтворени газове и частици от валежите, докато сухото отлагане се отнася до процеси на директен низходящ транспорт на замърсители от атмосферата към земната повърхност. Отлаганията чрез валежи са получили исторически повече внимание поради отрицателните въздействия на киселинните дъждове върху горите. Проучванията върху общите отлагания (мокри плюс сухи) са насърчавани във връзка с опазването на екосистемите, но също и в подкрепа на оценките за ефектите от намаляването на емисиите.

В настоящата работа се фокусираме върху мокрите, сухите и общите отлагания на серни (S) и азотни съединения (N) в оксидиран (OXN) и редуциран вид (RDN) в България. Антропогенните емисии на серен диоксид ( $\text{SO}_2$ ) са от изгаряне на изкопаеми горива, напр. топлоелектрическите централи (ТЕЦ), работещи с въглища, петролни рафинерии и промишлени съоръжения. Азотните оксиди ( $\text{NO}_x$ ) произхождат главно от мобилни източници (сухопътен, въздушен и воден транспорт), както и от стационарни горивни източници (промишлени инсталации). Емисиите на амоняк ( $\text{NH}_3$ ) са основно от селскостопански дейности. В Европа мерките за намаляване на емисиите, приложени през последните десетилетия, доведоха до значително намаляване и на атмосферните отлагания [5]. Въпреки това през 2019 г. критичните прагове за еутрофикацията от N са превишени в около 56% от екосистемите в Европа, а в Югоизточна Европа се отчитат и много проблемни места („горещи точки“) заради отлагане на S [5].



Съществуват различни методи за оценка на атмосферните отлагания, включително наблюдение, числено моделиране и комбинации от тях. В световен мащаб са създадени мрежи за химия на валежите, предоставящи данни от наблюдения за оценка на мокрото отлагане, напр. Националната програма на САЩ за атмосферни отлагания [6], мрежата за наблюдение на киселинните отлагания в Източна Азия [7] и европейската мрежа на Съвместната програма за мониторинг и оценка на разпространяването на замърсителите във въздуха на далечни разстояния в Европа (EMEP) [2]. Измерванията на атмосферно отлагане са скъпи дейности. Освен това те зависят от местни характеристики като количеството на валежите (важно за мокрото отлагане) и характеристиките на земното покритие (важни за сухото отлагане). Следователно пространствената интерполация на относително оскъдни данни от наблюдения е трудна и все още нерешена задача [8, 9]. Друг подход за запълване на „белите петна“ в мрежите за мониторинг и за по-добро представяне на пространственото и времевото разпределение на отлаганията е прилагането на системи за числено моделиране, които свързват източниците на емисии с процеси на транспорт, дифузия, химически трансформации и отлагания.

Моделите за описание на химическия транспорт (СТМ) са мощни и широко прилагани инструменти не само за анализ на разпределението на потоците на отлагане в глобален и регионален мащаб [10–13], но също и за анализ на тенденциите (напр. [14]), за оценка на ефекта от промените в емисиите, както и за оценка на въздействието на отлаганията върху различни местообитания (напр. [15]). Въпреки това, несигурността при моделирането на отлаганията, свързана с входните емисии, схемите за параметризация, данните за земното покритие и т.н., изискват допълнителни изследвания за подобряване на резултатите от моделирането [16]. Третият подход, базиран на комбинация от наблюдения и модели, е усъвършенствана техника за създаване на ретроспективни карти на общото атмосферно отлагане. Подходът, известен като техника „обединяване на данни от модели и измервания“, се прилага в няколко страни, напр. в САЩ и Швеция [17, 18]. Такива нови подходи се подкрепят от програмата за Глобално атмосферно наблюдение (GAW) на Световната метеорологична организация (СМО) [16, 19].

Полезен подход за отчитане на несигурността в СТМ са ини-

циативите за сравнителен анализ на различни модели. В Европа проучванията и сравнителният анализ на значителен брой модели, проведени през последното десетилетие, показват отклонения на моделните резултати за атмосферните отлагания с повече от 50% спрямо данните от мрежата за наблюдение на ЕМЕП [14, 15, 20]. Признавайки, че процесите на мокро и сухо отлагане са важни елементи в СТМ, и че тяхната оценка е от значение за различни сектори на околната среда, наскоро беше стартирана нова инициатива за сравнителен анализ на модели, при която се акцентира на изследвания за по-добро разбиране на ориентираните към процеса несъответствия [21]. Прилагането на резултатите от СТМ продължава да бъде ключов елемент при описанието и изследването на атмосферните отлагания.

Настоящото проучване се фокусира върху резултатите от мониторинга и моделирането на атмосферните отлагания в България. Мотивацията за тази работа е свързана със следните съображения. България е една от най-богатите на биоразнообразие страни в Европа [22]. Защитените територии (повече от 41% от националната територия) са едни от най-големите в Европа [23]. От друга страна, Югоизточна Европа и Балканите са посочени като гореща точка за серен диоксид и мокри отлагания на сяра в няколко моделни проучвания [12, 15, 24, 25]. Годишната тенденция на общите отлагания на S, OXN и RDN в България показва малка променливост през 2015–2019 г. в сравнение с тенденцията на намаляване за предходните пет години, както е посочено от моделните оценки в [26]. Мрежата за мониторинг на ЕМЕП за химичен състав на валежите има само няколко станции в Балканския регион без нито една станция в България. Националният институт по метеорология и хидрология (НИМХ) на България организира измервания на киселинността на валежите в 35 синоптични станции в страната [27]. Но химичен анализ на проби от мокри и сухи атмосферни отлагания е правен спорадично – за няколко места по време на полеви експерименти [28–30]. От гледна точка на моделирането заслужава да се отбележи, че НИМХ наскоро започна оценка на атмосферните отлагания за страната на базата на оперативното действащия СТМ, по-точно Българската система за прогноза на химическото време (BgCWFS) [25, 29, 31]. Друга система за моделиране, която оперативно извършва симулации за разпространение на замърсители

на въздуха, на подкиселяващи и еутрофициращи съединения в Европа, е моделът ЕМЕП-МСС-В [32], по-нататък обозначаван като ЕМЕП-СТМ. Резултатите от тази система се използват за годишно докладване на трансгранични потоци на прахови частици, фотооксиданти, киселинни и еутрофициращи компоненти в Европа. На база на този модел се правят и годишни обобщени доклади за отделните държави [33].

## 2 Материали и методи

### 2.1 Системи за моделиране

Резултатите от две системи за моделиране – VgCWFS и ЕМЕП-СТМ, са използвани за изследване на мокри, сухи и общи отлагания на серни съединения и азотни съединения (в оксидиран и редуциран вид) в България през годините 2016–2017. VgCWFS беше модифицирана за целта от авторите (в общия поток на изчисления бяха добавени скриптове за изчисляване и архивиране на депозициите и на важни метеорологични параметри), резултати от ЕМЕП-СТМ бяха изтеглени от свободно достъпните архиви за дневни и месечни данни от [34].

#### 2.1.1 Кратък преглед на VgCWFS и ЕМЕП-СТМ

VgCWFS се базира на моделите WRF (3.6.1) [35] и CMAQ (4.6) [36], препоръчани от Агенцията за опазване на околната среда на САЩ. Системата работи оперативнo в 5 вложени домейна: от европейски мащаб (81 km разделителна способност на мрежата), през домейн Балкански полуостров (27 km), домейн България (9 km), надолу до област София (3 km) и град София (1 km) [37, 38]. VgCWFS е създадена през 2016 г. за рутинни изчисления на концентрации на атмосферни замърсители. Анализирани тук резултати са за домейн България. Подробно описание на VgCWFS, както и на създаваните от нея продукти (визуализации и архиви) е дадено в работата на Сираков, Проданова и Славов [39] от този сборник. Тук ще отбележим някои основни характеристики.

Метеорологичният модел WRF се захранва с данни от Глобалната система за прогнози (GFS) на Националният център за прогнозиране на околната среда на САЩ (NCEP) с хоризонтална разделителна способност от  $1^\circ \times 1^\circ$  и времева разделителна способност от

6 часа. Ежедневните начални условия за CMAQ са съответният час от изчисленията от предишния ден. Предварително дефиниран набор от вертикални профили на определени замърсители се използва като химическо гранично условие за най-голямата моделна област, всички други домейни получават своите гранични условия от предишния домейн в йерархията чрез интерполация. Емисиите са изготвени на база инвентаризация на TNO за 2011 г. [40] и българската национална инвентаризация на емисиите за 2015 г. За симулациите са избрани добре известни и тествани схеми за параметризация, напр. във WRF – схемата за планетарния граничен слой на Yonsei University [41], схемата WSM6 за микрофизиката [42], схемата на Kain-Fritsch за параметризация на кумулусовата конвекция [43] и модела на земната повърхност на Noah [44]. Химическият механизъм в CMAQ v.4.6 е т.нар. “Carbon bond” от 4-то поколение “cb4\_ae4\_aq”, сухото отлагане на частици се изчислява чрез турбулентните потоци на въздуха и чрез директно гравитационно утаяване на големи частици [45], а мокрото отлагане се изчислява в облачния модул на CMAQ [46].

Отлаганията на серни съединения – мокри (S-WD) и сухи (S-DD), са оценени като сума от сулфати ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), серен диоксид и сярна киселина. Отлаганията на азотни съединение от редуциран вид – мокри (RDN-WD) и сухи (RDN-DD), се изчисляват като сума от амониак ( $\text{NH}_3$ ) и амоний ( $\text{NH}_4^+$ ); отлаганията на азотни съединения от оксидиран вид, мокри (OXN-WD) и сухи (OXN-DD) – като сума от отлагания на нитрати ( $\text{NO}_3^-$ ), азотен оксид и азотен диоксид.

Предварителният анализ на мокрите отлагания на VgCWFS [25, 29] показва, че моделът надценява мокрите депозиции поради надценяване на количествата на валежите. Затова за изчисляване на мокрото отлагане бе използван подходът за регулиране на отклонението на валежите (корекция за валеж), наречен PBA (Precipitation Bias Adjustment) [47]. Методът включва линейна корекция на моделните мокри отлагания в съответствие със съотношението на наблюдаваните към моделните валежи. В предишните проучвания [25, 29] е показано, че PBA-подходът води до подобряване на месечните мокри отлагания в конкретни пунктове. Тестовите за чувствителност на PBA-ефекта върху месечните мокри отлагания в България показват намаляване на годишните мокри отлагания с около 25–30% [31]. В тази работа PBA-корекцията се

прилага като последваща обработка на стойности на мокрите отлагания на месечна и дневна база в изчислителната мрежа на модела. Необходимите данни за наблюдаваните валежи за точките на изчислителната мрежа се получават от системата за анализ на валежите, разработена в Прогностичния център на НИМХ. Методът съчетава наблюдения за валежите в страната с резултати от модел за прогноза на времето с използване на обективен анализ [48], за подробности вж. [31].

Резултатите от ЕМЕП-СТМ за годишни, месечни и дневни стойности на различни замърсители в мрежа, покриваща Европа с хоризонтална разделителна способност  $0.1^\circ \times 0.1^\circ$ , са взети от [34]. Използвани са данни за сухи и мокри отлагания на S, RDN и OXN от версията на модела rv4.33. Входните данни за метеорология и емисии в този модел са за конкретната година на симулация. Метеорологичният пре-процесор на ЕМЕП-СТМ е моделът ECMWF-IFS, интегрираната система за прогнози (IFS) на Европейския център за средносрочни прогнози на времето (ECMWF)<sup>2</sup>. Подробности за ЕМЕП-СТМ (rv.4.33) са дадени в [49]. Трябва да се отбележи, че в тази версия се използват нови методи за въвеждане на емисиите.

С цел съпоставяне на резултатите от двата модела резултатите от ЕМЕП-СТМ за територията на България бяха интерполирани в точките на изчислителната мрежа на BgCWFS за домейн България с разделителна способност 9 km.

Двата модела се различават по своите параметризационни схеми, химически механизми, начални и гранични условия, както и входни емисии. Тъй като емисиите играят ключова роля в моделирането на качеството на въздуха, в следващия раздел се обсъждат разликите между двете системи за моделиране по отношение на емисиите.

### 2.1.2 Емисии

Входните данни за емисиите в двете системи за моделиране се отнасят за различни години: ЕМЕП-СТМ използва емисии за 2016 и 2017 г. [50], докато BgCWFS използва националната инвентаризация на емисиите за 2015 г. за домейн България и TNO инвентаризацията за 2011 г. за останалата част от Европа. По-долу ще ко-

<sup>2</sup><https://www.ecmwf.int/en/research/modelling-and-prediction>

ментираме разликите, които произтичат от това както за общите емисии на серни и азотни съединения, така и за пространственото им разпределение.

Таблица 1 показва годишните емисии на серен диоксид, азотни оксиди и амоняк за два домейна – общонационални за България, и европейските емисии в рамките на 27 страни (EU-27). Годишните в Табл. 1 съответстват на годините, за които моделите използват съответните емисии. Данните са извлечени от базата данни за емисии на ЕМЕП [51], която съхранява официално докладваните емисии на отделните страни.

Таблица 1. Годишни емисии (Gg) на  $SO_x$  (като  $SO_2$ ),  $NO_x$  (като  $NO_2$ ) и  $NH_3$  за България (BG) и Европа – 27 страни (EU-27) през годините, използвани в VgCWFS и ЕМЕП-СТМ [50]

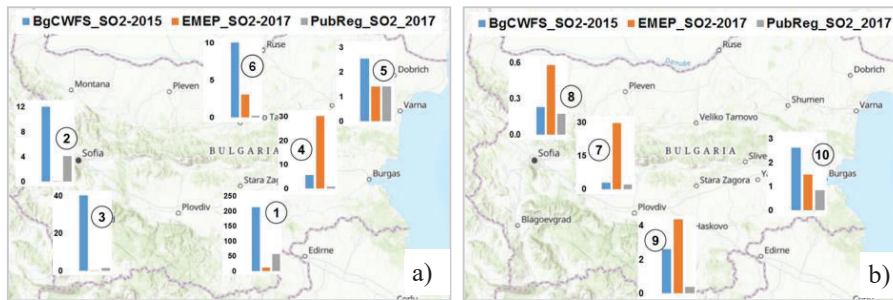
	BG			EU-27		
	2015 <sup>1</sup>	2016 <sup>2</sup>	2017 <sup>2</sup>	2011 <sup>1</sup>	2016 <sup>2</sup>	2017 <sup>2</sup>
$SO_x$	142	105	103	3963	2219	2177
$NO_x$	116	110	100	9184	7695	7542
$NH_3$	45	46	45	3805	3869	3885

<sup>1</sup> Използвани в VgCWFS;    <sup>2</sup> Използвани в ЕМЕП-СТМ

Емисиите на  $SO_x$ , използвани за България в ЕМЕП-СТМ, са с около 27% по-малки от емисиите в VgCWFS. Разликите между двата модела за националните емисии на  $NO_x$  и  $NH_3$  през споменатите години са много по-малки. Емисиите на  $SO_x$  в EU-27 имат по-значителен спад в сравнение с националните – около 41% от 2011 до 2016–2017 г. Друга разлика между емисиите на EU-27 и емисиите в България е в отношенията между емисиите на серните спрямо азотните съединения. Докато през 2016–2017 г. емисиите на  $SO_x$  в EU-27 са много по-малки от емисиите на  $NO_x$  и  $NH_3$ , емисиите на  $SO_x$  в България са сравними с емисиите на  $NO_x$ .

Разпределението на източниците на емисии на територията на страната (пространствено разпределение) също е важно при моделирането на качеството на въздуха. Има някои съществени разлики между двата модела, главно в разпределението на източниците на  $SO_x$ . Фигура 1 показва местоположенията на основните големи точкови източници на  $SO_x$  в България: ТЕЦ (Фиг. 1а) и промишлени

## ДЕПОЗИЦИИ НА СЕРНИ И АЗОТНИ СЪЕДИНЕНИЯ В БЪЛГАРИЯ



Фигура 1. Основни източници на емисии на SO<sub>x</sub> [kt/y] в България: (а) ТЕЦ-ове и (б) промишлени предприятия; BgCWFS (2015 г.) – сини ленти, ЕМЕР-СТМ (2017 г.) – кафяви ленти, EPRTTR (за 2017 г.) – сиви ленти. За номерата – вж. Табл. 2.

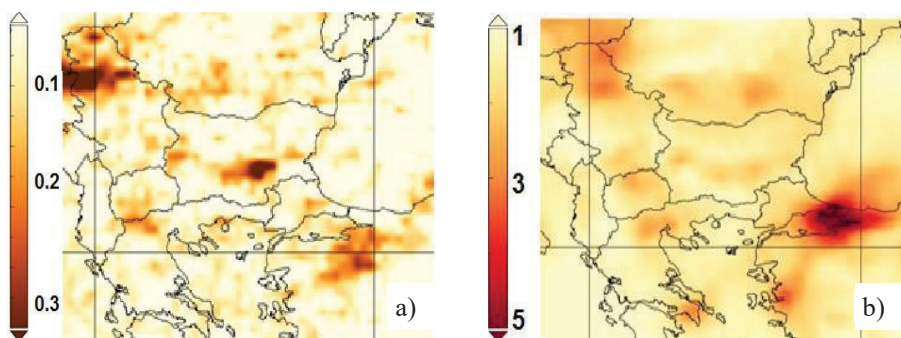
предприятия (Фиг. 1b). Цветните ленти на Фиг. 1 показват емисиите на SO<sub>x</sub> (кило-тонове годишно) – стойности, които се използват от двата модела, и стойности, докладвани и налични в Европейския регистър за изпускането и преноса на замърсители (EPRTTR) за 2017 г. [52]. Докато BgCWFS надценява емисиите от ТЕЦ-овете с номера 1–3, моделът ЕМЕР-СТМ подценява тези емисии и надценява до голяма степен емисиите в ТЕЦ номер 4 (Фиг. 1a). За промишлените съоръжения (Фиг. 1b) основното надценяване от ЕМЕР-СТМ спрямо отчетените емисии на SO<sub>x</sub> е за завода за производство на мед и преработка на метали „Аурубис“ (номер 7 на картата). Емисиите на SO<sub>x</sub> за съоръженията с номера от 1 до 10 са показани в Табл. 2. Последната колона в Табл. 2 включва емисии на SO<sub>2</sub> за ТЕЦ-ове с номера 1 и 3 през 2017 г., определени по сателитни данни. Те са извлечени от глобалния каталог на големи източници на емисии на SO<sub>2</sub>, съставен с използване на сателитния бордов инструмент за мониторинг на озон (ОМІ) [53, 54]. Може да се отбележи, че моделът ЕМЕР-СТМ подценява с коефициент 6 емисиите от ТЕЦ „Марица-Изток“ (номер 1, Югоизточна България), която е една от най-големите въглищни електроцентрали не само в страната, но и на Балканския полуостров.

Информация за големите източници на серни и азотни оксиди може да се извлече и на база спътникови данни от инструмента ОМІ. Фигура 2 показва осреднените за 2017 г. концентрации на SO<sub>2</sub> (в колоната атмосферен стълб) и NO<sub>2</sub> (в колоната обхващаща тро-

Таблица 2. Емисии на  $SO_x$  [kt/y] от основни точкови източници в България: както са използвани в моделите BgCWFS и ЕМЕП-СТМ; както са предоставени от регистъра EPRTR [51]; и както са определени по данни от сателитния инструмент OMI [53]

№	Големи точкови източници на $SO_x$ в България	BgCWFS	ЕМЕП-СТМ	EPRTR	OMI
		2015	2017	2017	2017
1	ТЕЦ комплекс „Марица Изток“	212.2	9.8	56.7	169
2	ТЕЦ Република	12.0	0	4.1	
3	ТЕЦ Бобов дол	41.4	0.1	1.5	44
4	ТЕЦ Сливен	5.7	32.8	0.9	
5	ТЕЦ Девен	2.5	1.4	1.4	
6	ТЕЦ Русе	12.9	3.1	0.2	
7	Аурубис БГ (медодобивен)	2.9	29.6	2.0	
8	Холсим БГ (цимент, бетон)	0.2	0.6	0.2	
9	КЦМ (цветни метали) Пловдив	2.6	4.4	0.4	
10	Лукойл Нефтохим Бургас	2.6	1.5	0.8	

посферата) за район от Балканския полуостров. В България най-добре изразени са емисиите на  $SO_2$  от район на комплекса ТЕЦ „Марица Изток“, открояват се и зони около София и Бургас. За концентрациите на  $NO_2$  сателитните данни индикират като гореща точка мегаполиса Истанбул, докато за България слабо се открояват районът на София и магистрала „Тракия“.



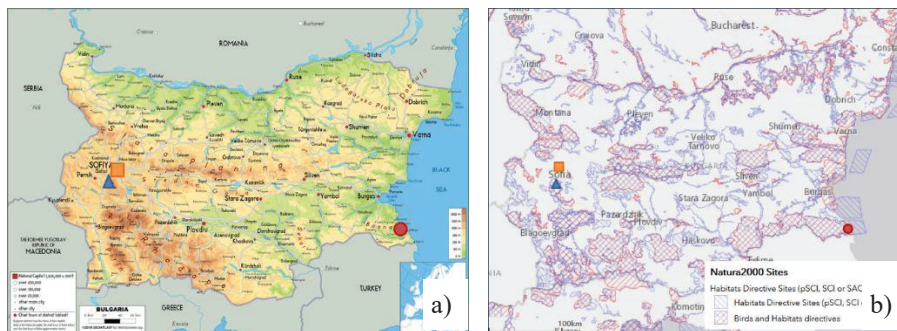
Фигура 2. Сателитни данни (OMI инструмент) за годишните концентрации на: а)  $SO_2$  [DU] в атмосферната колона; б)  $NO_2$  [ $\times 10^{15}$  molecules/cm<sup>2</sup>] в тропосферната колона (източник: <https://giovanni.gsfc.nasa.gov/>, data sources: OMSO2e – doi: 10.5067/Aura/OMI/DATA3008; OMNO2d – doi: 10.5067/Aura/OMI/DATA3007).



## 2.2 Данни от наблюдения за мокри и сухи отлагания

Данните от наблюдения са получени по време на полеви кампании в три станции за събиране на проби от отлагане и последващия им химически анализ. Станциите са разположени в различни терени (Фиг. 3): в силно урбанизирана зона – Централна метеорологична обсерватория на гр. София (42.655N, 23.384E, 586 m надморска височина), в планинска местност – на синоптичната станция Черни връх (42.616N 23.266E, 2230 m) и на Черноморското крайбрежие – синоптичната станция Ахтопол (42.084N, 27.952E, 26 m). Две от станциите – Черни връх и Ахтопол, се намират в защитени природни територии (Фиг. 3b). Пунктът в Ахтопол е близо до крайбрежието в район, който е част от богатата на флора и фауна защитената територия Странджа.

Ежедневните мокри отлагания в София и Ахтопол са получени с автоматичен уред (WADOS, Kroneis GmbH). Уредът има сензор за влага, който контролира автоматичното отваряне на капака за събиране на сухо и мокро отлагане. По време на валеж сензорът задейства капака така, че да покрие отделението за сухи проби, а след като повърхността на сензора изсъхне, капакът се придвижва обратно, за да покрие отделението за мокри проби. Пробите от мокро отлагане са събирани на дневна база и използвани впоследствие за определяне на месечни депозиции. Пробите от сухо отлагане са събирани на месечна база в София и Ахтопол.



Фигура 3. Местоположение на 3-те места за вземане на проби на: (а) топографска карта на България; (б) защитени територии в България (<https://natura2000.eea.europa.eu/>; оранжев квадрат – София, син триъгълник – Черни връх, червен кръг – Ахтопол.

На Черни връх е използван пасивен уред за събиране на проби само от валеж (мокро отлагане), като след всяка проба фунията на уреда е почиствана с дейонизирана вода.

Събраните проби са анализирани за киселинност (pH), електропроводимост (EC), основни аниони  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , катион  $\text{NH}_4^+$  и микроелементи – Ca, Mg, K, Na, Fe, Si, Zn, Cu. Химическият анализ бе направен с йонен хроматограф (ICS 1100, DIONEX), ICPOES (Vista MPX CCD Simultaneous, VARIAN) и спектрофотометър S-20.

За да се изчисли мокрото отлагане на сяра и азот, измерената концентрация [mg/l] на всеки вид ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) се умножава по наблюдаваното количество на валежите [ $\text{l/m}^2$ ]. Концентрацията на сулфати от антропогенен произход ( $\text{nss\_SO}_4^{2-}$ ) е оценена чрез корекция въз основа на предположението, че натрият е индикатор за морска сол:  $[\text{nss\_SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - (0.25 \times [\text{Na}])$ , следвайки препоръките на СМО [55]. В настоящата работа са използвани данни за периода от юни до декември 2017 г.

### 2.3 Оценка на представянето на моделите

Резултатите от двете моделни системи са оценявани на две стъпки: сравнителен анализ между моделите; и сравнение на моделните резултати с наблюдения. Моделните резултати за мокрите и сухите отлагания на S, RDN и OXN са сравнени за 2017 г. на годишна база и поотделно за студеното полугодие (от януари до март и от октомври до декември) и за топлото полугодие (от април до октомври). При този анализ се разглеждат средните стойности за домейна (средната стойност на отлаганията за възлите на мрежата, разположени в България). Пространственото разпределение на отлаганията е визуализирано на карти и е сравнено качествено. При анализа на мокрите отлагания се коментира и сравнение за валежите (симулирани и наблюдавани).

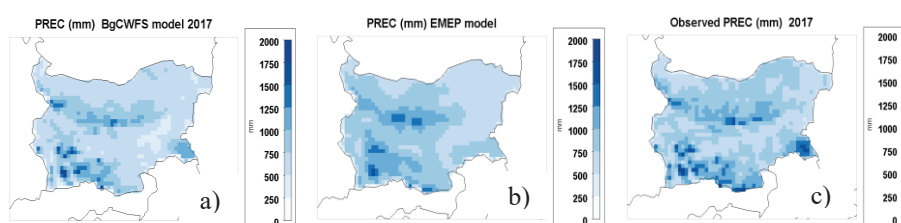
Сравнението на резултати от двата модела с наблюдаваните отлагания в трите станции е извършено за периода от юни до декември 2017 г. по данни за месечните стойности.

### 3 Резултати

#### 3.1 Мокри отлагания, моделирани от BgCWFS и EMEP-CTM

##### 3.1.1 Валежи

Оценките на мокрото отлагане зависят съществено от количеството на валежите. Първо ще коментираме разликите между моделираните валежи. На Фиг. 4 е показано пространственото разпределение на годишните валежи през 2017 г., получени от BgCWFS и от EMEP-CTM, както и конструираното разпределение на база на наблюденията. И двата модела дават по-високи количества валежи за планинските райони. Ще отбележим също, че и наблюденията, и моделите указват повишени валежи в най-югоизточната част на страната, където се намира пунктът за събиране на проби Ахтопол.



Фигура 4. Акумулирано количество годишни валежи [mm] за 2017 г.: (a) BgCWFS; (b) EMEP-CTM; (c) наблюдавани.

Годишният валеж за 2017 г., като средна за областта стойност, е надценен от BgCWFS с около 8% и подценен от EMEP-CTM с около 5% (Табл. 3). Както моделите, така и наблюденията указват малко повече валеж през студеното полугодие, отколкото за топлото. BgCWFS дава значително повече валеж през студеното полугодие, отколкото за топлото полугодие, докато при EMEP-CTM средният

Таблица 3. Акумулирани валежи [mm] в България през 2017 г.: за годината, за студеното полугодие (януари–март и октомври–декември) и за топлото полугодие (април–септември)

	За цялата година	Студено полугодие	Топло полугодие
наблюдавани	809	410	399
BgCWFS	877	457	420
EMEP-CTM	769	386	383

за страната валеж е равномерно разпределен между студеното и топлото полугодие.

### 3.1.2 Мокри отлагания за България

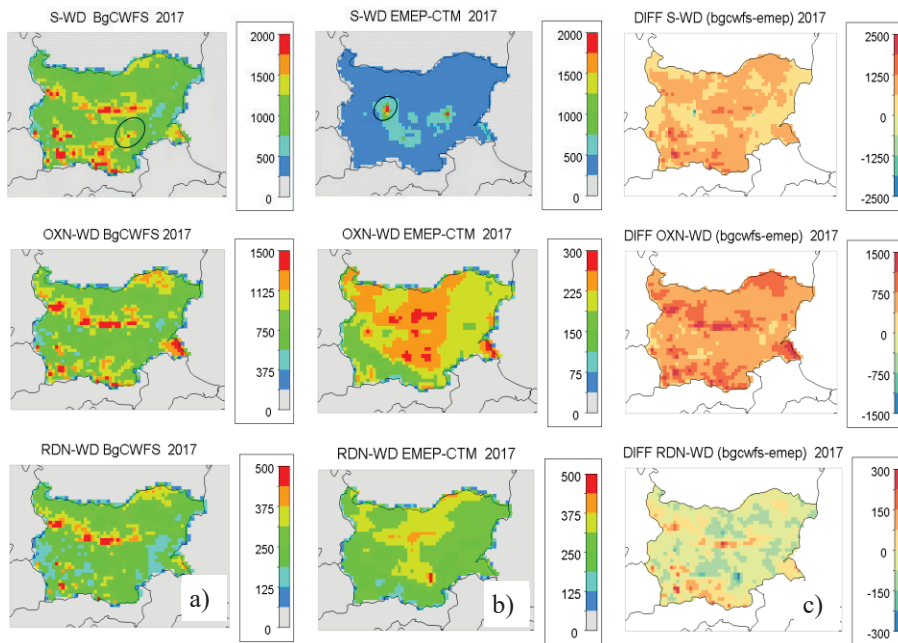
Мокрите отлагания на S, OXN и RDN (WD), получени от моделите като средни за страната стойности за годишните отлагания, и на тези за студеното и топлото полугодие на 2017 г., са сравнени в Таблица 4. Резултатите и на двата модела показват преобладаващи отлагания на серни съединения спрямо тези на азотни съединения. Годишните стойности за S-WD от BgCWFS са по-високи с коефициент 1.5 от тези на EMEP-CTM, най-вероятно свързани с по-големите емисии използвани в BgCWFS. Годишните стойности на RDN-WD и OXN-WD от BgCWFS обаче са по-малки от стойностите на EMEP-CTM, съответно с около 12% и 28%. Сравнението за студеното и топлото полугодие показва някои разлики между моделите. Открояват се по-високите стойности от BgCWFS за S-WD през периода от април до октомври, както и по-малките стойности за OXN-WD в този период. По-детайлният анализ на месечните валежи показва значително надценяване от BgCWFS за месеците април и май, главно над планинските райони. Този факт оказва влияние за по-високите средни депозиции на S-WD, но не повлиява на депозициите на азотни съединения. Тяхното подценяване насоча към недостатъци в използваните емисии за азотни оксиди в BgCWFS.

Таблица 4. Мокри отлагания [ $\text{mg}/\text{m}^2$ ] на серни (S) и азотни съединения в редуциран (RDN) и оксидиран вид (OXN), симулирани от BgCWFS и EMEP-CTM: средни годишни, студено полугодие (януари–март и октомври–декември), топло полугодие (април–септември) на 2017 г.

Период	Модел	S	RDN	OXN
Студено полугодие	BgCWFS	483	107	47
	EMEP	224	109	55
Топло полугодие	BgCWFS	593	136	40
	EMEP	205	161	69
За годината	BgCWFS	1076	243	87
	EMEP	429	270	124

3.1.3 Пространствено разпределение на мокрите отлагания

Пространственото разпределение на годишните мокри отлагания за 2017 г. показва значителни разлики между двата модела (Фиг. 5). Като цяло мокрите отлагания на BgCWFS са по-големи в райони с повече валежи (планински райони), докато при ЕМЕП-СТМ мокрите отлагания имат по-големи стойности в близост до източниците на емисии, използвани в този модел. Картите за S-WD ясно показват разликата в местоположението на значимите източници на  $SO_x$ : на картата на BgCWFS това е комплексът от ТЕЦ-ове „Марица Изток“, докато на картата на ЕМЕП-СТМ това е медодобивният завод „Аурубис“. Както беше обсъдено в раздел 2.1.2, ЕМЕП-СТМ има недостатъци в количествата емисии на  $SO_x$  от тези две съоръжения – „отпечатъкът“ на комплекса „Марица Изток“ не е видим на S-WD картата на ЕМЕП-СТМ, докато вторият източник („Аурубис“)



Фигура 5. Мокри отлагания [ $mg/m^2$ ] за 2017 г.: (a) BgCWFS, (b) ЕМЕП-СТМ, (c) разлики (BgCWFS – ЕМЕП-СТМ). Горни панели S-WD, средни панели OXN-WD (различни мащаби в легендите), долни панели RDN-WD. Кръгът на картата за S-WD в колона (a) показва ТЕЦ „Марица Изток“, кръгът на картата за S-WD в колона (b) показва „Аурубис“.

се появява като гореща точка. Картите на разликите между VgCWFS и ЕМЕП-СТМ за мокрите отлагания (Фиг. 5с) показват, че мокрите депозиции на серни и редуцирани азотни съединения от VgCWFS са по-високи от тези на ЕМЕП-СТМ за цялата страна, докато за мокрите депозиции на оксидираните азотни съединения е върно обратното. По-големите градски зони се забелязват като горещи точки за OXN-WD на картата на ЕМЕП-СТМ, докато такива градски горещи точки липсват на картата на VgCWFS. Това предполага дефицит в емисиите на NO<sub>2</sub>, използвани в VgCWFS.

За най-югоизточната част на страната, характеризираща се с множество природозащитни зони, и двата модела показват по-високи стойности на S-WD и OXN-WD.

### 3.2 Сухи отлагания на серни и азотни съединения (редуцирани и оксидирани)

#### 3.2.1 Сухи отлагания в България

Таблица 5 се отнася за сухите отлагания (DD) на S, OXN и RDN за България симулирани от двата модела за 2017 г. Сравнението е за средните за страната стойности – годишни, за студеното и за топлото полугодие. Годишните стойности за S-DD от VgCWFS са по-високи с коефициент 6–7 от тези на ЕМЕП-СТМ, отразявайки използваните по-големи SO<sub>x</sub> емисии в VgCWFS. Разликата за S-DD между студено и топло полугодие е много по-значима в резултатите на VgCWFS, отколкото в тези на ЕМЕП-СТМ. VgCWFS резултатите

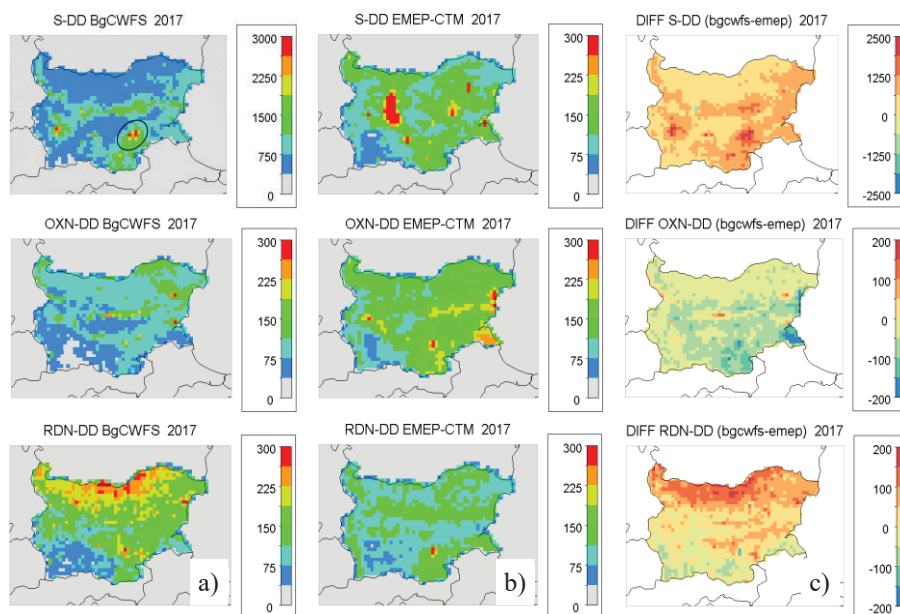
Таблица 5. Сухи отлагания [mg/m<sup>2</sup>] на серни (S) и азотни съединения в редуциран (RDN) и оксидиран вид (OXN), симулирани от VgCWFS и ЕМЕП-СТМ за България: средни годишни, студено полугодие (януари–март и октомври–декември), топло полугодие (април–септември) на 2017 г.

Период	Модел	S	RDN	OXN
Студено полугодие	VgCWFS	470	59	47
	ЕМЕП	60	49	55
Топло полугодие	VgCWFS	287	89	40
	ЕМЕП	52	59	69
За годината	VgCWFS	757	148	87
	ЕМЕП	112	108	124

указват значително по-високи серни отколкото азотни депозиции (подобно на резултатите за мокри отлагания). Обратно, ЕМЕП-СТМ стойностите за сухата депозиция на серни съединения са подобни на тези за азотните съединения. По отношение на сухите OXN-DD отлагания ЕМЕП-СТМ указва, че те преобладават над S-DD и RDN-DD. Резултатите за OXN-DD от BgCWFS са с около 30% по-малки от тези на ЕМЕП-СТМ, което сочи за проблеми с емисиите на  $NO_x$ , използвани в BgCWFS. И двата модела дават по-високи сухи отлагания на RDN-DD през лятото, отколкото през зимата, в съответствие с повече емисии от селскостопански дейности.

### 3.2.2 Пространствено разпределение на сухите отлагания

Пространственото разпределение на моделираните сухи отлагания зависи главно от местоположението на източниците. Тъй като двата модела използват различни инвентаризации за емисиите, в съответните карти могат да се забележат значителни разлики (Фиг. 6). BgCWFS представя по-добре позицията на националния

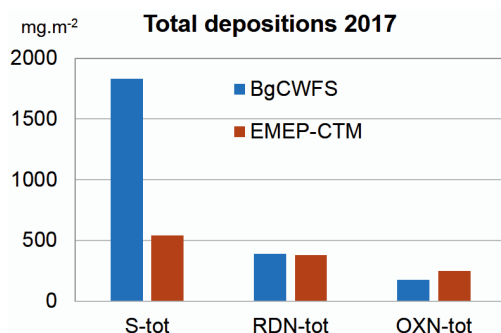


Фигура 6. Сухи отлагания [ $mg/m^2$ ] за 2017 г.: (a) BgCWFS; (b) ЕМЕП-СТМ; (c) разлики (BgCWFS – ЕМЕП-СТМ). Горни панели – S-DD (различни мащаби на легендите), средни панели – OXN-DD, долни панели – RDN-DD.

източник с най-високи емисии на  $SO_x$  – комплекса от ТЕЦ-ове „Марица-Изток“ в южната част на страната (маркиран с кръг на Фиг. 6). Картата на разликите между двата модела за S-DD показва, че BgCWFS дава много по-високи стойности от EMEP-CTM за почти цялата страна. За OXN-DD и двата модела симулират по-високи стойности в източната част на страната, където крайбрежните големи градове се виждат по-добре на картата на EMEP-CTM. Основните разлики в пространственото разпределение за RDN-DD са за северната част на страната, където стойностите на BgCWFS са по-високи с коефициент 2.

### 3.2.3 Общо отлагане на серни и азотни съединения

Общите (мокри плюс сухи) отлагания, оценени от моделите BgCWFS и EMEP-CTM като стойности средни за България за 2017 г., са представени на Фиг. 7. Общите отлагания на серни съединения са по-високи от тези на азотните съединения (редуцирана и оксидирана форма) и за двата модела. Най-значимата разлика между моделите е за S отлагането, напр. средното общо отлагане на S от BgCWFS е по-високо с коефициент около 3.5, отколкото това от EMEP-CTM. За редуцираните азотни съединения и двата модела дават сходни стойности, докато за общото отлагане на оксидираните азотни съединения BgCWFS показва по-малки стойности с около 28%. Разлика между моделите се отбелязва и при сравняване на S-депозиции и сумарните (редуцирани плюс оксидирани) N-депозиции. BgCWFS дава значително превишение на серните над азотните отлагания, докато EMEP-CTM показва превишение на отлагането на азот над отлагането на сяра с около 14%.



Фигура 7. Общо отлагане [ $mg/m^2$ ] на серни и азотни съединения през 2017 г. – средни стойности за България по BgCWFS и EMEP-CTM.



### 3.3 Сравнение с наблюдавани отлагания

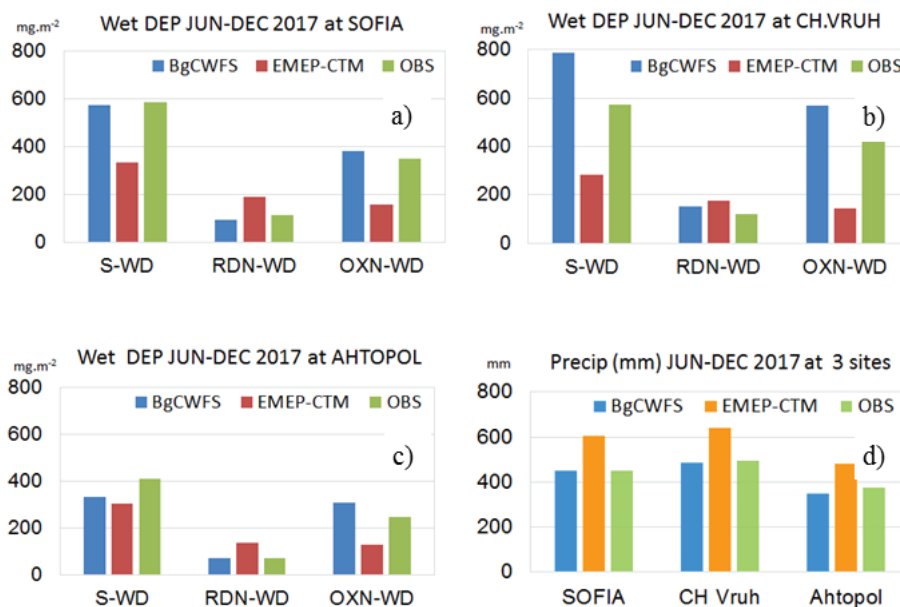
В настоящия сборник е подробно описан химическият състав на събрани проби от различен тип атмосферни отлагания за София, Черни връх и Ахтопол [56], както и резултати от химическия анализ на проби, събрани в Ахтопол при различни експериментални кампании в периода 2014–2018 г. [57]. На база на химическия анализ са определени сухи и мокри отлагания на трите места. Тук ще коментираме някои от тези отлагания в сравнение с резултати от двете моделни системи.

#### 3.3.1 Сравнение за мокри отлагания

Сравнението за мокри отлагания на S, RDN и OXN е направено за периода от юни до декември 2017 г. за трите станции. По-нататък наблюдаваното S-отлагане се коригира за приноса на сулфати от морски аерозол. За Ахтопол този принос към депозицията на серни съединения е 22%, а за София и Черни връх – около 1%.

И на трите станции при наблюдаваните депозиции преобладават серните спрямо азотните. Това е отразено коректно и в резултатите на двата модела за S-WD (Фиг. 8). Отклонението на моделираните от наблюдаваните S-WD е по-малко за модела BgCWFS (средно за станциите 15% като абсолютна стойност). При модела ЕМЕП-СТМ отклонението за мокрите депозиции на серни съединения е 58% с подценяване за всички станции. В друго проучване, базирано на сравнение на ЕМЕП-СТМ с данни от мрежата за наблюдение на ЕМЕП през 2017 г. [58], също се съобщава за подценяване на отлаганията на серни съединения, средно с около 27%. Анализът в [58] допълнително показва, че OXN-WD от модела ЕМЕП-СТМ е без значително отклонение по отношение на наблюденията, докато стойностите за RDN-WD са надценени с 17%. За периода на изследване в настоящата работа мокрите отлагания на ЕМЕП-СТМ в трите станции се характеризират с подценяване на S-WD (вариращо от 28% до 54%), надценяване за RDN-WD (вариращо от 59% до 98%) и подценяване за OXN-WD (вариращо от 51% до 69%). Тези по-високи отклонения спрямо отклоненията, докладвани в [58], се дължат отчасти на по-краткия период на анализ в това проучване.

Фигура 8 показва, че BgCWFS се представя като цяло по-добре от ЕМЕП-СТМ на местата за вземане на проби въпреки използва-



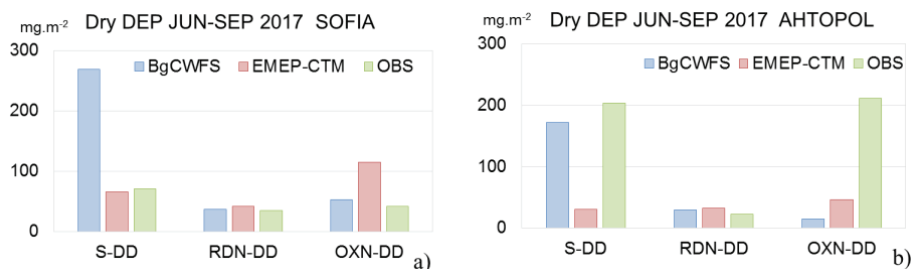
Фигура 8. Сравнение на мокри отлагания [ $\text{mg}/\text{m}^2$ ] за: (а) София; (б) Черни връх; (с) Ахтопол; (д) сравнение на моделните валежи [ $\text{mm}$ ] на 3-те пункта, период юни–декември 2017 г.

нето на остарели (неактуални) емисии. Акумулираното за периода количество валежи от EMEP-CTM е по-високо от наблюдаваното за изследвания период (Фиг. 8d). Това предполага, че по-доброто съответствие на резултатите от BgCWFS с наблюдаваните мокри отлагания може да бъде свързано с по-добро разпределение на основните национални източници на емисии. Значителното подценяване на S-WD в станции София и Черни връх от EMEP-CTM най-вероятно се дължи на подценяване на емисиите от големите точкови източници в западната част на страната, както е показано на Фиг. 1.

### 3.3.2 Сравнение за сухи отлагания

Сравнението между моделни и наблюдавани сухи отлагания в София и Ахтопол през 2017 г. е разгледано за два периода: от юни до септември (предимно летен период); и от октомври до декември (есенно-зимен период). Освен в климатично отношение двата периода се различават и по емисиите. През есенно зимния период

## ДЕПОЗИЦИИ НА СЕРНИ И АЗОТНИ СЪЕДИНЕНИЯ В БЪЛГАРИЯ



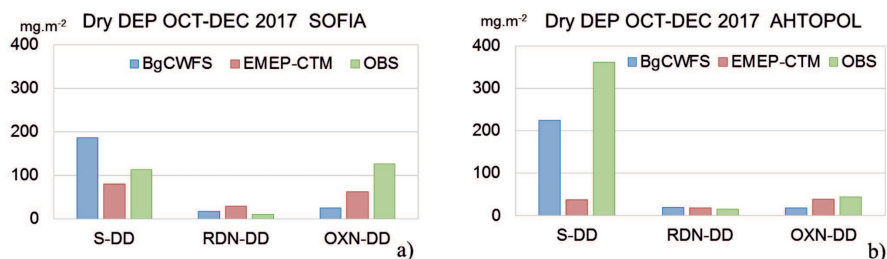
Фигура 9. Сравнение на сухи отлагания [ $\text{mg}/\text{m}^2$ ] от BgCWFS, EMEP-CTM и наблюдения за: (a) София; и (b) Ахтопол; период юни–септември 2017 г.

започва отоплителният сезон, който се свързва с по-големи емисии на серен диоксид.

Фигура 9 показва сравнение на моделни и наблюдавани сухи отлагания за периода от юни до септември 2017 г. BgCWFS значително надценява S-DD в София (с коефициент близо 3) и слабо подценява S-DD в Ахтопол с около 13%. EMEP-CTM дава много малко отклонение от наблюдаваните серни депозиции в София, но значително подценява S-DD в Ахтопол (с коефициент повече от 6). И двата модела подценяват S-DD и N-DD в Ахтопол. Това може да е свързано с местни източници на емисии, които не са отчетени в моделите за летния период, например интензивният пътен трафик през летния сезон, както и корабният транспорт. Друга възможна причина най-вероятно е свързана с разделителната способност на моделите, която не дава възможност за правилно описание на локалните циркулации в тази сложна крайбрежна зона. Ветровият режим и турбулентното смесване имат ключово значение за сухите отлагания.

Фигура 10 показва сравнение на моделни и наблюдавани сухи отлагания за периода от октомври до декември 2017 г. Тази част от годината се характеризира с по-чести преминавания на атмосферни смущения от северозапад и югозапад, които достигат и до крайбрежния район. И двата модела подценяват сухите депозиции на серни съединения в Ахтопол и депозициите на азотни съединения от оксидиран тип в София.

Наблюдаваните S-DD на крайбрежния пункт Ахтопол са високи, отколкото в София за целия период от юни до декември 2017 г. Една от причините за това е разликата в количеството на



Фигура 10. Сравнение на сухи отлагания [ $\text{mg}/\text{m}^2$ ] от BgCWFS, EMEP-CTM и наблюдения за: (a) София; и (b) Ахтопол; период октомври–декември 2017 г.

2017 г. Една от причините за това е разликата в количеството на акумулираните валежи, като стойностите в Ахтопол са по-малки с повече от 20% спрямо стойностите в София. Броят на дните с валежи в Ахтопол също е значително по-малък (16), отколкото в София (25), което предполага, че отстраняването на замърсителите в София е основно чрез мокри отлагания. По-високите сухи отлагания на серни съединения в Ахтопол за лятото могат да бъдат свързани и с влияние от „Лукойл Нефтохим“ Бургас, най-голямата рафинерия на Балканите, разположена на около 60 km северно от станцията. Концентрацията на  $\text{SO}_2$ , наблюдавана в Бургас на фоновата градска станция BG0056 „Меден рудник“ (недалеч от „Лукойл Нефтохим“), е със средна стойност  $8.90 \mu\text{g}/\text{m}^3$  за целия период. В същото време средната концентрация на  $\text{SO}_2$  в София, наблюдавана на фоновата градска станция BG0079 „Младост“ в близост до мястото за вземане на проби, е значително по-малка ( $3.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Преобладаващият синоптичен пренос по българското Черноморие може да е допринесъл за по-високи сухи отлагания в Ахтопол. През лятото преобладаващите регионални ветрове по южното българско Черноморие са от север-североизток, т.нар. мелтем [59]. Тези доста интензивни ветрове допринасят за по-висока турбулентност и засилват сухото отлагане на замърсители. През зимно-есенния период по-високите S-DD в Ахтопол спрямо тези в София най-вероятно са свързани с изгаряне на дърва за битово отопление. Приносът на сулфати от морски аерозол към сухата депозиция на серни съединения, наблюдавани в Ахтопол, е оценена на 18% за целия период от юни до декември 2017 г.

#### 4 Обсъждане

Резултатите от две системи за моделиране на замърсяването на атмосферния въздух (BgCWFS, базирана на WRF-CMAQ и EMEP-MSC-W rv4.33) са анализирани по отношение отлаганията на серни и азотни съединения за територията на България през 2017 г. Двете системи имат сходна разделителна способност на мрежите си (около 10 km), но използват различни входни данни и различни схеми за параметризация на физическите процеси.

Отбелязани са значителни разлики при използваните емисии: в BgCWFS емисиите са за 2015 г. на национално ниво и за 2011 г. за европейския домейн, докато EMEP-CTM използва актуални емисии за годините 2016 и 2017 г. Анализът на емисиите на  $SO_x$ , използвани от двата модела и тяхното сравнение с данните от Европейския регистър за изпускането и преноса на замърсители за 2017 г., показва недостатъци в EMEP-CTM, свързани с местоположението и интензитета на основните точкови източници в България. Например годишните емисии от ТЕЦ „Марица-Изток“ в Южна България са много малки спрямо официално докладваните данни. Този енергиен комплекс остава един от най-големите замърсители на  $SO_x$  на Балканите въпреки мерките за намаляване на емисиите през последните години и е важно да бъде точно представен в мрежите на моделите. EMEP-CTM се подлага на годишна валидация въз основа на наблюдения в пунктовете за мониторинг на EMEP-мрежата за химия на валежите. Такива пунктове не са налични в България. Това може да е допринесло за неоткрити проблеми с разпределението на емисиите в страната. Разликите във входящите емисии водят и до разлики при изчислените отлагания както по големина, така и по отношение на пространственото разпределение. Използваните неактуални емисии за предходни години в BgCWFS се отразиха като по-високи стойности на отлаганията, особено за серните съединения. Годишното общо (сухо плюс мокро) отлагане на серни съединения, оценено от BgCWFS като средна за страната стойност, е по-голямо с коефициент 3.5 от това на EMEP-CTM. Друга значима разлика е отбелязана при общото отлагане на оксидирани азотни съединения – средната стойност за България от BgCWFS е по-малка с 28% от тази на EMEP-CTM. Само за мокри отлагания на редуцирани азотни съединения и двата мо-

дела предоставят сходни средни за страната стойности. Картите с пространствените разпределения разкриха значителни несъответствия при отчитането на най-големите източници на замърсяване в национален мащаб в ЕМЕР-СТМ (напр. комплекс ТЕЦ „Марица Изток“).

Въпреки разликите в резултатите от двете системи сравнението на моделните резултати разкри някои общи характеристики за отлаганията на атмосферни замърсители в България. Първо, отлагането на серни съединения в България през 2017 г. е по-голямо от отлагането на азотните (в редуцирана или оксидирана форма). Второ, най-югоизточната част на страната е обект както на повишени S-WD, така и на мокри и сухи отлагания на ОХН. Това може да е свързано с ефектите от трансграничното замърсяване. Според доклада на ЕМЕР за България за 2017 г. трансграничният принос за отлагането на серни оксиди и на оксидирани азотни съединения е около 80% за югоизточната част на България [26]. Тъй като в този регион има множество защитени природни територии, са необходими допълнителни проучвания за изследване на променливостта на отлаганията и възможните причини, като се вземат предвид ефектите както от национални източници, така и от трансграничния транспорт на замърсители.

За преобладаващи отлагания на серни съединения (мокри и сухи) на Балканите се съобщава и в други научни изследвания. В [24] въз основа на моделни симулации за периода 2000–2007 г. многогодишните осреднени отлагания на S през зимата са с повече от 40% по-големи от отлаганията на S през лятото. В наше проучване на резултати от BgCWFS за разширен период 2016–2017 г. [25, 31] се показва, че общите отлагания на S през зимата са около 33% по-големи, отколкото през лятото. Това сезонно поведение е свързано с интензивността на източниците на емисии в региона, когато работят множество ТЕЦ на въглища. При сравнителен анализ на 14 различни СТМ за 2010 г. [15]. Балканите са идентифицирани като „горещ район“ за отлагания на серни съединения. В Европа има тенденция за намаляване на отлаганията на серни съединения, както показват анализите за периода 1990–2010 г. [14]. Тази тенденция е следствие от стратегиите за намаляване на емисиите в Европа. Емисиите на  $SO_x$  в Европа намаляват с повече от 80% през 2000–2019 г., но наблюденията през този период показват средно

намаление от 60% за мокрото S отлагане и наличие на все още много горещи точки в Югоизточна Европа [5]. Пространственото разпределение на отлаганията в България за периода 2008–2014 г., разгледано в [60], показва някои прилики с коментираните тук резултати. В [60] са приложени същите СТМ като в тази работа, но с използване на различни входни данни и настройки на моделните параметри. Подобно на нашите резултати най-големите разлики между моделите в [60] са за отлагането на серни съединения както като величина, така и като пространствено разпределение, което показва важността на  $SO_x$  емисиите, използвани в моделите.

Сравнението на моделирани с наблюдавани отлагания бе направено за София, Черни връх и Ахтопол в периода от юни до декември 2017 г., като мокрите отлагания са коментирани и за трите станции за целия период, а сухите отлагания са дискутирани за София и Ахтопол поотделно за летните и зимно-есенните месеци. По отношение на мокрите отлагания наблюденията показват преобладаващи отлагания на серни съединения спрямо тези на редуцирани или окисирани азотни съединения. Това е възпроизведено както BgCWFS, така и EMEP-CTM. Отклонението на моделите от наблюденията за S-WD насочва за по-добри резултати от BgCWFS (средно за трите станции отклонение от 20% по абсолютна стойност), отколкото от EMEP-CTM (подценява със средно за трите станции отклонение от 40%). Последният модел значително подценява S-WD в станциите София и Черни връх (с около 58%). Една възможна причина за този по-добър резултат на BgCWFS е правилното представяне на местоположението на националните източници на замърсяване в западната част на страната. Отклонението от наблюдаваните депозиции RDN-WD е по-малко за BgCWFS (средно за трите станции 16% като абсолютна стойност), отколкото за EMEP-CTM (средно за трите станции надценява с около 70%). Отклонението от наблюдаваните депозиции OXN-WD е много различно за двата модела – надценяване от BgCWFS средно за трите станции с около 23% и подценяване от EMEP-CTM със средно 57%. Като отчетем факта, че средните за страната OXN-WD стойности са по-малки от тези на EMEP-CTM, получените за станциите по-добри резултати от BgCWFS могат да се свържат с по-добри гридиранани емисии в районите около трите станции. По отношение на сухите отлагания и двата модела подценяват S-DD за Ахтопол,

средно с повече от 50%. Разлика между резултатите на моделите е с коефициент 2–3 за S-DD и OXN-DD, но е незначителна за RDN-DD. При изследване на сухи депозиции в Ахтопол за летните месеци от 2018 г. [61] също е показано, че ЕМЕП-СТМ подценява наблюдаваните S-DD с около 43%. Подценяването на S-DD в Ахтопол може да е свързано и с отчитането на сулфатите от морския аерозол в моделите. Химическият анализ на пробите от Ахтопол сочи, че делът на сулфатите от морския аерозол е около 22% за мокрите отлагания и около 18% за сухите отлагания в разглеждания период от юни до декември 2017 г. Това подсказва, че, за да се получи по-задълбочена представа за отлаганията в тази част на страната, най-вероятно са необходими допълнителни анализи с модели с по-висока разделителна способност, подходящи за симулиране на комплексните циркулации в крайбрежния район.

Редица сравнителни анализи на модели за атмосферни отлагания в Европа, проведени в рамките на общоевропейски инициативи, установяват голяма изменчивост между моделните резултати [14, 15]. Разликите между моделите не са изненадващи, тъй като те използват различни входни данни и параметризации на физическите процеси. Дори и един модел може да произведе различни резултати в различни свои версии. Разликите между отлаганията на VgCWFS и ЕМЕП-СТМ по отношение на наблюденията на три станции в България са в рамките на диапазона, докладван в [14, 15]. За S-WD отклонението е между -51% и +38% и е по-малко от докладвания диапазон в [14] (-70% до +82%). За RDN-WD отклонението е в диапазона от -17% до +119%, за сравнение този в [14] е (-58%, +21%). За OXN-WD отклонението е в диапазона от -67% до +32% и е в рамките на обхвата, докладван в [14] (-86%, +72%).

Събирането на атмосферни проби от трите станции в България (намиращи се в градски, планински и крайбрежни зони) не е постоянно; то се извършва по време на експериментални кампании. Независимо от кратките периоди на кампаниите химичният анализ на събраните проби и оценката на отлагането предоставят ценна основа за валидиране на резултатите от моделирането в тази част на Югоизточна Европа, за която има оскъдни данни за химията на валежите и за сухото отлагане на атмосферни замърсители.



## 5 Заключение

Представени са резултати за отлагания на серни и азотни съединения в България, оценени от два модела: BgCWFS (оперативната система за прогноза на химическото време в България) и EMEP-MSC-W rv3.33 (моделът е използван за годишно докладване на трансграничния пренос на прахови частици, фото-оксиданти, подкиселяващи и еутрофизиращи вещества в Европа). Хоризонталната разделителна способност на двата модела е сходна (около 10 km), но входните данни за емисиите, метеорологичните пресмятания и схемите за параметризиране на физическите процеси са различни. В резултат на това пространственото разпределение на серни и азотни съединения (оксидирани или оксидирани) предоставя различна картина. Въпреки това са отбелязани някои общи характеристики: и двете системи оценяват, че отлаганията на серни съединения са преобладаващи, с горещи точки, съответстващи на големи източници на емисии (ТЕЦ на въглища или промишлени съоръжения). И двата модела показват и по-високи отлагания на серни и оксидирани азотни съединения в най-югоизточната част на страната – регион без значителни източници на замърсители и с множество защитени територии. Различието между моделираните отлагания е в съгласие с констатациите от други проучвания за Балканите и от добре познатите инициативи за сравнителен анализ на моделни резултати в Европа. Сравнението на моделните с наблюдаваните отлагания в три станции в страната посочи някои недостатъци на моделите. За региона на Балканите, където липсват рутинни измервания на химията на валежите или сухото отлагане, обсъжданите тук данни, макар и ограничени във времето и пространството, предоставят възможност за тестване на качествата на моделите и по този начин допринасят за подобряване на тяхното приложение.

## Литература

- [1] Vet R., Artz R.S., Carou S., Shawa M., Ro Ch-U., Aas W., Baker A., Bowersox V.C., Dentener F., Galy-Lacaux C., Hou A., Pienaar J.J., Gillett R., Forti M.C., Gromov S., Hara H., Khodzher T., Mahowald N.M., Nickovic S., Rao P.S.P., Reid N.W. (2014) A global assessment of precipitation chemistry and deposition of sulphur, nitrogen, sea salt, base cations, organic acids, acidity and pH, and phosphorus. *Atmos. Environ.* 93: 3-100.
- [2] Torseth K., Aas W., Breivik K., Fjaeraa A.M., Fiebig M., Hjellbrekke A.G., Lund Myhre C., Solberg S., Yttri, K.E. (2012) Introduction to the European monitoring and evaluation programme (EMEP) and observed atmospheric composition change during 1972-2009. *Atmos. Chem. Phys.* 12: 5447-5481.
- [3] Pascaud A., Sauvage S., Coddeville P., Nicolas M., Crois L., Mezdour A., Probst A. (2016) Contrasted spatial and long-term trends in precipitation chemistry and deposition fluxes at rural stations in France. *Atmos. Environ.* 146: 28-43.
- [4] Fagerli H., Aas W. (2008) Trends of nitrogen in air and precipitation: model results and observations at EMEP sites in Europe, 1980-2003. *Environ. Pollut.* 154: 448-461.
- [5] Fagerli H., Tsyro S., Simpson D., Nyíri A., Wind P., Gauss M., Benedictow A., Klein H., Valdebenito A., Mu Q., Wærsted E.G., Gliš J., Brenna H., Mortier A., Griesfeller J., Aas W., Hjellbrekke A., Solberg S., Tørseth K., Yttri K.E., Mareckova K., Matthews B., Schindlbacher S., Ullrich B., Wankmüller R., Scheuschner Th., Kuenen J.J.P. (2021) Transboundary Particulate Matter, Photo-Oxidants, Acidifying and Eutrophying Components. Status Report 1/2021, 2021. The Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norway.
- [6] NADP – The US National Atmospheric Deposition Program. Available online: <https://nadp.slh.wisc.edu/networks/national-trends-network/> (accessed 20 January 2022).
- [7] EANET – Acid Deposition Monitoring Network in East Asia. Available online: <https://www.eanet.asia> (accessed on 20 January 2022).
- [8] Schwede D.B., Lear G.G. (2014) A novel hybrid approach for estimating total deposition in the United States. *Atmos. Environ.* 92: 207-220.
- [9] Qu L., Xiao H., Zheng N., Zhang Z., Xu Y. (2017) Comparison of four methods for spatial interpolation of estimated atmospheric nitrogen deposition in South China. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24: 2578-2588.
- [10] Schwede D.B., Simpson D., Tan J.S., Dentener F., Du E., de Vries W. (2018) Spatial variation of modelled total, dry and wet nitrogen deposition to forests at global scale. *Environ. Pollut.* 243, Part B: 1287-1301.

- [11] Kanakidou M., Myriokefalitakis S., Daskalakis N., Fanourgakis G., Nenes A., Baker A.R., Tsigaridis K., Mihalopoulos N. (2016) Past, Present, and Future Atmospheric Nitrogen Deposition. *J. Atmos. Sci.* 73: 2039-2047.
- [12] Im U., Christodoulaki S., Violaki K., Zampas P., Kocak M., Daskalakis N., Mihalopoulos N., Kanakidou M. (2013) Atmospheric deposition of nitrogen and sulfur over southern Europe with focus on the Mediterranean and the Black Sea. *Atmos. Environ.* 81: 660-670.
- [13] Dentener F.J., Drevet J., Lamarque J.F., Bey I., Eickhout B., Fiore A.M., Hauglustaine D., Horowitz L.W., Krol M., Kulshrestha U.C., Lawrance M., Galy-Lacaux C., Rast S., Shindell D., Stevenson D., Van Noije T., Atherton C., Bell N., Bergman D., Butler T., Cofala J., Collins B., Doherty R., Ellingsen K., Galloway J., Gauss M., Montarano V., Muller F.J., Pitari G., Rodriguez J., Sanderson M., Solomon F., Strahan S., Schultz M., Sudo K., Szopa S., Wild O. (2006) Nitrogen and sulfur deposition on regional and global scales: a multimodel evaluation. *Glob. Biogeochem. Cy.* 20: GB4003.
- [14] Theobald M.R., Vivanco M.G., Aas W., Andersson C., Ciarelli G., Couvidat F., Cuvelier K., Manders A., Mircea M., Pay M.-T., Tsyro S., Adani M., Bergström, R., Bessagnet B., Briganti G., Cappelletti A., D'Isidoro M., Fagerli H., Mar K., Otero N., Raffort V., Roustan Y., Schaap M., Wind P., Colette A. (2019) An evaluation of European nitrogen and sulfur wet deposition and their trends estimated by six chemistry transport models for the period 1990–2010. *Atmos. Chem. Phys.* 19: 379-405.
- [15] Vivanco M.G., Theobald M.R., García-Gómez H., Garrido J.L., Prank M., Aas W., Adani M., Alyuz U., Andersson C., Bellasio R., Bessagnet B., Bianconi R., Bieser J., Brandt J., Briganti G., Cappelletti A., Curci G., Christensen J.H., Colette A., Couvidat F., Cuvelier C., D'Isidoro M., Flemming J., Fraser A., Geels C., Hansen K.M., Hogrefe C., Im U., Jorba O., Kitwiroon N., Manders A., Mircea M., Otero N., Pay M.-T., Pozzoli L., Solazzo E., Tsyro S., Unal A., Wind P., Galmarini S. (2018) Modeled deposition of nitrogen and sulfur in Europe estimated by 14 air quality model systems: evaluation, effects of changes in emissions and implications for habitat protection. *Atmos. Chem. Phys.* 18: 10199-10218.
- [16] World Meteorological Organization (2017) Global Atmosphere Watch Workshop on Measurement-Model Fusion for Global Total Atmospheric Deposition. Geneva, Switzerland, GAW Report No. 234.
- [17] Zhang Y., Foley K.M., Schwede D.B., Bash J.O., Pinto J.P., Dennis R.L. (2019) A Measurement-Model Fusion Approach for Improved Wet Deposition Maps and Trends. *J. Geophys. Res. Atmos.* 124: 4237-4251.
- [18] Andersson C., Alpfjord W.H., Engardt M. (2018) Long-term sulfur and nitrogen deposition in Sweden: 1983-2013 reanalysis. *SMHI Meteorology* 163: 102.

- [19] World Meteorological Organization (2019) Global Atmosphere Watch Expert Meeting on Measurement-Model Fusion for Global Total Atmospheric Deposition. Geneva, Switzerland, GAW Report No. 250.
- [20] Vivanco M.G., Bessagnet B., Cuvelier C., Theobald M.R., Tsyro S., Pirovano G., Aulinger A., Bieser J., Calori G., Ciarelli G. (2017) Joint analysis of deposition fluxes and atmospheric concentrations of inorganic nitrogen and sulphur compounds predicted by six chemistry transport models in the frame of the EURODELTAIII project. *Atmos. Environ.* 151: 152-175.
- [21] Galmarini S., Makar P., Clifton O.E., Hogrefe Ch., Bash J.O., Bellasio R., Bianconi R., Bieser J., Butler T., Ducker J., Flemming J., Hodzic A., Holmes Ch.D., Kioutsioukis I., Kranenburg R., Lupascu A., Perez-Camanyo J.L., Pleim J., Ryu Y.-H., San Jose R., Schwede D., Silva S., Wolke R. (2021) Technical note: AQMEII4 Activity 1: evaluation of wet and dry deposition schemes as an integral part of regional-scale air quality models. *Atmos. Chem. Phys.* 21: 15663-15697.
- [22] UNEP Convention on Biological Diversity, Country profile, Bulgaria. Available online: <https://www.cbd.int/countries/profile/?country=bg#facts> (accessed on 21 January 2022).
- [23] Digital Observatory of Protected Areas, EC-JRC protected area explorer. Available online: <https://dopa.jrc.ec.europa.eu/dopa/> (accessed on 21 January 2022).
- [24] Gadzhev G., Ivanov V. (2021) Modelling of the Seasonal Sulphur and Nitrogen Depositions over the Balkan Peninsula by CMAQ and EMEP-MSW. In: Dobrinkova N., Gadzhev G. eds. *Studies in Systems, Decision and Control, Environmental Protection and Disaster Risks. EnviroRISK 2020, Springer, Cham, Volume 361*, pp. 171-183.
- [25] Syrakov D., Prodanova M., Georgieva E., Hristova E. (2019) Applying WRF-CMAQ models for assessment of sulphur and nitrogen deposition in Bulgaria for years 2016 and 2017. *Int. J. Environ. Pollut.* 66: 162-186.
- [26] Klein H., Gauss M., Tsyro S. Nyíri Á., Fagerli H. (2021) Transboundary air pollution by sulphur, nitrogen, ozone and particulate matter in 2019, Country Report Bulgaria, MSC-W Data Note 1/2021. Available online at: [https://emep.int/mscw/mscw\\_publications.html](https://emep.int/mscw/mscw_publications.html) (accessed on 21 January 2022).
- [27] Iordanova L. (2010) Local and advective characteristics of the precipitations' chemical composition in Sofia, Bulgaria. *C. R. Acad. Bulg. Sci.* 63: 295-302.
- [28] Hristova, E. (2017) Chemical composition of precipitation in urban area. *Bul. J. Meteo Hydro.* 22: 41-49. Available online: <http://meteorology.meteo.bg/global-change/content-en-22-1-2.html> (accessed on 21 January 2022).

- [29] Georgieva E., Hristova E., Syrakov D., Prodanova M., Batchvarova E. (2018) Preliminary evaluation of CMAQ modelled wet deposition of sulphur and nitrogen over Bulgaria. *Int. J. Environ. Pollut.* 64: 161-177.
- [30] Oruc I., Georgieva E., Hristova E., Velchev K., Demir G., Akkoyunlu B.O. (2021) Wet Deposition in the Cross-Border Region Between Turkey and Bulgaria: Chemical Analysis in View of Cyclone Paths. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 106: 812-818.
- [31] Syrakov D., Georgieva E., Prodanova M., Hristova E., Gospodinov I., Slavov K., Veleva B. (2019) Application of WRF-CMAQ Model System for Analysis of Sulfur and Nitrogen Deposition over Bulgaria. In: Nikolov G., Kolkovska N., Georgiev K. (eds.) *Numerical Methods and Applications. NMA 2018. Lecture Notes in Computer Science*, Springer, Cham. Vol. 11189, pp. 474-482.
- [32] Simpson D., Benedictow A., Berge H., Bergström R., Emberson L.D., Fagerli H., Flechard C.R., Hayman G.D., Gauss M., Jonson J.E., Jenkin M.E., Nyíri A., Richter C., Semeena V.S., Tsyro S., Tuovinen J.-P., Valdebenito A., Wind P. (2012) The EMEP MSC-W chemical transport model– technical description. *Atmos. Chem. Phys.* 12: 7825-7865.
- [33] EMEP publications from MSC-W. The Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norway. Available online: [https://www.emep.int/mscw/mscw\\_publications.html](https://www.emep.int/mscw/mscw_publications.html) (accessed on 21 January 2022).
- [34] EMEP MSC-W modelled air concentrations and depositions, Available online: [https://emep.int/mscw/mscw\\_moddata.html](https://emep.int/mscw/mscw_moddata.html) (accessed on 21 January 2022).
- [35] Skamarock W.C., Klemp J.B. (2008) A time-split non-hydrostatic atmospheric model. *J. Comput. Phys.* 227: 3465-3485.
- [36] Byun D., Schere K.L. (2006) Review of the Governing Equations, Computational Algorithms and Other Components of the Models-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) Modeling System. *Appl. Mech. Rev.* 59: 51-77.
- [37] Syrakov D., Prodanova M., Etropolska I., Slavov K., Ganev K., Miloshev N., Ljubenov T. (2014) A multi-domain operational chemical weather forecast system. In: Lirkov, I., Margenov S., Waśniewski J. (eds.) *Large Scale Scientific Computing*. Springer, LNCS 8353, 413-420.
- [38] BgCWFS (Bulgarian Chemical Weather Forecast System) <http://info.meteo.bg/cw2.1/>, <http://info.meteo.bg/cw2.2/> (accessed on 21 January 2022).
- [39] Сираков Д., Проданова М., Славов К. (2022) Числено моделиране на отлаганията на атмосферните замърсители. В: Георгиева Е., Христова Е. (ред.) *Атмосферна депозиция в България*. Херон прес, София, с. 65-94.

- [40] Kuenen J.J.P., Visschedijk A.J.H, Jozwicka M., Denier van der Gon H.A.C. (2014) TNO-MACC II emission inventory, a multi-year (2003–2009) consistent high resolution European emission inventory for air quality modelling. *Atmos. Chem. Phys.* 14: 10963-10976.
- [41] Hong S-Y., Noh Y., Dudhia J. (2006) A new vertical diffusion package with an explicit treatment of entrainment processes. *Mon. Weather Rev.* 134: 2318-2341.
- [42] Hong S-Y., Lim J-O.J. (2006) The WRF single-moment 6-class microphysics scheme (WSM6). *J. Korean Meteor. Soc.* 42: 129-151.
- [43] Kain J.S. (2004) The Kain-Fritsch convective parameterization: an update. *J. Appl. Meteor.* 43: 170-181.
- [44] Chen F., Dudhia J. (2011) Coupling an advanced land-surface/ hydrology model with the Penn State/ NCAR MM5 modeling system. Part I: model description and implementation. *Mon. Weather Rev.* 129 569-585.
- [45] Pleim J., Xiu A., Finkelstein P.L., Otte T.L. (2001) A coupled land-surface and dry deposition model and comparison to field measurements of surface heat, moisture, and ozone fluxes. *Water, Air, & Soil Pollution Focus* 1: 243-252.
- [46] Foley K.M., Roselle S.J., Appel K.W., Bhave P.V., Pleim J.E., Otte T.L., Mathur R., Sarwar G., Young O.J., Gilliam C.G., Kelly J.T., Gilland A.B., Bash J.O. (2010) Incremental testing of the Community Multiscale Air Quality (CMAQ) modeling system version 4.7. *Geosci. Model Dev.* 3: 205-226.
- [47] Appel K.W., Foley K.M., Bash J.O., Pinder R.W., Dennis R.L., Allen D.J., Pickering K. (2011) A multi-resolution assessment of the Community Multiscale Air Quality (CMAQ) model v4.7 wet deposition estimates for 2002–2006. *Geosci. Model Dev.* 4: 357-371.
- [48] Cressman G.P. (1959) An operational objective analysis system. *Mon. Weather Rev.* 87: 367-374.
- [49] Simpson D., Bergström R., Tsyro S., Wind P. (2019) Updates to the EMEP MSC-W model, 2018-2019. In: Transboundary particulate matter, photo oxidants, acidifying and eutrophying components. EMEP Status Report 1/2019. The Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norway.
- [50] Fagerli H., et al. (2019) Transboundary particulate matter, photo-oxidants, acidifying and eutrophying components: EMEP Status Report 1/2019. The Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norway.
- [51] EMEP/CEIP: EMEP Centre on Emission Inventories and Projections. Reported Emission Data, Available online: <https://www.ceip.at/webdab-emission-database/reported-emissiondata> (accessed 20 January 2022).
- [52] EPRTR: European Pollutant Release and Transfer Register. Available online: <https://prtr.eea.europa.eu/#/home> (accessed 20 January 2022).

- [53] Fioletov V., McLinden C.A., Krotkov N., Li C., Joiner J., Theys N., Carn S., Moran M.D. (2016) A global catalogue of large SO<sub>2</sub> sources and emissions derived from the Ozone Monitoring Instrument. *Atmos. Chem. Phys.* 16: 11497-11519.
- [54] Fioletov V., McLinden C., Krotkov N., Li C., Leonard P., Joiner J., Carn S. (2019) Multi-Satellite Air Quality Sulfur Dioxide (SO<sub>2</sub>) Database Long-Term L4 Global V1. In: Leonard P. (ed.) *Greenbelt, MD, USA, Goddard Earth Science Data and Information Services Center (GES DISC)* (accessed 20 January 2022).
- [55] Allan M.A. (ed.) (2004) Manual for the GAW precipitation chemistry programme. World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, GAW Report No. 160.
- [56] Христова Е., Георгиева Е., Велчев К. (2022) Експериментални методи и резултати по химическия състав на атмосферната депозиция в България. В: Георгиева Е., Христова Е. (ред.) *Атмосферна депозиция в България*. Херон прес, София, с. 33-64.
- [57] Кирова Хр., Георгиева Е., Христова Е. (2022) Атмосферни депозиции в Ахтопол. В: Георгиева Е., Христова Е. (ред.) *Атмосферна депозиция в България*. Херон прес, София, с. 129-158.
- [58] Gauss M., Tsyro S., Fagerli H., Hjellbrekke A.G., Aas W. (2019) Acidifying and eutrophying components, Supplementary material to EMEP Status Report 1/2019, 2019. The Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norway. Available online at: [https://www.emep.int/mscw/mscw\\_publications.html#2019](https://www.emep.int/mscw/mscw_publications.html#2019) (accessed 20 January 2022).
- [59] Tyrllis E., Lelieveld J. (2013) Climatology and dynamics of the summer Etesian winds over the Eastern Mediterranean. *J. Atmos. Sci.* 70: 3374-3396.
- [60] Ivanov V., Gadzhev G., Ganев K. (2021) Modelling of dry and wet deposition processes for the sulphur and nitrogen compounds over Bulgaria. In: *Proceedings of the International Conference on Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes, Tartu, Estonia, 14-18 June 2021*. Available online: [www.harmo.org](http://www.harmo.org) (accessed on 20 January 2022).
- [61] Georgieva, E., Kirova, H., Hristova, E. (2021) Atmospheric dry depositions in the southern Bulgarian Black sea coastal area during summer. In: *21th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2021 Proceedings*. Book 4, pp. 303-310. DOI: <https://doi.org/10.5593/sgem2021/4.1/s19.39>.

# Deposition of Sulphur and Nitrogen in Bulgaria – Comparison of Modelling Results and Observations

**Emilia Georgieva<sup>\*</sup>, Elena Hristova, Dimiter Syrakov,  
Maria Prodanova**

*National Institute of Meteorology and Hydrology (NIMH),  
66 Tsarigradsko shose Blvd., Sofia 1784, BULGARIA*

**Abstract:** In this part results from two chemical transport models for sulphur and nitrogen depositions in Bulgaria in 2017 are discussed. The models are the Bulgarian Chemical Weather Forecast System (BgCWFS) and the model of the Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe (EMEP-MSC-W). The model intercomparison is based on analysis of country averaged depositions of sulphur, reduced and oxidized nitrogen and maps for the annual wet and dry depositions. Both modelling systems indicate higher sulphur depositions than nitrogen depositions. In addition, both models indicate that the most southeastern part of the Bulgarian Black Sea coastal area is subject to elevated depositions of both sulphur and oxidized nitrogen. Model results are compared to observed depositions at Sofia, Cherni Vruh and Ahtopol. For all sites, sulphur depositions dominate over oxidized and reduced nitrogen depositions. This is correctly simulated by the two models. The normal mean bias for sulphur wet depositions suggests better performance of BgCWFS (average absolute value of 20%), while EMEP-MSC-W is characterized by an underestimation of about 40%. Both models underestimate the observed sulphur depositions in Ahtopol – for wet depositions on average by 22%, for dry depositions – by 59%.

**Key words:** chemical transport models, wet and dry deposition, model intercomparison, comparison to observations.

---

<sup>\*</sup>Corresponding author e-mail: [emilia.georgieva@meteo.bg](mailto:emilia.georgieva@meteo.bg)



# АТМОСФЕРНИ ДЕПОЗИЦИИ В АХТОПОЛ

Христина Кирова<sup>\*</sup>, Емилия Георгиева, Елена Христова

Национален институт по метеорология и хидрология,  
бул. Цариградско шосе 66, София 1784, България

**Резюме:** Основната цел на настоящата работа е да се обобщят резултатите за сухи и мокри отлагания в района на Ахтопол въз основа на данни от експериментални кампании и резултати от модели. Периодът на изследване обхваща 4 години – от 2014 до 2018 г. Анализът на данни от различните експериментални кампании показва, че валежите в Ахтопол са предимно с киселинен характер ( $\text{pH} < 5.6$ ), който се дължи на високото съдържание на сулфатни и нитратни йони ( $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$ ). Приносът на аниони към общата маса на елементите е по-голям от този на катионите. Отлаганията са силно повлияни и от морския аерозол чрез по-високите концентрации на хлорни и натриеви йони ( $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$ ). За периодите на кампаниите са коментирани и резултати от две системи, използващи съвременни химически транспортни модели. Това са българската система за прогноза на химичното време (БгСПХВ) и моделът ЕМЕП MSC-W, използван за ежегодни оценки за замърсяването на въздуха и депозициите в Европа в рамките на програмата ЕМЕП. Както измерванията, така и моделите указват повишени депозиции на серни и азотни съединения. Влиянието на далечния пренос върху киселинността и химическия състав на валежите в Ахтопол е илюстрирано за няколко типични синоптични ситуации.

**Ключови думи:** атмосферни депозиции, наблюдения, модели, киселинност на валежи.

## 1 Въведение

Атмосферната депозиция (отлагане) представлява утаяване на аерозоли и газове от атмосферата върху земната повърхност. При сухото отлагане (*dry deposition* DD) атмосферните замърсители се отлагат чрез гравитация, дифузионни процеси (т.е. брауново движение) или турбулентни движения. При мократа депозиция (*wet*

---

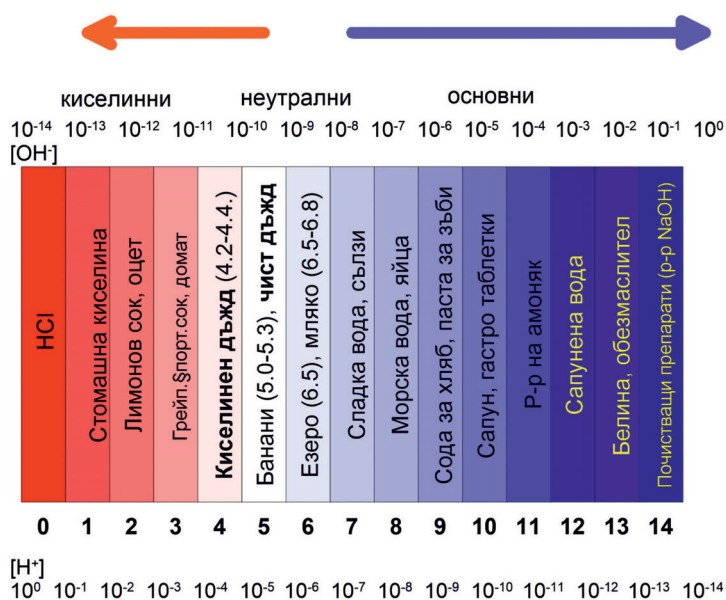
<sup>\*</sup>Corresponding author e-mail: [Hristina.Kirova@meteo.bg](mailto:Hristina.Kirova@meteo.bg)

*deposition* WD) частиците и газовете се измиват от валежа (дъжд, сняг, както и мъгла). Тези процеси на естествено почистване на атмосферата водят до подобряване на качеството на атмосферния въздух (КАВ) и са важен източник на макро- и микроелементи за горските екосистеми [1]. Негативното влияние на процесите е при внасяне на големи количества вещества, особено с азотни или фосфорни съставки, които предизвикват усилен растеж на водорасли, в резултат на което се нарушава равновесието на организмите във водната среда (еутрофикация на повърхностните води). Освен това значителното отлагане на киселяващи замърсители (серни и азотни съединения) може да доведе до окисляване както на почвите, така и на повърхностните води. Промяната в начина на живот (напр. намаляването на използването на изкопаеми горива), разработването на нови технологии, както и засиленият обществен интерес към екологичните проблеми водят през последните десетилетия до намаляване на емисиите, а оттам и до намаляване на атмосферните отлагания в голяма част от Европа [2, 3].

Интересът към негативните ефекти от отлагания на киселяващи вещества чрез валеж (т.нар. киселинен дъжд) рязко се увеличава след конференцията на ООН за околната среда на човека в Стокхолм през 70-те години на миналия век. Доклад на тема „Замърсяване на въздуха през национални граници: въздействието на сярата във въздуха и валежите върху околната среда“, фокусира вниманието върху антропогенното влияние за окисляване на екосистемите [4]. Важно е да се отбележи, че процесите в атмосферата не признават политически граници и съответно газовите прекурсори на киселяващи вещества могат да бъдат транспортирани на големи разстояния, поради което емитираните вещества в една държава могат да доведат до увреждане на екосистемите в друга. През 80-те години са правени оценки на приноса на емисии от различни държави към депозициите на дадена територия. Например в [5] моделните оценки показват, че приносът на емисиите на САЩ към депозициите в източна Канада е 90% от мокрите и 43% от сухите депозиции на азот, а за сярата, съответно 86% от мокрите и 24% от сухите. Подобни оценки ежегодно се правят за страните в Европа в рамките на съвместната програма за мониторинг и оценка на разпространяването на замърсителите във въздуха на далечни разстояния в Европа (EMEP) на база на модела EMEP-

MSC-W<sup>2</sup>. Например за района на Ахтопол през 2019 г. приносът на трансграничното замърсяване за общата депозиция (мокра и суха) на серни съединения е 80-90% [6].

Киселинно-алкалният състав на валежите в Националния институт по метеорология и хидрология (НИМХ) се определя по следната скала: киселинни (pH < 5), слабо киселинни (5 < pH < 5.6), неутрални (pH = 5.6), слабо алкални (pH > 5.6) и алкални (pH > 6). Фигура 1 показва pH скалата с някои примерни стойности на pH във водни басейни и на популярни вещества. pH може също да повлияе на разтворимостта и концентрациите на химикалите и тежките метали във водата. Голяма част от водните обитатели живеят при pH в диапазона 6.5–9, въпреки че някои могат да живеят във вода с нива на pH извън тези граници.



Фигура 1. pH скала.

Много високи или много ниски стойности на pH могат доведат до корозия на различни материали и по този начин да увеличат концентрациите на тежки метали. Дългосрочни последици във водните басейни могат да бъдат предизвикани и от малки проме-

<sup>2</sup><https://www.emep.int/mscw/>

ни в рН, водещи до повишаване на разтворимостта на фосфора и други хранителни вещества [7], което при наличие на достатъчно кислород във водата, от своя страна, води до бурно развитие на водните растения (еутрофикация), оттам до още по-голямо консумация на кислород и до намаляване на кислородното съдържание във водния басейн и до загиването на някои риби. Също така увеличението на повърхностните водорасли намалява и количеството светлина, която достига до дънните растения [8]. Интензивният растеж на водорасли и растения, характеризиращ еутрофикацията, е следствие на повишеното количество на един или повече от ограничаващите растежа фактори (необходими за фотосинтезата) – слънчева светлина, въглероден диоксид и хранителни вещества [9]. Този процес в естествени условия протича за векове – поради стареенето на езерата, натрупването и запълването им със седименти [10], докато човешката дейност рязко увеличава скоростта и степента на еутрофикацията чрез изхвърлянето на определени вещества (азот и фосфор) във водните екосистеми чрез точкови източници (тръби за отпадни води на пречиствателни станции, индустриални обекти и др.) [11] и дифузионни източници (оттичане на градските води, отток от селскостопанска дейност, атмосферни отлагания и др.).

Процесите на окисляване на почви и водни басейни са естествени процеси, протичащи в природата в геоложки мащаби (двустъпков процес: бавно намаляване на  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$  и заместването им от  $\text{H}^{+}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ , и  $\text{Mn}$  йони), но човешките дейности съществено са ги ускорили. Вкиселяващите вещества могат да са с естествен произход (от външни източници за дадена екосистема) – от вулканична дейност, емисии на диметил сулфид ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$ ) от океани и с малък принос емисии на сулфиди от сладководни влажни зони [12]. Големи концентрации на вкиселяващи вещества могат да се отделят при антропогенни дейности. При изгаряне на изкопаеми горива (за производство на енергия, от индустрията, от транспорта) се отделят серен диоксид и азотни оксиди, а от селскостопанските дейности основен източник е амонякът.

Киселинността на почвите се влияе от сложна съвкупност от физични, биологични и химични взаимодействия. Ще споменем схематично само циклите на азота (N) и сярата (S). Голяма част от растенията могат да поемат неорганичен N или като  $\text{NH}_4^+$ , или  $\text{NO}_3^-$ ,

или и от двете. В почви с рН, по-малко от 5–5.5, преобладаващата форма на неорганичен азот е  $\text{NH}_4^+$ , които йони могат да произлизат от трансформацията на органичен N, при което поема един  $\text{H}^+$  йон, за да се образува  $\text{NH}_4^+$  и, ако  $\text{NH}_4^+$  са усвоени от корените на растенията, еквивалентното количество  $\text{H}^+$  йони се отделят в почвите и следователно няма промяна в киселинността [4], но, ако в почвата непосредствено се вложи  $\text{NH}_4^+$  (от атмосферни депозиции, торове – напр. амониев нитрат, амониев сулфат), усвояването на  $\text{NH}_4^+$  от растенията със съпътстващо освобождаване на  $\text{H}^+$  ще има окисляващ ефект. В по-малко кисели почви повечето от азота е под формата на нитрат, получен при биологично окисление на  $\text{NH}_4^+$  от бактерии. Киселинността на почвата се повлиява и от процесите на трансформация и усвояване на сяра в тях. Процесът на окисление на органична сяра до сулфат е съпътстван с освобождаването на равно количество  $\text{H}^+$ , от друга страна, ако сулфатът е усвоен от корените на растенията, се освобождава същото количество  $\text{OH}^-$  и няма промяна в киселинността, но при атмосферна депозиция на сулфати върху почвите и последвалото им усвояване от растенията се наблюдава намаляване на киселинността на почвите. В повечето случаи цикълът на сярата има по-малък ефект от този на азота, но се наблюдава и обратното – например при отводняването на влажни зони (анаеробната преди това почва става аеробна), при излагане на сулфидни минерали на атмосферния кислород и др. Атмосферната депозиция се изследва обикновено като мокра, суха и обща. Относителният дял на мократа и сухата депозиция към общата е променлив. Например в широколистните гори в източната част на САЩ мокрите депозиции са няколко пъти по-големи от сухите [13]. Трябва да се отбележи, че мокрото отлагане има епизодичен характер, докато сухото отлагане е непрекъснат процес на почистване на атмосферата. Относителният принос на двата типа депозиции зависи не само от ефикасността на механизмите, но и от количеството на валежите в даден район. В [14] установяват, че в средиземноморската климатична зона сухата депозиция има по-голям принос спрямо мократа, изчислен на годишна база.

Представените тук резултати за мокра и суха депозиция се отнасят за конкретно място – района на Ахтопол. Районът се намира в природен парк Странджа, който е най-голямата защитена територия в България с площ от 116054.21 хектара с обособе-



Фигура 2. Защитени местности в Югоизточна България: Защитена зона по Директива 92/43/ЕЕС за опазване на природните местообитания и на дивата флора и фауна (със зелени точки) и Защитена зона по Директива 79/409/ЕЕС за опазване на дивите птици (с червени точки), източник МОСВ: <http://natura2000.moew.government.bg/Home/Map>.

ни 5 природни резервата, 14 защитени местности и архитектурни забележителности. Списък на защитените територии, които са илюстрирани на Фиг. 2, е наличен на страницата на Министерство на околната среда и водите (МОСВ), Информационна система на защитените зони от екологичната мрежа Натура 2000<sup>3</sup>. Горите в Странджа са основно дъбови и букови и покриват около 80% от парка<sup>4</sup>. Общият брой на растителните видове в Странджа представлява над 47% от видовете висши растения в страната като 3 са вида са застрашени в световен мащаб, 10 – в Европа, а 113 вида са записани в Червена книга на България. Над парка преминава пътят на прелета на птици от север на юг. Преброените птици са около 68% от орнитофауната на страната (пребивават целогодишно или сезонно).

Местоположението на Ахтопол в зона с богата флора и фауна допълнително засилва изискванията към опазване на чистота на въздуха, водите и почвите. В района на Ахтопол няма местни индустриални източници и разстоянието до най-близките таки-

<sup>3</sup><http://natura2000.moew.government.bg/>

<sup>4</sup><https://parks.bg/>

ва по въздух е: Бургас и Варна (съответно на 60 km и 120 km, на северозапад) и Истанбул (на 150 km на юг). Основни източници на атмосферни замърсители в тези градове са отоплението, индустрията и транспорта. Емисиите от отопление намаляват в последните години вследствие на газифициране на части от градовете, както и използването на въглища с по-малко количество на сярата. Друг източник на замърсяване в разглеждания район е корабният транспорт.

Отдалечеността на района от големи антропогенни източници на емисии и наличието на множество защитени природни обекти ни насърчиха за изучаване на атмосферната депозиция в тази най-южна част на българското Черноморско крайбрежие.

Оценка на атмосферните отлагания може да се направи на база на измервания, като по-обичайни са тези за мокри отлагания (напр. ЕМЕР мрежата за химия на валежите), докато измерванията за сухите отлагания имат по-спорадичен и кампаниен характер. Измерванията са свързани със значителни ресурси и не могат да опишат добре пространствено-временното изменение на отлаганията. Затова се използват и моделни системи, които свързват по сложен начин емисиите на замърсители, техния пренос, химическите им трансформации и депозициите им. Основните компоненти на тези системи са числен модел на атмосферната динамика, емисионен модул и химически транспортен модел (ХТМ). Резултатите от ХТМ дават информация за разпределението на концентрацията на различни замърсители, мокрите и сухите депозиции както по пространството, така и във времето [15], което е и тяхното голямо преимущество спрямо измерванията, особено когато мрежите за мониторинг на КАВ се състоят от малко на брой пунктове. Освен това ХТМ се използват и за оценка на депозициите при различни сценарии на емисиите [15]. Моделните резултати за полетата на различни замърсители и депозиции имат неопределеност, свързана с неточности при емисиите и други входни данни, параметризацията на различни физически и химически процеси, резолюцията на използваната изчислителна мрежа и др. Оценка на качествата на ХТМ се извършва основно на база на сравнение с данни от наблюдения (например [16]). Наскоро Световната метеорологична организация стартира инициатива и дейности по използване на комбиниран подход при създаване на карти за гло-

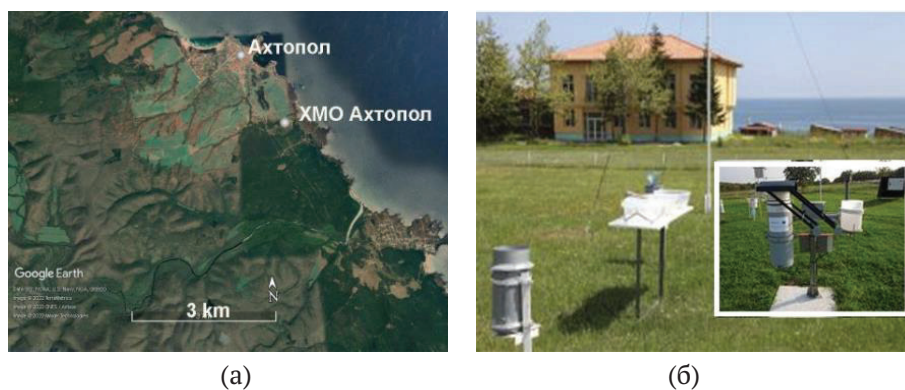
балната атмосферна депозиция. Този подход съчетава измервания и модели, за да се преодолеят ограниченията на отделните подходи и да се използват максимално положителните им страни<sup>5</sup>.

Целта на настоящата работа е да обобщи резултатите от експерименталните кампании, при които са събирани сухи и мокри депозиции в Ахтопол в периода от 2014 до 2018 г. Някои от тези експериментални резултати ще се коментират и в светлината на моделни резултати.

## 2 Експериментални кампании в Ахтопол и някои резултати от тях

Хидрометеорологичната обсерватория Ахтопол (42.084N, 27.9513E, ХМО Ахтопол) е най-южната черноморска синоптична станция от мрежата на НИМХ (Фиг. 3). Тя е разположена на около 400 m от брега на морето и е на надморска височина от 30 m. Ориентацията на бреговата линия в района на обсерваторията е от север-северозапад към юг-югоизток.

Пробите през всичките проведени експерименти (2014–2018 г.) за сухи и мокри депозиции са събирани с автоматичен уред WADOS (KroneisGmbH). Проведените кампании за събиране на депозиция (за периода 2014–2018 г.), тяхната продължителност и последвалият химически анализ на пробите са представени в Табл. 1.



Фигура 3. Район: (а) местоположение на станция Ахтопол; (б) изглед от ХМО Ахтопол и снимка на автоматичния уред WADOS

<sup>5</sup><https://public.wmo.int/en/resources/bulletin/measurement-model-fusion-global-total-atmospheric-deposition-wmo-initiative>



Таблица 1. Проведени експериментални кампании в метеорологична обсерватория Ахтопол (2014–2018 г.) и химически анализ на събраните проби

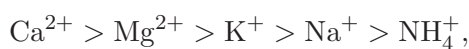
Анализирани елементи	Метод на определяне
<i>2014 (юни-декември) суха, мокра, обща депозиция</i>	
Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Nach LANGE фотометър
K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> и метали:	ISP
Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Zn, Cd, Cu, Pb	
pH	pH/EC/TDS meters, HI9811-5 Hanna
<i>2016 (11-15 октомври) суха, мокра, обща депозиция</i>	
Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ICS 1100, DIONEX
NH <sub>4</sub>	спектрофотометър S-20
Ca, Mg, K, Na, Fe, Si, Zn, Cu	ICPOES
pH	pH/EC/TDS meters, HI9811-5 Hanna
<i>2017 (23-30 август) суха, мокра депозиция</i>	
Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ICS 1100, DIONEX
NH <sub>4</sub>	спектрофотометър S-20
Ca, Mg, K, Na, Fe, Si, Zn, Cu	ICPOES
pH	pH/EC/TDS meters, HI9811-5 Hanna
<i>2017 (юни – декември) 2018 (януари-ноември) суха и мокра депозиции</i>	
Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ICS 1100, DIONEX
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	спектрофотометър S-20
Ca, Mg, K, Na, Fe, Si, Zn, Cu	ICPOES
pH	inoLab Multi 9310 Set IDS, WTW

През кампанията от 2014 г. събраните проби за мокра (WD), суха (DD) и обща депозиция са съответно 30, 24 и 30 на брой. Анализът установява, че 75.86% от WD пробите имат pH < 5.6, докато само 6.90% от WD пробите са със стойности между 6.0 и 7.0 [17]. Минималната стойност на pH е 4.0, максималната е 6.70, а средната – 5.16. Концентрациите на основните аниони в WD, осреднени за периода на кампанията имат следния ред:



със стойности съответно 12.88, 5.22 и 4.79 mg/l.

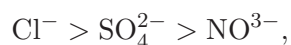
Концентрацията на катионите в WD, осреднени за периода на кампанията, са в следния ред:



съответно 3.60, 2.91, 0.93, 0.83 и 0.10 mg/l.

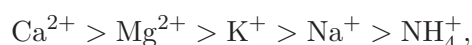
Разположението на станцията на морския бряг обяснява високото съдържание на хлориди във валежните проби. Киселинният характер на пробите е следствие на високите концентрации на  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$ .

В пробите за суха депозиция (DD) осреднените концентрации на основните анионите следват реда:



съответно 15.47, 7.10 и 5.23 mg/l.

Концентрациите на основните катиони в DD пробите са в реда:



съответно: 4.05, 3.31, 0.66, 0.51, 0.07 mg/l.

При пробите от обща депозиция (WD+DD) редът на осреднените стойности на концентрациите на анионите е като този при WD.

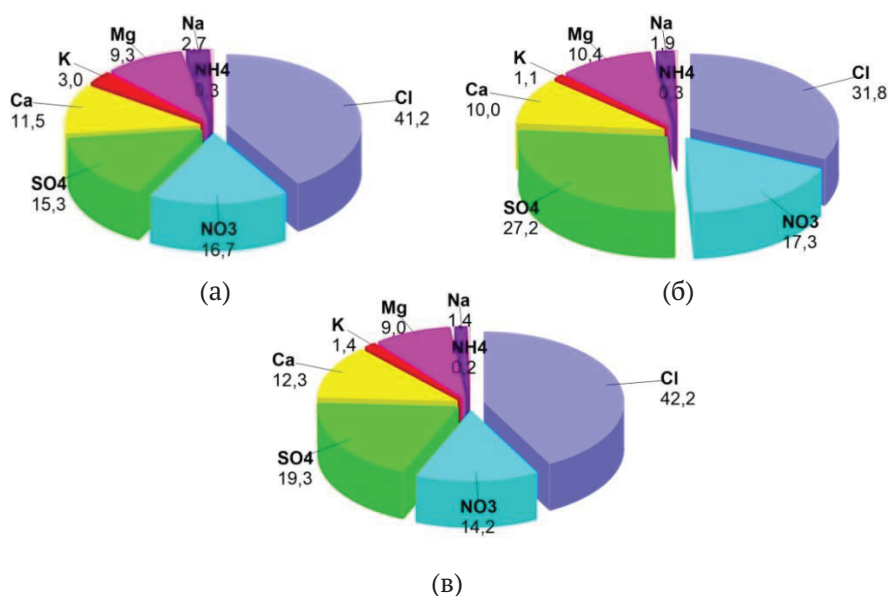
Осреднените концентрации на катионите в пробите от обща депозиция са в следния ред:



Фигура 4 показва процентното отношение на отделните елементи към общата маса, съответно за мокра, обща и суха депозиция в периода юни-декември 2014 г. Прави впечатление, че за всички видове депозиции преобладават хлорните йони (30–40%), особено за сухите депозиции. Те са свързани с влияние на морски аерозол в условия на локална циркулация (бриз) или при регионален североизточен вятър (мелтем). Други значими елементи в депозициите са сулфати, нитрати и магнезий.

Пробите са изследвани и за следните метали: Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Zn, Cd, Cu и Pb. Анализът установява, че преобладаващите метали в Ахтопол са желязо и цинк със средни концентрации съответно 32.61  $\mu\text{g/l}$  и 21.19  $\mu\text{g/l}$ . Наличието на Fe се свързва с частици на почвата, но също така желязо се отделя по време на изгарянето на изкопаеми горива като въглища. Нивата на Zn могат да се обяснят с корозия на откритите цинкови повърхности като пряка последица от замърсения въздух в района. Цинкът е естествен компонент във водните басейни. Средната концентрация на цинк в морската вода

## АТМОСФЕРНИ ДЕПОЗИЦИИ В АХТОПОЛ



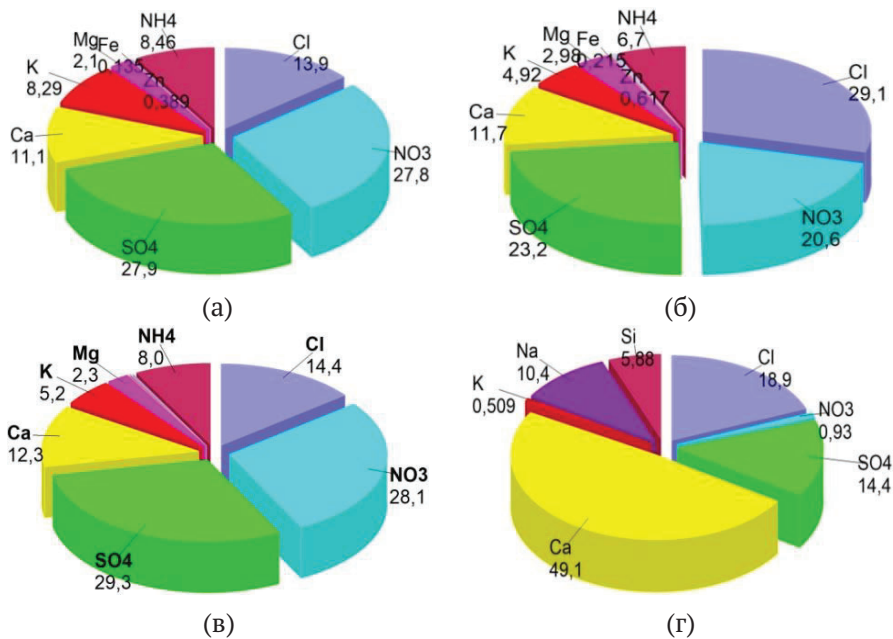
Фигура 4. Принос на отделните елементи към общата маса [%]: (а) мокра; (б) обща; и (в) суха депозиции за периода юни-декември 2014 г.

е 0.6–5 ppb. Реките обикновено съдържат между 5 и 10 ppb цинк. Световната здравна организация (СЗО) определя ограничение от 5 mg/l за съдържание на цинк във водите. Измерената концентрация на цинк в събраните български проби варира от 12.3 до 137  $\mu\text{g/l}$  (0.0123–0.137 mg/l).

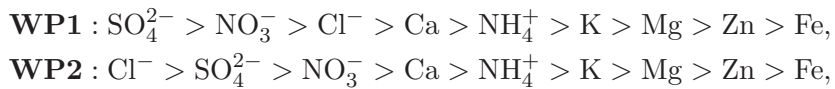
През есенната кампания на 2016 г. са идентифицирани два дни с валеж (WP1 – 11 октомври и WP2 -12 октомври) и един сух период (DP – 13-15 октомври) [18]. Валежите са свързани с динамично време – преминаване на циклон и свързани с него топъл и студен фронт, като за WP1 приземният вятър в станцията е от югозападната четвърт (откъм сушата), а за WP2 е променлив, като има и североизточна и източна компонента (откъм морето).

През DP вятърът е от югоизточната и североизточната четвърт с най-силни ветрове от север и север-североизток. Предвид разположението на бреговата ивица посоките на вятъра за DP са откъм морето. Събрани са проби от мокра, обща и суха депозиция.

Стойностите на концентрациите на отделните елементи във валежните проби следват реда (Фиг. 5):



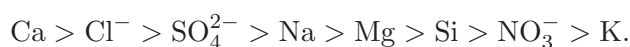
Фигура 5. Принос на отделните елементи към общата маса [%] за периода 11.10.–15.10.2016 г.: (а) проба от първия валежен период WP1; (б) проба от втория валежен период WP2; (в) обща; и (г) суха проба.



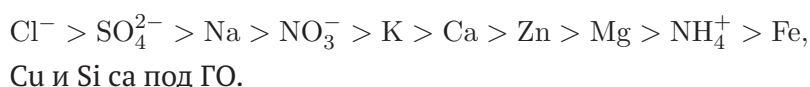
като Al, Na, Si са под границата на откриваемост (ГО) на уреда.

Елементният анализ показва разлика в химичния състав на депозициите при пренос от морето и при пренос от сушата. Във WP2 концентрацията на  $\text{Cl}^-$  (3.25 mg/l) е около 4 пъти по-голям спрямо първия период, указваща влияние от морето. Всички останали йони са с по-високи концентрации (от 40 до 170%) през втория валежен период като вкиселяващите  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$  са с концентрации съответно 2.6 mg/l и 2.3 mg/l. Йонът с най-висока концентрация от 3.3 mg/l е  $\text{Cl}^-$ . Подредбата на йоните в пробата от общо утаяване следва реда на елементите от WP1, като стойностите на концентрациите са по-ниски от WP2, но по-високи от WP1 (с изключение на K и Zn). В сухата проба се наблюдава влиянието на ресуспензията на прах/почва (51% принос на Ca и Si) и на морския аерозол (с принос

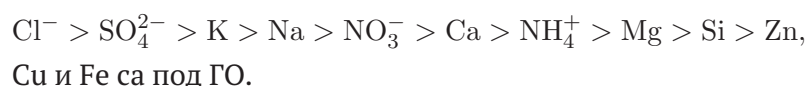
от 29% на  $\text{Cl}^-$  and Na). Елементите в сухата проба следват реда:



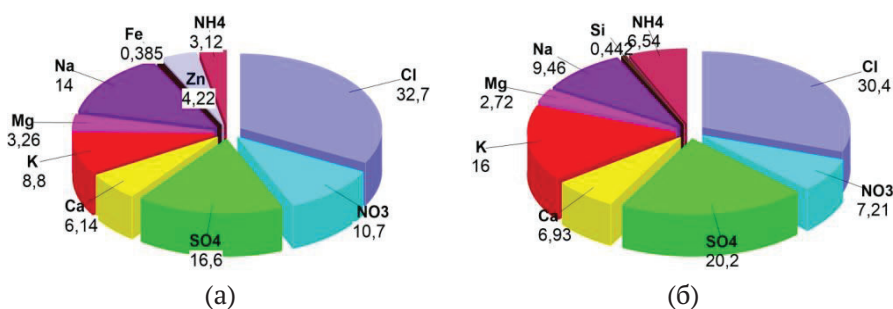
Лятната кампания с измервания (от 22.08. до 30.08.2017 г.) е повлияна от север-североизточен поток над Черно море. Има условия за възникване на бризова циркулация през всичките дни като през нощните часове потокът при земята е от запад и северо-запад [19]. За изследвания период е събрана една проба от мокро отлагане (23.08.2017) и една седмична проба за суха депозиция. Концентрациите на анализирани елементи във валежната проба следват реда (Фиг. 6):



Концентрациите на анализирани елементи в сухата проба следват реда:



И за двете проби с най-голям принос са хлорните йони (с концентрации съответно 1.7 mg/l в сухата и 2.38 mg/l във валежната), следвани от сулфатните йони. Анализирани елементи са с високо съдържание в пробата от мокра депозиция с изключение на калия и амониевия йон. Концентрациите на сулфатите са около



Фигура 6. Принос на отделните елементи към общата маса [%] в: (а) мократа и (б) сухата проба през периода 22–30.08.2017 г. Цинкът е с принос от 0.1% в сухата проба и е изобразен само с цвят.

1.2 mg/l, а на  $\text{NO}_3^-$  под 1 mg/L. Влиянието на морския аерозол ( $\text{Cl}^-$  и Na) е с относителен принос от 40% и е свързано с преобладаващата посока на вятъра за периода.

По-долу ще разгледаме периода юни–декември, 2017 г. Периодът е разделен на две части топъл (включващ месеците юни, юли, август и септември, ТП) и студен (месеците от октомври до декември, СП). Анализирани валежни проби от юни–декември 2017 г. са общо 21. Минималните (MIN), максималните (MAX) и средните (AVE) стойности на рН, както и месечната сума на валежите (Q) и броят на валежните проби (N) са представени в Табл. 2.

Таблица 2. Минимални, максимални и средномесечни стойности за рН, Q, N през 2017 г.

Периоди	MIN рН	MAX рН	AVE рН	Q [mm]	N
Топъл	4.90	6.75	5.96	146.70	12
Студен	4.40	7.30	5.42	92.70	9

Анализът на киселинно-алкалния състав на валежите показва, че осреднените концентрации за топлия период имат основен характер, а за студения – неутрален. Минималните стойности на рН и в двата периода са от киселинния обхват на скалата. Осредненото количество на валежа през летните месеци е с около 58% по-голямо, отколкото през последното тримесечие на годината. Месецът с най-голямо количество валеж и брой дни с валеж за топлия период е юни, а за студения – ноември.

Морският аерозол ( $\text{Cl}^-$  и Na) е с най-съществен принос към общата маса, съответно 62.9% и 48.4% в топлия и студения период.  $\text{Cl}^-$  е единственият йон, чиято осреднена концентрацията (7.5 mg/l) значително намалява в студения период (с около 30%) спрямо осреднената концентрация в ТП (Фиг. 7). Нарастването на сулфатите и сумарния N ( $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NH}_4^+$ ) през СП спрямо ТП са съответно 58% и 46%. Приносът на отделните елементи следва реда:

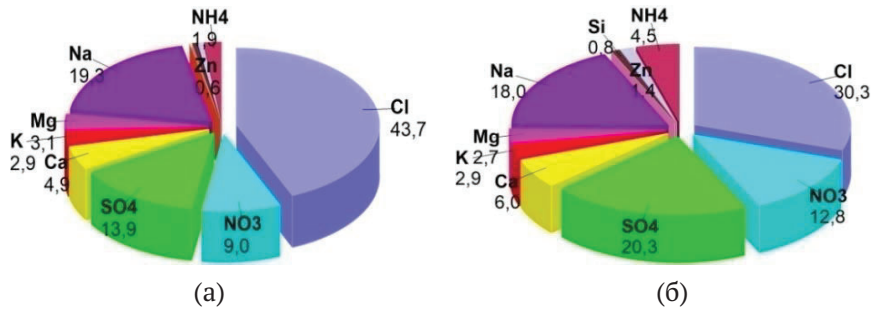
**топъл период :**



**студен период :**



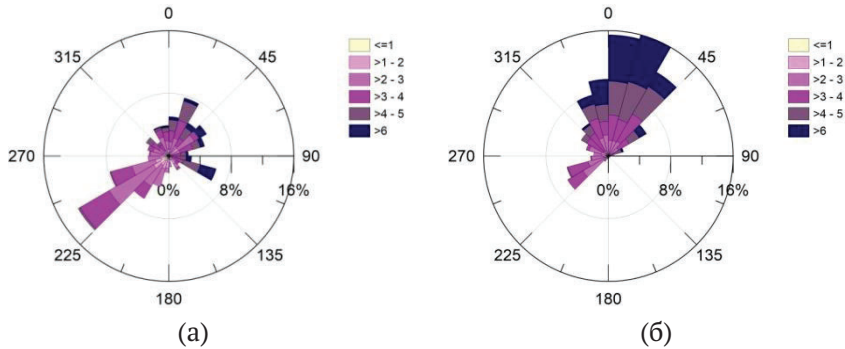
АТМОСФЕРНИ ДЕПОЗИЦИИ В АХТОПОЛ



Фигура 7. Принос на отделните елементи към общата маса [%]: (а) през топлия период на 2017 г. (юни–септември); и (б) през студения период на 2017 г. (октомври–декември). Елементи с принос под 0.5% са изобразени само с цвят (Zn – светло синьо, Fe – розово, Cu – оранжево).

От кампанията през 2018 г. ще коментираме някои резултати за два типично летни месеца – юли и август. Проби за мокра и суха депозиция са налични за юли, а за август – само суха.

Средномесечните температури в Ахтопол за юли и август 2018 г. са съответно 23.3°C и 25°C и са с около 1°C и 2.2°C по-високи спрямо месечната норма (изчислена за периода 1981–2010 г.). Преобладаващият вятър през юли е от югозапад и от тази посока са регистрирани по-високите скорости (Фиг. 8), докато през август ветровете с най-голяма честота са от североизточната четвърт. Средната скорост на вятъра през юли е 2.5 m/s с около 1 m/s под средномесечната норма и 3.8 m/s през август, с 0.4 m/s над нормата.



Фигура 8. Роза на вятъра в станция за станция Ахтопол 2018 г.: (а) юли; и (б) август.

Минималната (MIN), максималната (MAX) и средната (AVE) стойности на рН, както и месечната сума на валежите (Q) и броят на валежните проби (N) за юли са представени в Табл. 3. Количеството на валежа през август е 7 mm и е измерено в един ден. Данните показват, че пробите от мокра депозиция през юли са с киселинен характер.

Таблица 3. Минимални, максимални и средномесечни стойности за рН, Q, N за юли 2018 г.

MIN рН	MAX рН	AVE рН	Q [mm]	N
4.40	4.70	4.45	36.60	8

Подредбата по концентрациите на анализирани елементи е:

**за юли (мокра) :**

$\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Si} > \text{K}^+ > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Cu}$ ;

**за юли (суха) :**

$\text{Cl}^- > \text{Ca} = \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Mg} > \text{Na}$ ;

K, Cu, Fe, Si и Zn са под ГО;

**за август :**

$\text{Cl}^- > \text{Na} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{NH}_4^+ > \text{Zn}$ ;

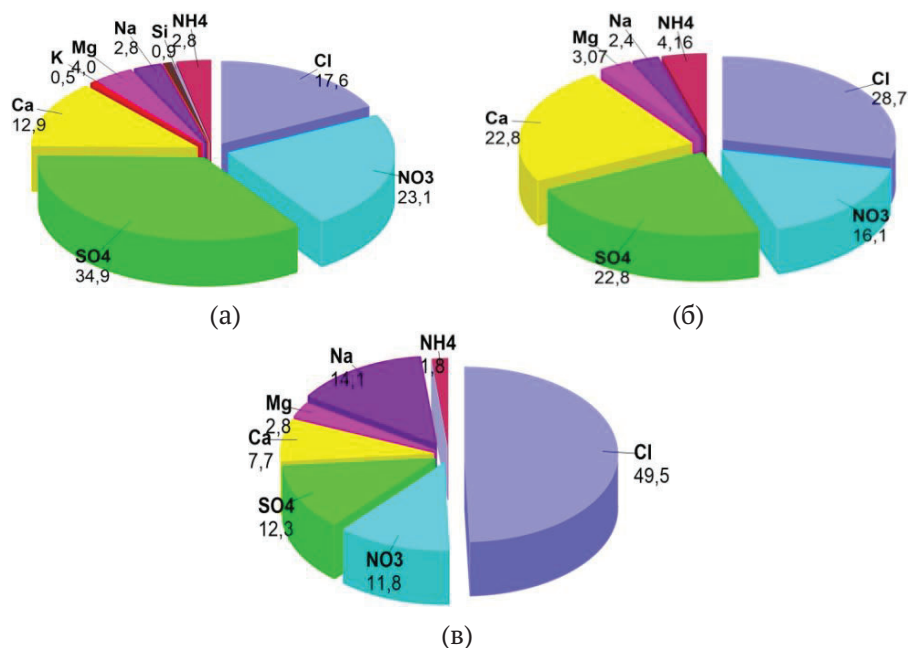
K, Cu, Fe и Si са под ГО.

Приносът на морския аерозол ( $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$ ) в сухите проби е над 30% за юли и над 50% през август (Фиг. 9). Приносът на сулфати в сухите проби през юли е два пъти по-висок спрямо август, а на нитрати с 5%. Влиянието на морски сулфат е 3% през юли и 30% през август. Тези стойности за август са в условия на добре развита бризова циркулация през по-голяма част от месеца.

Приносът на морския аерозол във валежните проби от юли е около 20% от общата маса. Средната концентрация на сулфатите е около 12.9 mg/l, от които само 2% са с морски произход. Приносът на вкисляващите сулфати и нитрати във валежната проба е по-голям от колкото в сухата за същия месец.



## АТМОСФЕРНИ ДЕПОЗИЦИИ В АХТОПОЛ



Фигура 9. Принос на отделните елементи към общата маса [%]: (а) валежна проба юли 2018; (б) суха проба за юли 2018 г; и (в) суха проба за август 2018 г. Елементите с принос под 0.1% са изобразени само с цвят (Zn – светло синьо, Fe – розово, Cu – оранжево).

### 3 Резултати от числени модели за атмосферна депозиция в Ахтопол

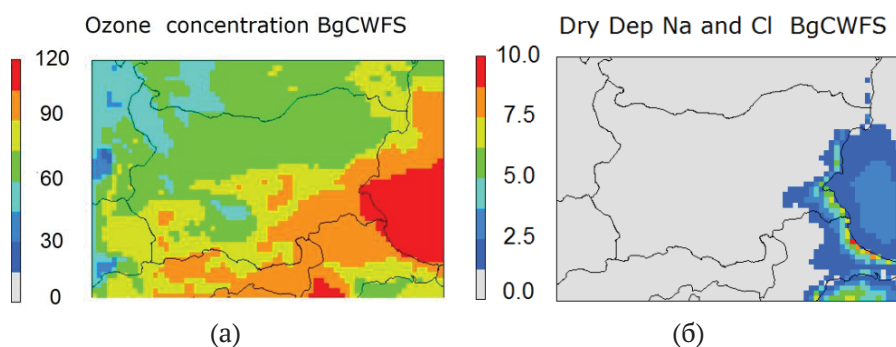
Резултатите, които ще разгледаме, са от две моделни системи, предоставящи ежегодни данни за депозициите на различни замърсители в България. Тези модели са БгСПХВ (Българската система за прогноза на химичното време) на НИМХ и моделът EMEP-MS-CW [20] на Европейска програма за продължителен мониторинг и оценка на замърсителите в атмосферния въздух EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme). Симулираните депозиции са за всеки час, като после са агрегирани за различни периоди (дневни, месечни, няколко-месечни, годишни). И двете моделни системи имат пространствена резолюция от около 9 km за територията на страната. БгСПХВ [21–23] е подробно описана в друга част на този сборник. Тук ще отбележим, че резултатите за мокри депозиции са с корекция за валеж [24]. EMEP – MS-CW (по-нататък

наричан ЕМЕР) е моделът, който се прилага за годишни оценки на влиянието далечния пренос върху концентрациите на замърсители и депозиции в Европа. Той е един от ключовите елементи, които се използват за оценки и изработване на политики/протоколи за намаляването на атмосферното замърсяване. Подробности за елементите на модела могат да се намерят в [20]. Тук ще отбележим само две особености, свързани с входните данни. ЕМЕР моделът използва за метеорологичната част IFS (Интегрираната система за прогнози, Integrated Forecast System) на Европейския център за средносрочни прогнози за времето, а емисиите са за годината на пресмятанята, като се базират на официално докладвани данни за страните от Европа.

Като пример ще покажем моделни резултати, съответстващи на някои от експерименталните кампании: а) БгСПХВ за кампанията от 2014 г.; б) БгСПХВ за кампанията юни–декември 2017 г.; и в) ЕМЕР моделът за кампании от 2018 г.

За кампанията от 2014 г. с БгСПХВ са създадени карти и са анализирани приземните концентрации на повече от 20 замърсителя на сухи и мокри депозиции на над 10 елемента, както и на метеорологични параметри. Фигура 10 показва, като пример, два характерни резултата от БгСПХВ, отнасящи се за концентрации на приземен озон и суха депозиция на морски аерозоли.

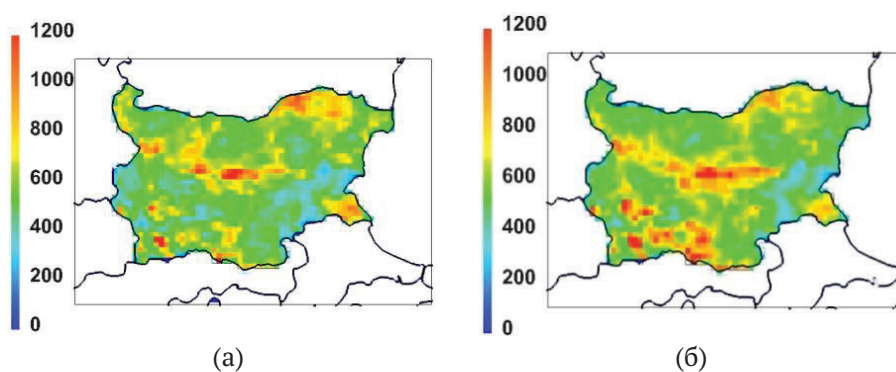
Концентрацията на приземен озон е по-висока над морето, като при бризови циркулации тези концентрации проникват и по-



Фигура 10. Пример за резултати от БгСПХВ за експерименталната кампания 2014 г.: (а) концентрация на приземен озон [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] на 25.10.2014, 16:00 UTC; и (б) суха депозиция на аерозоли Na и Cl [ $\text{g}/\text{ha}$ ] на 01.08.2014, 14:00 UTC.

навътре към сушата (Фиг. 10а). Известно е, че озонът като силен окислител влияе на редица растителни видове [25]. Резултатите от БгСПХВ указват, че районът на Южното Черноморие често е засегнат от високи приземни концентрации на озон, което се потвърждава и от експериментални измервания в ХМО Ахтопол [24]. Фигура 10б показва сухата депозиция на натриеви и хлорни аерозоли за избран ден от август и час, в който бризовата циркулация е добре изразена. Освен тази локална циркулация в конкретния ден има и изразен регионален поток от североизток (мелтем), характерен за юли и август. Поради ориентацията на брега около Ахтопол в такива дни може да се очаква повишена депозиция на морски аерозоли.

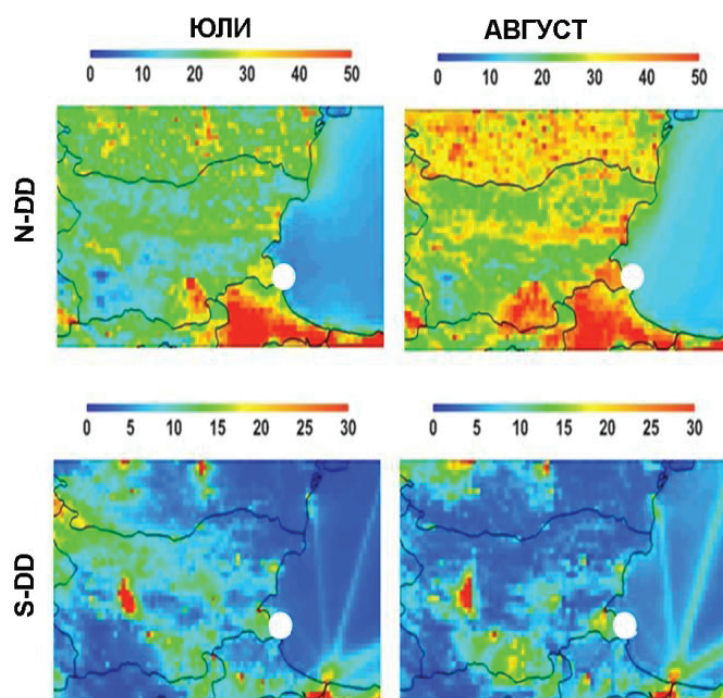
За кампанията от юни до декември 2017 г. са показани като пример резултати от БгСПХВ за депозициите на серни и азотни съединения в този период (Фиг. 11). Депозициите на серни съединения (S) са пресметнати като сума от серен диоксид, сулфатен груб аерозол и първичен сулфатен аерозол ( $d < 2.5 \mu\text{m}$ ), тези на азотни съединения (N) като сума от азотен оксид, азотен диоксид, азотен триоксид, първичен нитратен аерозол ( $d < 2.5 \mu\text{m}$ ), амониак, амониев аерозол ( $d < 2.5 \mu\text{m}$ ). Разпределението на мократа депозиция на N и S има сходен характер, като по-високите депозитии са в районите с повече валеж (главно планинските части на страната). Наред с тях има обаче повишени концентрации в



Фигура 11. Пространствено разпределение на мокрите депозиции в България за периода юни–декември 2017 г. [ $\text{mg}/\text{m}^2$ ]: (а) на азотни съединения; (б) на серни съединения. Резултатите са от БгСПХВ.

част от Североизточна България и за района на Ахтопол. За най-югоизточната част на страната моделът показва по-високи стойности на азотните депозиции спрямо тези на серните.

За експерименталните кампании от 2018 г, като пример на моделни резултати ще покажем пресметнати сухи депозиции от модела EMEP (EMEP\_rv4.35) за месеците юли и август 2018 г. Фигура 12 показва пространственото разпределение на сухата депозиция на общия азот N-DD и сяра (S-DD) за страната, като е отбелязано местоположението на Ахтопол. N-DD е сума от депозиции на нитратен азот (OXN-DD) и амониев азот (RDN-DD). По-високите N-DD по крайбрежието съответстват на големите градове и пристанища и показват влиянието на емисии от транспорта. В района на Ахтопол също има завишаване спрямо съседните области в България. По-високи стойности на N-DD се наблюдават и извън страната в райони със земеделски площи [28]. Депозициите на N-DD през август са



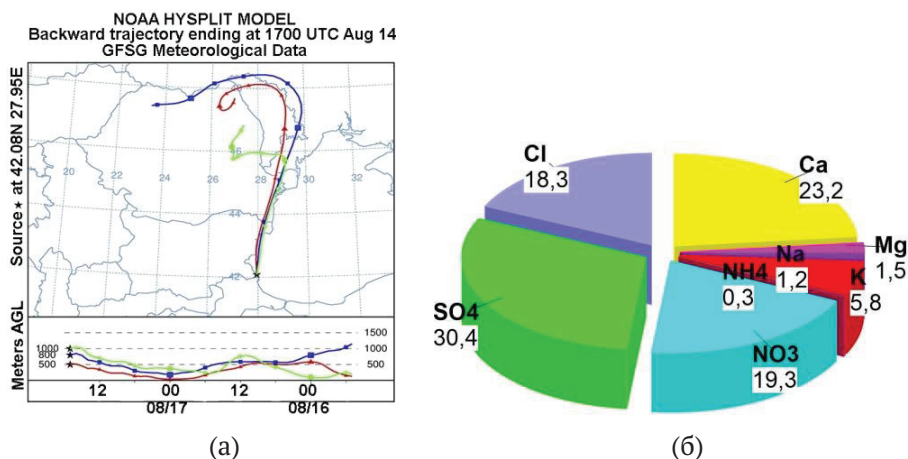
Фигура 12. Депозиции на азотни (N-DD) и серни съединения (S-DD) [ $\text{mg}/\text{m}^2$ ] на територията на страната. Местоположението на Ахтопол е отбелязано с кръгче. Данните са от модела EMEP за 2018 г.

по-високи спрямо юли в съгласие с по-малкото количество валеж през август. Сухите депозиции на серни съединения през юли и август в крайните югоизточни части на страната са по-ниски от сухите депозиции на азотни съединения. В картите на S-DD също се забелязват по-високи стойности в районите около Бургас и Варна. Влиянието на емисии от корабния транспорт се идентифицира на картите за S-DD като ясно очертани трасета над Черно море. По-високите стойности през август се дължат главно на малкото количество валеж в този месец.

#### **4 Влияние на синоптичните обстановки върху химичния състав на валежите в Ахтопол**

Валежите в Ахтопол често са свързани със синоптични обстановки, при които районът е под влиянието на преминаващи циклони южно от страната. В случаите, когато преместването на тези образувания е блокирано от област на високо налягане на североизток от страната, има условия за бурно време и продължителни дъждове в района на Ахтопол. Влиянието на пътя на циклоните върху химичния състав на валежите за кампанията от 2014 г. е анализирано в [30]. Циклоните, оказващи въздействие върху трансграничния район България-Турция, са класифицирани в две групи (CG1, CG2) в зависимост от техните пътища. Група 1 (CG1) обхваща системи с ниско атмосферно налягане с произход от северна и североизточна Европа и пренос на въздушни маси към района от север (N, NW и NE). Група 2 (CG2) включва циклони, приближаващи района от южна посока (юг или югозапад през Средиземно море). Произходът им е най-често в Генуезкия залив с последващо придвижване през Италия, Гърция и Егейско море, или от Северна Африка. Стойностите на минималната, средната и максимална стойности на рН за циклоните от CG1 са 4.30, 6.04, 7.40 и съответно 4.00, 6.14, 7.43 за циклоните от CG2. Приносът на основните аниони към общата маса на елементите и в двете групи циклони е по-голям отколкото на катионите. Катионът с най-висока концентрация в CG1 и CG2 е  $\text{Ca}^{2+}$ , анионите с най-голям принос са  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ .

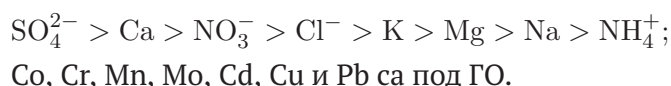
Тук ще коментираме накратко четири синоптични ситуации от 2014 г., при които има особености в химичния състав на валежите в Ахтопол. Условно тези ситуации са наречени: „пренос от се-



Фигура 13. Обстановка 1 (17.08.2014 г.): (а) 48-часови обратни траектории от модела HYSPLIT на височини 500, 800 и 1000 m над земята (<https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT.php>); (б) принос [%] на отделни елементи към общата маса.

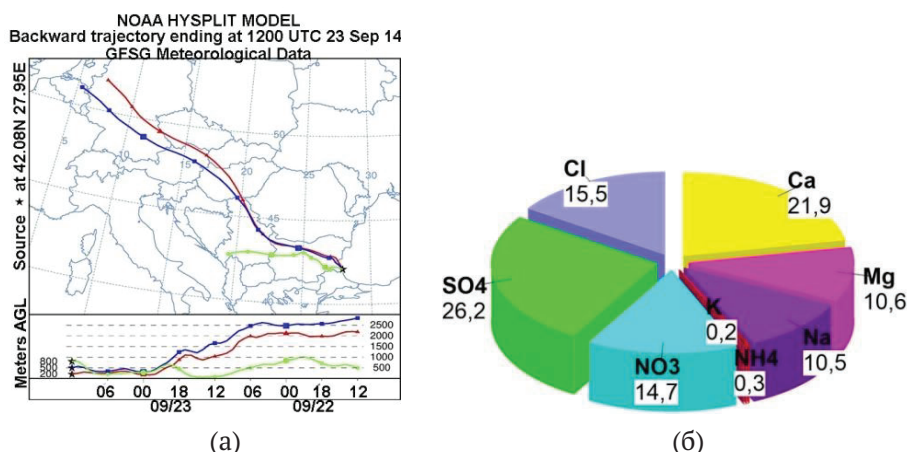
вер“ (обстановка 1), „пренос от запад–северозапад“ (обстановка 2), „пренос от изток“ (обстановка 3) и „пренос от юг“ (обстановка 4).

Като пример за обстановка 1 е валежната ситуацията на 17.08.2014 г. (Фиг. 13). Валежът на 16–17.08 в Ахтопол е след десет дневен сух период и е свързан със студен фронт от северозапад. Преобладаващият поток в района е от север, както указват обратните траектории получени с модела HYSPLIT [31] (Фиг. 13а). Измерената стойност на рН е 4.4. Приносът на отделните елементи към общата маса следва реда (Фиг. 13б):



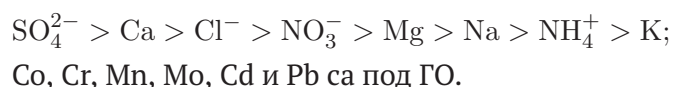
Преобладават сулфатите, нитратите, калций и хлорни йони. Сулфатите най-вероятно са свързани с източници по западното крайбрежие на Черно море както вътрешни за страната (напр. Лукойл Нефтохим, пристанища Бургас и Варна), така и външни (напр. пристанища и индустрии в Румъния). От метали са измерени Fe и Zn като количеството на Fe (61.8  $\mu\text{g/l}$ ) е 5 пъти по-голямо от Zn.

Като пример за обстановка 2 е ситуацията на 23.09.2014 г. (Фиг. 14). Валежът е краткотраен и интензивен с рН = 4.9. Той е



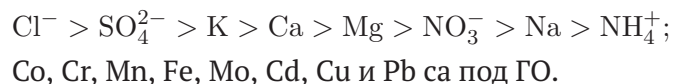
Фигура 14. Обстановка 2 (23.09.2014 г.): (а) 48-часови обратни траектории от HYSPLIT на височини 200, 500, 800 m над земята (<https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT.php>); (б) принос [%] на отделните елементи към общата маса.

свързан с приближаването на студен фронт от запад. Преобладаващите ветрове са от запад–северозапад. Приносът на отделните елементи (Фиг. 14) към общата маса следва реда:

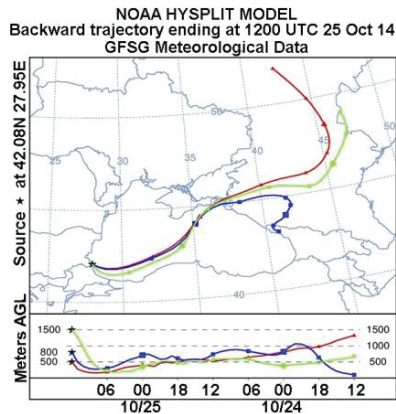


От металите са открити Fe, Zn и Cu с концентрации съответно 38.6  $\mu\text{g/l}$ , 41.7  $\mu\text{g/l}$  и 45.5  $\mu\text{g/l}$ .

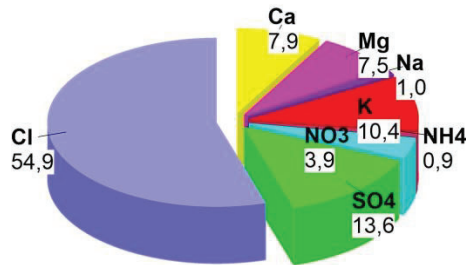
Като пример за обстановка 3 е ситуацията на 25.10.2014 г. (Фиг. 15). Тя се характеризира с преминаването на два средиземноморски циклона южно от района на Ахтопол, които с изтеглянето си на изток водят до силни ветрове от изток и интензивни валежи по крайбрежието на Черно море. Тази ситуация е единствена от разгледаните, в която валежът е алкален (pH = 6.3). Приносът на отделните елементи (Фиг. 15) към общата маса следва реда:



Измерената концентрация на Zn е 10.8  $\mu\text{g/l}$ .



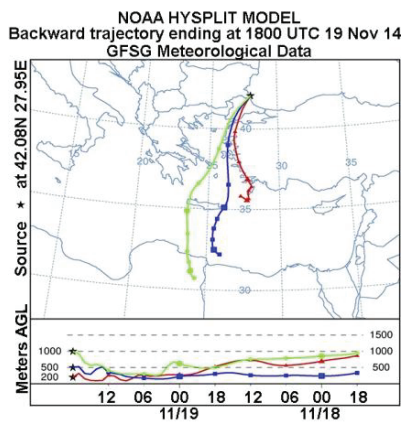
(а)



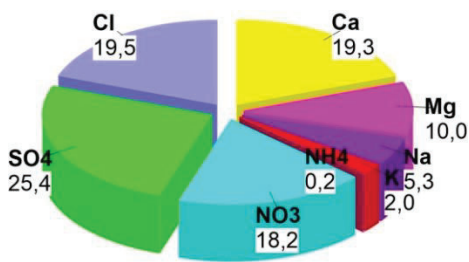
(б)

Фигура 15. Обстановка 3 (25.10.2014 г.): (а) 48-часови обратни траектории от HYSPLIT на височини 500, 800 и 1500 m над земята (<https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT.php>); (б) принос [%] на отделни елементи към общата маса.

Като пример за обстановка 4 е валежната ситуация около 19-20.11.2014 г. (Фиг. 16). Количеството на денонощния валеж е 20–30 l/m<sup>2</sup> с неутрално рН (рН = 5.1). Синоптичната ситуация се



(а)

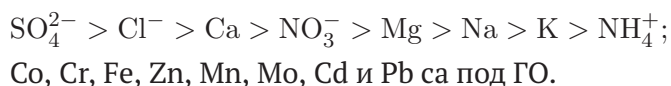


(б)

Фигура 16. Обстановка 4 (20.11.2014 г.): (а) 48-часови обратни траектории от HYSPLIT на височини 200, 500, 1000 m над земята (<https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT.php>); (б) принос [%] на отделни елементи към общата маса.



определя от циклон, който преминава от Централна Европа към Каспийско море, времето е динамично и над района на Ахтопол преминават последователно топъл и студен фронт. Преобладаващият пренос в региона е от юг. Приносът на отделните елементи (Фиг. 16) към общата маса следва реда:



В заключение може да се посочи, че за показните периоди валежът в Ахтопол е с рН е по-ниско от 5.6 (с изключение на случая с източен пренос), като най-ниските стойности са измерени във валежните проби при пренос от север и северозапад. С най-голям принос от анионите са сулфатите и хлорните йони, а при катионите – калций и магнезий. Морският аерозол (Na и Cl<sup>-</sup>) е добре изразен и в четирите обстановки, с най-голям принос при източен пренос. От металите се откриват Fe и Zn.

## 5 Заключение бележки

Направен е обзор на изследванията, свързани с атмосферни депозиции в станция Ахтопол за периода 2014–2018 г. Те включват както експериментални кампании с различна продължителност за измерване на суха, мокра и обща депозиция, така и използване на различни моделни системи за пространствено-временното разпределение на депозициите в избрани периоди. Независимо от различната продължителност на кампаниите и в разликите в методите за химически анализ се очертават някои характерни особености. Анализираният данни показват, че валежите в Ахтопол са предимно с киселинен характер (рН < 5.6). Киселинният характер на пробите се обяснява с високите концентрации на SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Сумарният принос на катионите (58–75%) е по-голям от този на анионите във всички кампании с изключение сухата проба от експеримент 11-15.10.2016. През този експеримент приносът на катиони към общата маса е около 34%.

Местоположението на станция Ахтопол предопределя значително влияние на морския аерозол, за което указват по-високите концентрации на Cl<sup>-</sup> и Na<sup>+</sup> в пробите. Това влияние е по-силно изразено през топлата част на годината, когато има най-

благоприятни условия за развитие на бризова циркулация. Елементът с най-голям дял към общата маса (в 11 от общо 18 разгледани случая) е  $\text{Cl}^-$  (принос в интервала между 13.9% и 54.9%). Най-голям е приносът на  $\text{Cl}^-$  (49.5%) в сухата депозиция за август 2018 г. – период само с един валежен ден и с вятър откъм морето в 50% от наблюдаваните стойности.

Използването на химически транспортни модели дава възможност да се проследи пространственото разпределение на депозициите, както и да се очертаят възможните източници на замърсяване. За периодите на експерименталните кампании са прилагани два модела: оперативната система на НИМХ за прогноза на химическото време (БгСПХВ) и моделът на ЕМЕП за изследване на трансграничния пренос на замърсители и депозиции в Европа (ЕМЕП-MS-CW). И двата модела указват, че районът на Ахтопол е с повишени депозиции на серни и азотни съединения.

Влиянието на локалната циркулация през лятото има съществено значение за състава на сухите депозиции, в които преобладава морски аерозол. Влиянието на далечния пренос на замърсители се изразява в стойностите на рН на валежа – при въздушни маси от запад и север тази стойности са най-ниски, под 5.0.

Както измерванията, така и моделите показват, че районът на Ахтопол се характеризира с повишени стойности на серни и азотни отлагания. Това представлява риск за екосистемите и биоразнообразието в района. Необходими са продължаващи проучвания за по-детайлни оценки на различните видове депозиции и ефекта им върху околната среда.

## Библиография

- [1] Parker G.G. (1983) Throughfall and stemflow in the forest nutrient cycle. In: Macfayden A., Ford E.D. (eds.) *Advances in Ecological Research*. 13. Academic Press, New York, pp. 58-136.
- [2] Fagerli H., Tsyro S., Simpson D., Nyiri A., Wind P., Gauss M., Benedictow A., Klein, H., et al. (2021) Transboundary particulate matter, photooxidants, acidifying and autrophying components. [EMEP Status Report 1/2021](#) (last accessed 2022/01/20).
- [3] Lovblad G., Tarrason L., Tørseth K., Dutchak S. (2004) EMEP Assessment. Part I. European Perspective. Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the long-range transmission of air pollutants in Eu-

- rope (EMEP). [Convention on Long-range Transboundary Air Pollution \(LRTAP\), UN-ECE](#) (last accessed 2022/01/20).
- [4] Freedman B. (1995) *Environmental Ecology*, 2nd Edition. Elsevier Inc.
- [5] Shannon J.D., Lecht B.M. (1986) Estimation of source-receptor matrices for deposition of  $\text{NO}_x$ -N. *Water Air Soil Pollut.* 30: 815-824.
- [6] Klein H., Gauss M., Tsyro S., Nyíri Á., Fagerli H. (2021) Transboundary air pollution by sulphur, nitrogen, ozone and particulate matter in 2019, Country Report Bulgaria. MSC-W Data Note 1/2021. Available online at: [https://emep.int/mscw/mscw\\_publications.html](https://emep.int/mscw/mscw_publications.html).
- [7] Czuba J.A., Magirl C.S., Czuba C.R., Grossman E.E., Curran C.A., Gendaszek A.S., Dinicola R.S. (2011) Comparability of Suspended-Sediment Concentration and Total Suspended Solids Data Sediment Load from Major Rivers into Puget Sound and its Adjacent Waters. USGS Fact Sheet 2011-3083. Tacoma, WA: U S Geological Survey.
- [8] Fondriest Environmental, Inc. pH of Water. Fundamentals of Environmental Measurements. 19 Nov. 2013. <https://www.fondriest.com/environmental-measurements/parameters/water-quality/ph/> (last accessed 2022/01/20).
- [9] Schindler D.W. (2006) Recent advances in the understanding and management of eutrophication. *Limnol. and Oceanogr.* 51: 356-363.
- [10] Carpenter S.R. (1981) Submersed vegetation: an internal factor in lake ecosystem succession. *The American Naturalist* 118: 372-383.
- [11] Carpenter S.R., Caraco N.F., Correll D.L., Howarth R.W., Sharpley A.N., Smith V.H. (1998) Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. *Ecol. Appl.* 8: 559-568.
- [12] Lükewille A., Alewell C. (2019) Acidification. In: *Encyclopedia of Ecology*, 2nd Edition. Elsevier, pp 233-241.
- [13] Lindberg S.E., Harriss R.C. (1981) The role of atmospheric deposition in an eastern U.S. deciduous forest. *Water Air Soil Pollut.* 16: 13-31. <https://doi.org/10.1007/BF01047039>.
- [14] Muezzinoglu A., Cizmecioglu S.C. (2006) Deposition of heavy metals in a Mediterranean climate area. *Atmos. Res.* 81: 1-16.
- [15] Vivanco M.G., Theobald M.R., García-Gómez H., Garrido J.L., Prank M., Aas W., Adan M., Alyuz U. (2018) Modeled deposition of nitrogen and sulfur in Europe estimated by 14 air quality model systems: evaluation, effects of changes in emissions and implications for habitat protection. *Atmos. Chem. Phys.* 18(14): 10199-10218.
- [16] Im U., Bianconi R., Solazzo E., Kioutsioukis I., Badia A., Balzarini A., Baro R., Bellasio R., Brunner D., Chemel C., Curci G., Van Der Gon H., Flemming J., Forkel R., Giordano L., Jimenez-Guerrero P., Hirtl M., Hodzic A., Honzak L., Jorba O., Knote C., Makar P., Manders-Groot A., Neal L., Perez

- J., Pirovano G., Pouliot G., San Jose R., Savage N., Schroder W., Sokhi R., Syrakov D., Torian A., Tuccella P., Wang K., Werhahn J., Wolke R., Zabkar R., Zhang Y., Zhang J., Hogrefe C. Galmarini S. (2015) Evaluation of operational online-coupled regional air quality models over Europe and North America in the context of AQMEII phase 2. Part II: Particulate Matter. *Atmos. Environ.* 115: 421-441.
- [17] SAAP4FUTURE: Scientific report. <http://meteorology.meteo.bg/saap4future/index.html> (last accessed 2022/01/20).
- [18] Batchvarova E., Calidonna C., Barantiev D., Kirova H., Georgieva E., Kolarova M., Hristova E., Syrakov D., Prodanova M., Ammoscato I., Avolio E., Gulli D., Lo Feudo T., Torcasio C. R., Chianese E., Riccio A. (2017) Meteorology and air pollution at a coastal site - experiment and modeling. In: *Proceedings of the 18th International Conference on Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes (HARMO18)*. 9-12. Oct 2017, Bologna, Italy.
- [19] Batchvarova E., Calidonna C., Kolarova M., Ammoscato I., Barantiev D., Hristova E., Kirova H., Neykova R., Savov P., Kolev N., Torcasio C. R., Avolio E., Gulli D., Lo Feudo T., Chianese E., Riccio A. (2019) Meteorology and air pollution experiment at the Black Sea coastal site Ahtopol – 2017. In: *AIP Conference Proceedings 10th Jubilee International Conference of the Balkan Physical Union - Sofia, Bulgaria (26–30 August 2018)* 2075: 120001.
- [20] Simpson D., Benedictow A., Berge H., Bergström R., Emberson L.D., Fagerli H., Flechard C.R., Hayman G.D., Gauss M., Jonson J.E., Jenkin M.E., Nyíri Á., Richter C., Semeena V.S., Tsyro S., Tuovinen J.-P., Valdebenito Á., Wind P. (2012) The EMEP MSC-W chemical transport model – technical description. *Atmos. Chem. Phys.* (12) 16: 7825-7865.
- [21] Syrakov D., Prodanova M., Slavov K., Etropolska I., Ganev K., Miloshev N., Ljubenov T. (2013) Bulgarian system for air pollution forecast. *J. Int. Sci. Publ.: Ecol. Saf.* 7(1): 325-334.
- [22] Syrakov D., Etropolska I., Prodanova M., Slavov K., Ganev K., Miloshev N., Ljubenov T. (2013) Downscaling of Bulgarian chemical weather forecast from Bulgaria region to Sofia city. *AIP, Conf. Proc.* 1561: 120-132.
- [23] Syrakov D., Prodanova M., Etropolska I., Slavov K., Ganev K., Miloshev N., Ljubenov, T. (2014) A multi-domain operational chemical weather forecast system. In: Lirkov, I., Margenov S., Waśniewski J. (eds.) *Large Scale Scientific Computing*. Springer, LNCS 8353, 413-420.
- [24] Appel K.W., Foley K.M., Bash J.O., Pinder R.W., Dennis R.L., Allen D.J., Pickering K. (2011) A multi-resolution assessment of the Community Multiscale Air Quality (CMAQ) model v4.7 wet deposition estimates for 2002–2006. *Geosci. Model Dev.* 4(2): 357-371.

- [25] Paoletti E., et al. (2020) Challenges, gaps and opportunities in investigating the interactions of ozone pollution and plant ecosystems. *Sci. Total Environ.* 709: 136188.
- [26] Velchev, K., Georgieva, E. (2021) Ground level ozone at the southern Bulgarian Black Sea coast for a typical summer month. In: *21th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2021 Proceedings*. Book 4, pp. 391-398. DOI: <https://doi.org/10.5593/sgem2021/4.1/s19.50>.
- [27] Syrakov D., Prodanova M., Georgieva G., Hristova E. (2019) Applying WRF-CMAQ models for assessment of sulphur and nitrogen deposition in Bulgaria for years 2016 and 2017. *Int. J. Environ. Pollut.* 66: 162-186.
- [28] Syrakov D., Georgieva E., Prodanova M., Hristova E., Gospodinov I., Slavov K., Veleva B. (2019) Application of WRF-CMAQ model system for a nalysis of sulfur and nitrogen deposition over Bulgaria. In: Nikolov, G., Kolkovska, N., Georgiev, K. (eds.) *Numerical Methods and Applications. NMA 2018. Lecture Notes in Computer Science*, 11189: 474-482, Springer Cham.
- [29] Georgieva, E., Kirova, H., Hristova, E. (2021) Atmospheric dry depositions in the southern Bulgarian Black sea coastal area during summer. In: *21th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2021 Proceedings*. Book 4, pp. 303-310. DOI: <https://doi.org/10.5593/sgem2021/4.1/s19.39>.
- [30] Oruc I., Georgieva E., Hristova E., Velchev K., Demir G., Akkoyunlu B.O. (2021) Wet Deposition in the Cross-Border Region Between Turkey and Bulgaria: Chemical Analysis in View of Cyclone Paths. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 106(5): 812-818.
- [31] Stein A.F., Draxler R.R, Rolph G.D., Stunder B.J.B., Cohen M.D., Ngan F., (2015) NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system. *Bull. Amer. Meteor. Soc.* 96: 2059-2077.

# Atmospheric Depositions in Ahtopol

Hristina Kirova<sup>\*</sup>, Emilia Georgieva, Elena Hristova

*National Institute of Meteorology and Hydrology (NIMH),  
66 Tsarigradsko shose Blvd., Sofia 1784, BULGARIA*

**Abstract:** The main goal is to summarize the results of dry and wet depositions in the region of Ahtopol, located in the southern part of the Bulgarian Black Sea coast, based on data from field campaigns and modeling results. The study period covers 4 years - from 2014 to 2018. The analysis of data from several campaigns shows that the precipitation in Ahtopol is mainly acidic (pH <5.6), which is due to the high concentrations of  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$ . The contribution of anions to the total ionic content is higher than that of the cations. Depositions are also strongly affected by marine aerosol, through higher concentrations of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Na}^+$ . Results from two advanced chemical transport models were analyzed for the periods of the experimental campaign. The modelling systems are the Bulgarian Chemical Weather Forecast System (BgCWFS) and EMEP-MS-C-W, used for annual analysis of the transboundary particulate matter, photo-oxidants, acidifying and eutrophying components in Europe. Both measurements and models suggest elevated depositions of sulphur and nitrogen in the region of Ahtopol. The effect of long-range effects on precipitation acidity and chemical composition is illustrated for some typical synoptic situations.

**Key words:** atmospheric dry and wet depositions, observations, modelling, precipitation acidity.

---

<sup>\*</sup>Corresponding author e-mail: [Hristina.Kirova@meteo.bg](mailto:Hristina.Kirova@meteo.bg)

# КРИТИЧЕН ПРЕГЛЕД НА ИЗСЛЕДВАНИЯТА НА АТМОСФЕРНА ДЕПОЗИЦИЯ НА ТЕЖКИ МЕТАЛИ И ЖИВАК В БЪЛГАРИЯ

**Татяна Спасова<sup>\*</sup>, Благородка Велева**

*Национален институт по метеорология и хидрология,  
бул. Цариградско шосе 66, София 1784, България*

**Резюме:** Основната цел на тази глава е да събере и представи накратко наличната информация за измерванията, изследванията и моделирането на разпространението и атмосферната депозиция на тежки метали с акцент върху живак (Hg). Обзорът е направен по литературни източници. Най-общо е представено състоянието на световните и Европейски изследвания, както и насоките, по които се работи в България. Посочени са основните антропогенни източници на живак, формите под които се среща и пътищата на разпространението му в околната среда. Графично е представен и е дискутиран далечният пренос и влияние на отделните континенти върху динамиката в емисиите и депозициите на Hg върху сушата и океанската повърхност. С примери са описани някои методи за оценка на депозицията на тежки метали, вкл. живак, като биомониторинг в мъхове, или с изследване на съдържанието им в човешки коси. В България липсват системни изследвания на атмосферната депозиция на Hg поради необходимостта от развитие на скъпи и трудоемки методи, включващи специализирани пробовземащи устройства, специфични условия за съхранение и високо-специализирана апаратура за анализ на Hg във водните проби. Коментирани са някои статистики от национални и регионални доклади за състоянието на околната среда (ОС) в страната, както и от изследвания на чуждестранни автори. В последния национален доклад за състоянието и опазването на ОС от 2021 г. е направен анализ на делът на секторите в България, които отделят най-много живачни емисии и като най-големи замърсители са посочени електроенергетичните централи. Коментирани са някои резултати от разработения в НИМХ локален

---

<sup>\*</sup>Corresponding author e-mail: [tatiana.spasova@meteo.bg](mailto:tatiana.spasova@meteo.bg)

модел за тежки метали. Графично и като карти са представени моделни резултати от ЕМЕР MSC E за разпределението на депозицията на живак върху територията на България. Споменати са някои международни нормативни документи, регламентиращи ограничаването на определени замърсители с голям негативен ефект върху човешкото здраве и екосистемите.

**Ключови думи:** тежки метали, живак, емисии и депозиции, измервания и модели.

## 1 Значимост на проблема. Основни понятия

Тежките метали са естествени компоненти на земната кора, които в някои форми и в съответни концентрации имат важно значение и въздействие върху човешкото здраве и околната среда. „Тежки метали“ е термин, използван основно в екологията и нормите за опазване на човешкото здраве, който означава онези метали или в някои случаи металоиди, които са стабилни, с висока плътност (по-голяма от  $4,5\text{-}5\text{ g/cm}^3$ ) и с атомен номер  $> 20$ . Сред тях особено значими за биологичните организми, поради високата им токсичност, са кадмий, олово и живак [1]. От векове металите се използват от хората по различни предназначения. Те се намират в елементарна форма или под формата на различни химични съединения. Лекият и летлив форми и тези, които се свързват с фини аерозолни частици, могат да бъдат пренасяни на големи разстояния в атмосферата и да бъдат отложени дори на друг континент. Всяка форма или съединение имат различни свойства, които влияят върху това, което се случва с тях, когато попаднат в определени екологични системи, води и храни, както и до каква степен ефектът им е вреден за живите организми и околната среда.

Човешката дейност драстично промени биохимичните цикли и баланса на някои тежки метали. Между 1850 и 1990 г. производството на мед (Cu), олово (Pb) и цинк (Zn) се е увеличило 10 пъти [2, 3]. Освен естествен произход тежки метали се отделят и при някои човешки дейности. Основните антропогенни източници на тежки метали са различни промишлени процеси, добив на руди, леярни, топилни, изгаряне на изкопаеми горива и бензин, както и инсинератори за отпадъци. Изгарянето на въглища в котлите на



електроцентралите с общо предназначение и на промишлените предприятия също е сред основните източници на антропогенни живачни емисии. Съдържанието на тежки метали във въглищата е с няколко порядъка по-високо, отколкото в нефта или природния газ. С изключение на живака тежките метали в емисиите се намират в твърдо състояние и са свързани с частиците на летливата пепел. При различните технологии за изгаряне на въглища процентът на образуващата се летлива пепел не е еднакъв: в котелните агрегати със скарно изгаряне е 20–40%, при изгаряне в кипящ слой е 15%, в котелни агрегати с твърдо шлакоотделяне (изгаряне на въглищен прах) е между 70–100% от общото количество пепел.

Въпреки насърчаването на изграждане на наблюдателни мрежи за измерване на тежки метали, станциите от тези мрежи обикновено дават представа за относително малък район около наблюдателната станция и не са достатъчно представителни за по-големи територии. За „запълване“ на празнините в данните от наблюдения се използват усъвършенствани числени модели, създадени с общите усилия на големи научни групи и центрове със специфична насоченост. Двата основни центъра в Европа, работещи по програма ЕМЕП (Cooperative programme for monitoring and evaluation of the long-range transmission of air pollutants in Europe), са ЕМЕП MSC-E в Москва, Русия<sup>2</sup> и ЕМЕП MSC-W в Осло, Норвегия<sup>3</sup>.

В световен, регионален и национален мащаб се изготвят регулационни документи и конвенции за следене на нивата на замърсяване на въздуха, водите и почвите с определени токсични вещества, включително и тежки метали.

Тежките метали като кадмий, олово и живак могат да доведат до сериозни рискове за здравето (увреждане на белите дробове, на бъбреците, на нервната система и др.) и могат да бъдат вредни за околната среда, причинявайки замърсяване на почвата и водата и натрупване в живите организми. През 1979 г. Европейският съюз (ЕС) подписа Конвенцията за трансгранично замърсяване на въздуха на големи разстояния (LRTAP) [4], която беше първият международен правно обвързващ инструмент, занимаващ се с проблемите на замърсяването на въздуха на широка регионална основа,

---

<sup>2</sup><https://www.msceast.org/>.

<sup>3</sup><https://www.emep.int/mscw/>.

включително замърсяването поради емисии на тежки метали. В Европа съществуват изследователски програми, фокусирани върху тежките метали, в рамките на които се разработват методи и се идентифицират стратегии за екологичната политика на ЕС за намаляване на емисиите, и по този начин намаляване на вредното въздействие на тежките метали [5].

## 2 Общи сведения за живак

Живакът е естествен метал в земната кора. Той е разпространен почти повсеместно по земното кълбо. Въпреки че е природен елемент, концентрациите му в околната среда са значително обогатени от човешката дейност още от прединдустриални времена. За разлика от повечето други тежки метали живакът и много от неговите съединения се държат уникално в околната среда поради тяхната летливост и способност за метилиране. Живакът е устойчив в почвите в сравнение с океана, езерата и другите водни басейни, където е изолиран в седименти. Съществува в три основни форми, които са с различна степен на токсичност/вредност: елементна (метална), неорганична и органична [6].

Елементният живак ( $\text{Hg}(0)$ ) е тежка, лъскава, сребристо бяла течност. Това е единственият метал, който е течен при стайна температура и поради тази причина е известен още като „живо сребро“. Получава се предимно от рафинирането на живачен сулфид в цинобърна руда. Живакът се изпарява лесно при стайна температура до невидим токсичен газ без мирис  $\text{Hg}(0)$ , наричан живачни пари. Елементният живак е широко използван в човешкия бит в електрическо оборудване (термостати, превключватели, електрически крушки и др.), за медицинско и лабораторно оборудване (термометри, барометри и др.) и зъбни амалгами. Използва се и в промишлеността при производството на хлорен газ и сода каустик и също така при „ръчен и дребномащабен добив на злато“.

Антропогенните източници изхвърлят в атмосферата първични емисии  $\text{Hg}(0)$  – големи количества живак, които могат да бъдат пренесени на дълги разстояния, включително до полярните райони. Атмосферният пренос е основен транспортен път за разпространение на живак, докато процесите на сушата и в океана играят основна роля в преразпределението на живака в морски-

те, сухоземни и пресноводни екосистеми и преобразуването му в  $\text{CH}_3\text{Hg}$ , който се биоакмулира по хранителната верига и може да е значителен риск за човешкото здраве и околната среда [7].

Неорганичните живачни съединения се образуват, когато живакът се комбинира с други елементи като хлор, сяра или кислород. Тези съединения съществуват в две окислени състояния,  $\text{Hg}^+$  и  $\text{Hg}^{2+}$ . Солите на живака са силно токсични и корозивни. Неорганичните живачни съединения, като живачен оксид, се използват при производството на батерии, поливинилхлорид и оцветители.

Органичните живачни съединения се образуват, когато неорганичният живак е метилиран или се комбинира с органични съединения. Различните форми на органичен живак имат различни свойства и токсичност. Органичната форма на живак с най-тежки последици за човешкото здраве при експозиция е метилживак ( $\text{CH}_3\text{Hg}$ ), мощен невротоксин. Метилживакът се образува чрез анаеробно метилиране на неорганичен живак от микроорганизми в седименти. Във водните басейни метилживакът се натрупва във водните организми и се предава по хранителната верига. Основният източник на излагане на хора на живак е чрез консумацията на риба и миди, съдържащи метилживак [8].

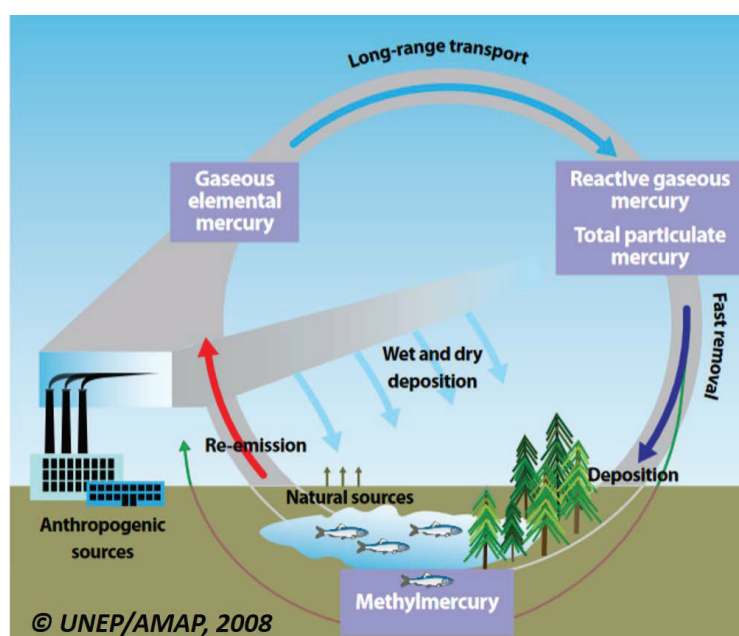
Отделеният от антропогенни източници живак в атмосферата е под формата както на неразтворим елементарен  $\text{Hg}$  в газова форма (gaseous elemental mercury (GEM)), така и като по-малко летливи, силно разтворими съединения –  $\text{HgO}$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  [9]. Последните обикновено се разделят в две форми: газообразен окислен живак (gaseous oxidized mercury (GOM)) и живак в аерозолни частици (particle-bound mercury (PBM)) или още суспендирани прахови частици  $\text{Hg}$  (TPM), с малък примес на органични компоненти (монометилживак, други комплекси).

Газообразният елементарен живак може да има естествен геогенен произход, но може да идва и от вторични източници. В атмосферата реактивен газообразен живак (reactive gaseous mercury (RGM = GOM + PBM)) може да се получи от газово и водно-фазово окисление на GEM.

Когато се разглежда живакът в дъждовната вода, химическият състав и рН на дъждовните/облачните капки и киселинните съединения, могат да катализират окислително-редуциращите реакции и да влияят върху разтворимостта на  $\text{Hg}$  аерозол [10]. Показано е,

че ниското рН на валежа създава условия за метилиране на  $\text{Hg}^{2+}$  в най-токсичните му производни/съединения [11].

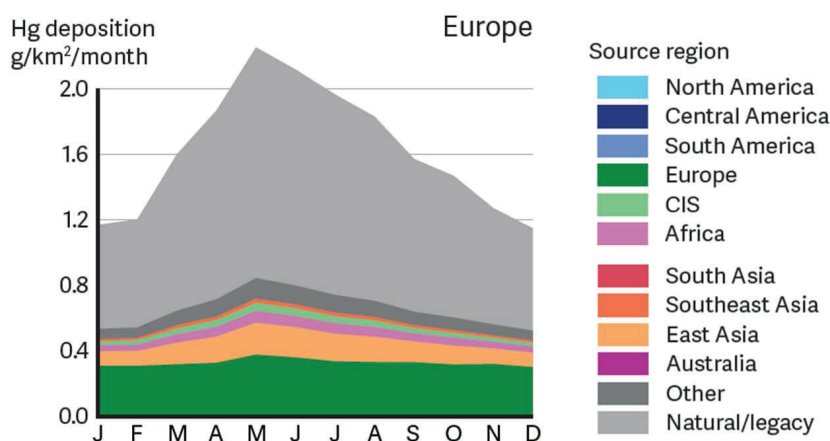
Според изследвания, обобщени в [12], ГЕМ е относително стабилен, слабо разтворим и може да се задържи в атмосферата в продължение на месеци, осигурявайки транспортиране на живачна маса по целия свят. За разлика от него РГМ лесно се отстранява от въздуха чрез валежите (мокро отлагане) или поглъщане от повърхността (суха депозиция) [13]. Отложеният живак (Hg) може да бъде редуциран до елементната си форма и да бъде върнат обратно в атмосферата [14]. Схема на живачния цикъл в природата е представена на Фиг. 1.



Фигура 1. Схема на живачния цикъл в природата, следвайки [6].

Един от основните фактори, оказващи влияние върху изменението с времето в концентрациите и нивата на отлагане на Hg, е промяната на антропогенните и естествените емисии в различни региони на земното кълбо. Дългото време на задържане, или времето на живот на Hg в атмосферата, прави възможен пренос на замърсителя на големи междуконтинентални разстояния, кое-

то формира глобален фон в замърсяването с живак. Анализът на дългосрочните изменения на нивата на замърсяване включва тенденциите в изменението на регионалните и извънрегионалните емисии. Това ясно се вижда и от представения на Фиг. 2 принос на източниците от други континенти върху средномесечната депозиция на живак в Европа. От фигурата също ясно личи, че депозициите са най-високи предимно в пролетните месеци, когато и количествата валеж са най-големи, съответно приносът на мократа депозиция преобладава.

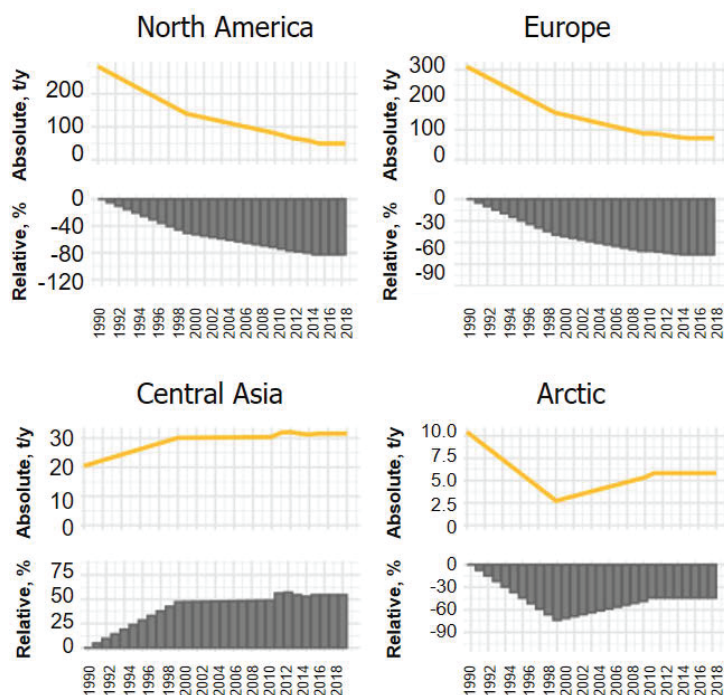


Фигура 2. Сезонно изменение на влиянието на източници от други континенти върху средната депозиция на живак в Европа през 2013 г. (Източник: AMAP/UNEP Technical Report, 2015 [15]).

От последното десетилетие на миналия век тенденцията е към силно намаляване на антропогенните емисии на живак. В Европа и Северна Америка то е по-значително от 1994 до към 2006 г., а след това става по-плавно до 2014 г., намалявайки като цяло с 80% и в двата региона. За разлика от тях, емисиите на Hg се увеличават значително в Източна и Южна Азия, Южна Америка и Африка. В Арктика емисиите на Hg намаляват с около 60% от 1990 до 2000 г., след което се наблюдава известен растеж – Фиг. 3.

За ограничаване на замърсяването с тежки метали 41 страни от Конвенцията за трансгранично замърсяване на въздуха на големи разстояния подписват Протокол за тежките метали през 1998 г. В Табл. 1 са показани част от страните, с които може да сравним

България по дата на влизане в сила на Протокола, по емисиите на живак през избраната базова година и намалението на емисиите спрямо същата година.



Фигура 3. Промени в антропогенните емисии на живак по континенти (в t/y и в %) за периода 1990–2018 г. [16].

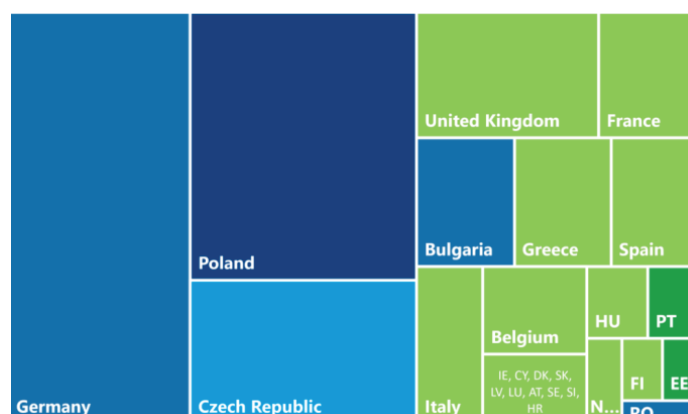
За ограничаване на антропогенните емисиите на живак от ООН през 2013 г. е приета Конвенцията Минамата [17]. България подписва тази конвенция на 10 октомври 2013 г. Този международен обвързващ договор има за цел да предотврати значителни рискове за здравето на хората и състоянието на околната среда, причинено от замърсяване с живак, като разглежда и промени разпоредбите за добив и управление на отпадъци от продукти, съдържащи живак.

Изменението на емисиите на живак в Европа през 2010 г. в сравнение с 1990 г. показва устойчиво намаление в 29 страни по данни, предоставени на ЕМЕР от всяка от страните (Табл. 1).

Таблица 1. Изменение в емисиите на живак в някои страни до 2010 г. [18]

Страна	Година на влизане в сила	Базова година (BY)	Емисии (BY)	Емисии 2010 г.	Намаление спрямо BY [%]
Австрия	2004	1985	3.1	1	73%
Белгия	2005	1990	7.2	2.1	69%
<b>България</b>	2003	1990	5.2	0.88	<b>63%</b>
Канада	2003	1990	91	5.2	85%
Хърватия	2007	1990	1.3	0.75	50%
Кипър	2004	1990	0.15	0.13	13%
<b>Евр. съюз</b>	2003	1990	230	87	<b>62%</b>

Най-голямо е намалението за Словакия (91%), Унгария (88%) и Дания (86%). За България то е 63% – сравнимо с намалението на емисиите на кадмий (63%) и на олово (67%). За Македония и Литва се регистрира увеличение на емисиите. За отбелязване е голямото като процент и в абсолютни стойности намаление на емисиите на живак от Канада и САЩ.

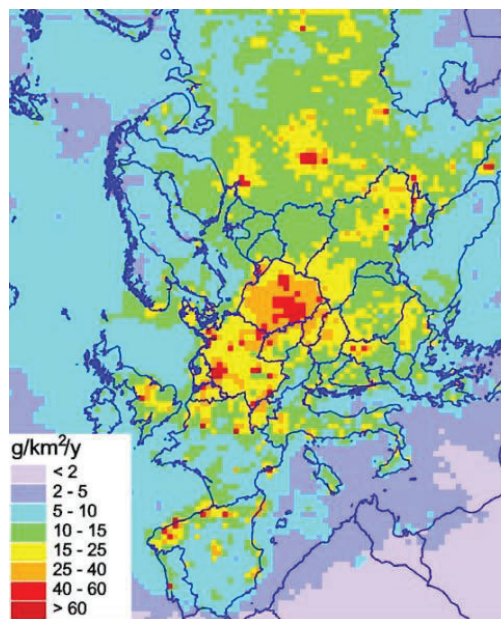


Фигура 4. Страни от ЕС и УК с най-голям принос на живачни емисии във въздуха през 2019 г. [20].

Изследване на живачното съдържание във водите на големи Европейски реки [19] представя и следната картина на приноса на страните от Европейския съюз (ЕС) в емисиите на Hg през 2019 г. (Фиг. 4). В класацията на предприятията с най-големи такива българската топлоелектрическа централа ТЕЦ „Марица изток 2“ е вторият в Европа източник с 860 kg годишни емисии, „изпреварен“

само от полската ТЕЦ „Белчатов“ с 2600 kg/y. Очаква се отчетените емисии да се увеличат през следващия период, когато непрекъснатото наблюдение ще стане задължително. Внезапно увеличение на отчетените емисии на живак вече беше отбелязано в Полша и България, където мониторингът се подобри поради решението и изискванията от 2017 г. на Европейския съвет за големите горивни предприятия (Large Combustion Plants (LCP) BREF requirements).

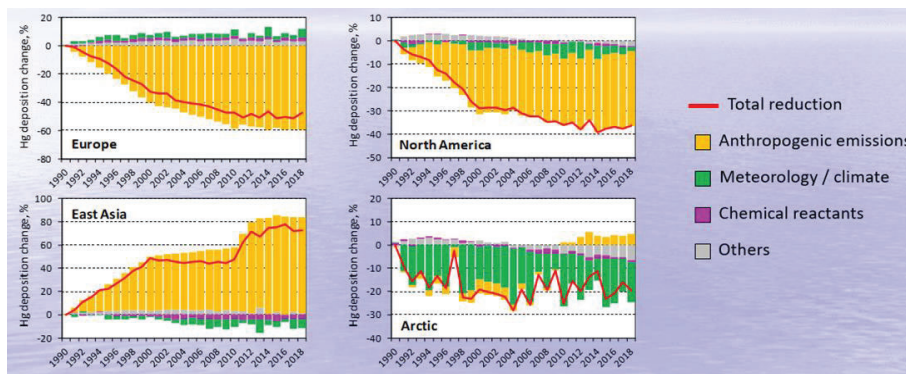
Ефектът от антропогенните емисии е още по-добре изразен при дългосрочното изучаване на промените в депозицията на живак в районите със значителни емисии, което се дължи на преобладаващия принос на вътрешните емисии на кратко съществуващи окислени видове Hg, които се отлагат регионално. Дългосрочните промени в депозицията на Hg до голяма степен се влияят от промените в метеорологичните условия, най-вече в райони с малки вътрешни/собствени емисии (напр. Арктика и др.). Метеорологичните условия оказват комбиниран ефект: повишената температура на въздуха води до повишена реемисия на елементния Hg(0), а режимът на валежите влияе върху мократа депозиция на живака и неговите съединения.



Фигура 5. Годишна депозиция на Hg в Европа през 2000 г. [18].



Ефектът от промените в земното покритие върху отлагането на Hg е незначителен в регионален мащаб, но може да бъде значим за места, където растителното покритие силно варира. Карта на Европа с депозициите на живак през 2000 г. е представена на Фиг. 5.



Фигура 6. Принос на различни фактори върху тенденцията в относителното изменение на Hg депозиции по континенти [21].

Общата депозиция на живак в страните от ЕМЕР намалява относително малко (с 30%) от 1990 г. поради големия принос на емисиите от други континенти (Фиг. 6). В днешно време междуконтиненталният транспорт допринася с повече от 65% за общото отлагане на живак в ЕМЕР държавите. Следователно необходими са както регионални, така и глобални усилия за намаляване на замърсяването с живак.

### 3 Методи за мониторинг на живак

Измерванията на атмосферния живак все повече се включват в мрежите за наблюдение по целия свят. Очаква се тези данни да подкрепят и да предоставят информация за вземането на регулаторни решения, насочени към защита на здравето на хората и дивата природа [22].

Измерването на концентрациите на Hg е усложнено от физико-химичните свойства на трите му форми, всичките при квадрилион обемни (ppqv) концентрации в многофазна, постоянно променяща се въздушна матрица. Докато в методите за измерване на концентрациите на GEM има относителна сигурност, то тези за GOM и RVM са по-малко изучени и разбрани. Полевите и лабораторните

изследвания показват, че методите за измерване на GOM и PBM във въздуха са повлияни от особености на околната среда (като озон, относителна влажност) и концентрациите на GOM могат да бъдат оценени като по-ниски с коефициент 1,6–12 пъти в зависимост от химичното съединение. Усилията да се разберат основните ограничения на методите за измерване на атмосферен Hg са предоставили ясни доказателства, че съставът на GOM (например HgBr<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>, HgBrOH) силно варира в пространството и времето.

Системата Tekran®2537/1130/1135 е най-широко приетият от международната общност от учени метод за измерване на атмосферен живак и е включена в мрежи за наблюдение като Канадската живачна мрежа (CANNet), Атмосферната живачна мрежа (AMNet) и Глобалната живачна система за наблюдение (GMOS). Разработени са алтернативни методи за измерване, но те все още се използват в ограничен мащаб [22].

Понастоящем сухото отлагане на Hg често се оценява чрез модели, като се използват измерени концентрации на Hg в околната среда и метеорологични параметри, поради липсата на съществуващи директни и точни методологии за измерване [23]. Изследването на потоците на Hg към земните и водните повърхности в различни части на света често се основава на измервания на мокро отлагане [24, 25]. Мокротото отлагане представлява количеството атмосферен Hg, измит от валежите и отложен върху земната повърхност. Проучванията показват, че големината на мокротото отлагане на Hg варира географски и сезонно поради климатичните условия, химията на атмосферата и силно зависи от емисиите на Hg от антропогенни източници в разглеждания регион. След 2010 г. годишното атмосферно отлагане на Hg се оценява на 3200 Mg/y, отложено на сушата, и 3700 Mg/y в океаните [26]. Степента на прединдустриално отлагане се оценява на 1000 Mg/y, отложени на сушата, и 2500 Mg/y в океаните [27]. Развитите страни в Северна Америка и Европа са намалили антропогенната употреба и емисиите на Hg, но те все още са широко разпространени по света [28].

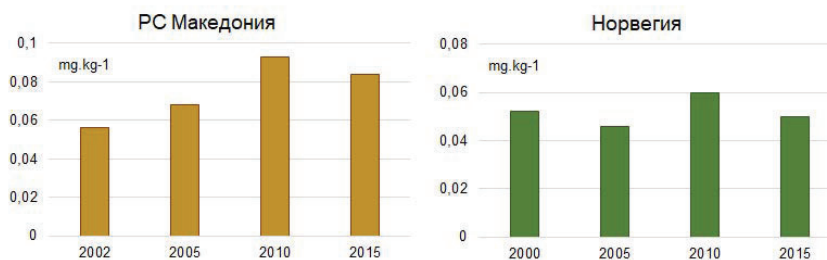
Данните за мокра депозиция на Hg са важни за проверка на атмосферните модели, разбиране на биогеохимичния цикъл на Hg в регионален и глобален мащаб и изследване на въздействията върху екосистемите. Регионалните мрежи с правилно избрани места за наблюдение могат да осигурят точни оценки за мокротото отлагане в регионални мащаби.

Дългосрочни измервания на мокрото отлагане на Hg съществуват на много места в рамките на вече установена регионална мрежа, като в Европа това е част от Европейската програма за мониторинг и оценка (EMEP). Преди създаването на мрежата за Hg като Глобална система за наблюдение на живак (GMOS) липсваха дългосрочни измервания на концентрациите на Hg в околната среда и измервания на потоците на мокрото отлагане на Hg [29] в няколко региона на света. В Европа има значително повече данни от измервания на Hg, Cd и Pb, отколкото за други метали.

Един от методите за оценка на депозицията на тежки метали е с измерването на отложеното количество от елементите върху килим от мъх (биомониторинг). За първи път такова измерване е направено през 60-те години на миналия век от Rühling и Tyler през 1968 г. [30]. Тази техника избягва необходимостта от разполагане на голям брой колектори за отлагане и не е свързана с дългосрочна програма за рутинно събиране на проби, тъй като дава интегрирана във времето картина на акумулираните в мъха потенциално токсични елементи. От 1990 г. подобно проучване на мъха в Европа се повтаря на петгодишни интервали. Резултати от използване на мъховете като биомонитори за атмосферното замърсяване с редица елементи, но без концентрации на живак, в България са дадени от Маринова и др. [31] и Грибачева [32]. В проведеното през 2015 г. проучване са участвали повече от 35 страни. Европейското проучване на мъховете дава данни за съдържание на десет потенциално токсични метала (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, V, Zn), както и за съдържанието на азот [33].

Няма публични данни от участието на България в подобно проучване. Откриваме обаче такова участие на Република Северна Македония. Може да се очаква, че измененията през годините на депозициите на живак в обработените проби от мъхове в Република Северна Македония са подобни поне на тези в Западна България. Измерените концентрации на живак в мъхове от района на Кърджали през 2015 г. показват вариации в диапазона от 0.03–0.14 mg/kg и медиана от 0.05 mg/kg, по-ниска от тази в Република Северна Македония и близка до тази в Норвегия (Фиг. 7).

Интересно изследване на съдържанието на Cd и Hg и на някои други опасни вещества в деца и техните майки от 17 страни в Европа е публикувано в [38].



Фигура 7. Изменение на концентрацията на живак в мъхове от Република Северна Македония [33] и Норвегия [34–37].

Изследванията на живак са в коси на 1844 деца на възраст от 5 до 11 години и техните майки, а за кадмий като биомаркер е изследвана урина. Макар концентрациите на биомаркери да са много различни сред изследваното европейско население, то нивата при деца и майки са силно корелирани.

България не е участвала в това изследване, но известна представа за нивата на концентрации може да се получи от други страни участнички от източна Европа като Румъния, Унгария, Словения и Словакия.

Съдържанието на живак се влияе много и от хранителната диета и често е по-високо от това на кадмий. Стойности като претегленото геометрично средно на концентрациите на живак и кадмий са показани в Табл. 2.

Таблица 2. Съдържание на Hg в косите и Cd в урината на деца и техните майки

Страна	Деца Hg, [ $\mu\text{g/g}$ ]	Деца Cd, [ $\mu\text{g/l}$ ]	Майки Hg, [ $\mu\text{g/g}$ ]	Майки Cd, [ $\mu\text{g/l}$ ]
Унгария	0.025	0.129	0.039	0.183
Румъния	0.085	0.026	0.100	0.187
Словения	0.169	0.090	0.255	0.289
Словакия	0.092	0.144	0.132	0.306

Стойностите на живак в косата са значително по-ниски в страните от таблицата (6–7 пъти) в сравнение със страни като Португалия и Испания, в чиято диета рибата и други морски продукти

присъстват много по-често и в по-големи количества. Консумацията на риба е основен предиктор за нивата на живак в косите на децата и на майките съгласно същото изследване. Концентрациите на кадмий варират по-малко между отделните страни, като разликите от една до друга страна са до 2 пъти от средното европейско ниво.

Резултатите по този проект демонстрират осъществимостта на общоевропейска рамка за човешки биомониторинг в подкрепа на процеса на вземане на решения относно екологични мерки за опазване на общественото здраве.

#### **4 Мониторинг и експериментални резултати от изследвания за съдържание на живак в околната среда в България**

България попада в Средиземноморския глобален живачен пояс, където земната кора е обогатена с живак. Тази геохимична специфика на българската територия се характеризира с присъствието на живак в рудите на черните и цветни метали, цинабарит (HgS) в алувиалните седименти и води до по-високи от средноевропейските емисии на живак в атмосферата съгласно националната инвентаризация на емисиите.

В България липсват системни изследвания на атмосферната депозиция на живак. Една от основните причини е необходимостта от развитие на скъпи и трудоемки методи, включващи специализирани пробовземачи устройства, специфични условия за съхранение и високо-специализирана апаратура за анализ на живак във водните проби.

В рамките на проект с ФНИ „Изследване на процеси на пренос и депозиция на атмосферни замърсители в България“ (№ ДН 04/4 от 15.12.2016 г.) е предложена методика за пробовземане и анализ на живак във валежи, на базата на литературни източници и опита на Финландския метеорологичен институт [39]. Реалното прилагане на методиката би било възможно в бъдеще при целево финансиране.

Както всяка страна и България има специфично географско разпределение на териториите, където преобладават определени замърсители както във въздуха, така и отложени върху подстилащата повърхност. За всеки замърсител разпределението зависи основно

от местоположението и мощността на източника или източниците му, от физико-химичните процеси и реакции, в които участва и метеорологичните условия на дисперсия и пренос на примеси – вятър, валежи, температура.

Основните източници на замърсяване с тежки метали в околната среда в България от атмосферна депозиция са в районите на големи промишлени предприятия [8, 40]:

- Металургичен комбинат „Кремиковци“ – София (олово, манган, арсен);
- Медодобивен комбинат – Средногорие/Пирдоп (мед, арсен);
- Комбинат за цветни метали (КЦМ) Пловдив (олово, цинк, кадмий);
- Оловно-цинков завод – Кърджали (олово, кадмий, цинк);
- Медодобивен комбинат „Елисейна“ (олово, мед, арсен и кадмий).

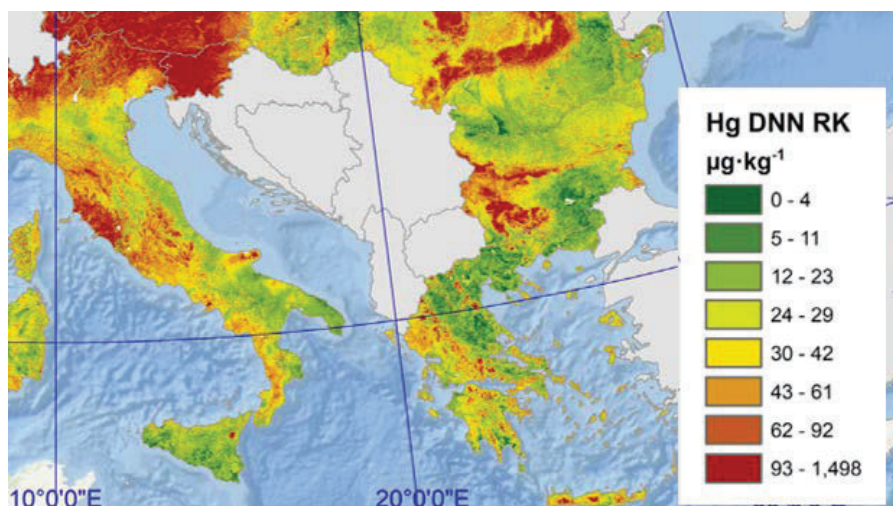
Общо в страната са регистрирани 449 хил. дка замърсени площи с тежки метали и металоиди, като 81.6 хил. дка са замърсени пет пъти над пределно допустимите концентрации (ПДК) [41]. Част от замърсяванията на почвите са резултат и от напояване със замърсени води. Състоянието на замърсяването на почвите с тежки метали се подобрява през годините, но все още е проблем за някои райони. През 2019 г. са отчетени 13 от общо 115 пункта от Националната мрежа за почвен мониторинг, в които има завишено съдържание на някои тежки метали и металоиди [42].

Има много малко данни за концентрациите на живак в почви, води и биота за България. Такива данни са получавани епизодично в рамките на проекти, голямо международно проучване или по възлагане от дадена обществена институция или предприятие.

По изчерпателност на първо място е изследването на съдържанието на живак в почви в 26 страни в Европа [43], което е и първото подобно с висока пространствена резолюция за Европа. То се основава на 21,591 проби (по една проба на  $\sim 200 \text{ km}^2$ ) от проучването LUCAS (Land Use/Land Cover Area Frame Survey) – Фиг. 8. Медианата на концентрациите на Hg за 26-те страни в Европа е оценена на  $38.3 \mu\text{g/kg}$ , като 10% от резултатите надвишават  $84.7 \mu\text{g/kg}$ .

От показаната карта ясно се вижда тенденция към по-високи концентрации на живак в почвите от райони с по-голяма надморска височина. Това, от една страна, е свързано с геохимия на

основните скали, но, от друга страна, с вариациите в климата в континентален мащаб. Районите с по-голяма географска ширина и географска дължина са с по-високи концентрации на живак в почвите поради по-голямото количество валеж и по-голямото съдържание на органична материя, която свързва голяма част от атмосферния живак. В бореалната зона на Швеция например средните концентрации на Hg в горния почвен слой са  $60 \pm 53 \mu\text{g}/\text{kg}$ .



Фигура 8. Съдържание на живак в почви в Европа [43].

Градиентът на почвената концентрация на живак, намаляващ от север на юг – от Швеция до Италия, е обратен на градиента в атмосферната депозиция на живак, която от повече от  $40 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{y})$  в някои райони на южна Европа намалява до по-малко от  $5 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{y})$  [23].

България е сред страните със сравнително ниски концентрации на живак в почвите с изключение на високотлинските райони. По средна концентрация  $< 30 \mu\text{g}/\text{kg}$ , както и по медиана ( $< 14 \mu\text{g}/\text{kg}$ ), България е сред страните с най-ниски концентрации на живак в почви като Гърция, Испания, Португалия, Литва [44]. Заслужава да се отбележи, че не са регистрирани локални замърсявания с живак в районите на ТЕЦ в България в сравнение например с някои райони в Сърбия (Fig. 6 от [33]).

В нашата страна има малко на брой измервания за съдържанието на живак в отпадни и повърхностни води, правени от кон-

тролните органи, както и отразени в годишни доклади на фирми/обекти по комплексни разрешителни за емисии в околната среда.

Резултатите от анализ на проби от 24 пункта за мониторинг на повърхностни води през периода 2016-2021 показват следните резултати [45]:

- живак във води – от 24  $\mu\text{g}/\text{kg}$  до 244  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;
- живак в биота – измерените концентрации са в много широк диапазон на вариране: от 19  $\mu\text{g}/\text{kg}$  до 227  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Само два резултата отговарят на съответните за показателя стандарти за качество на околната среда (СКОС)  $< 20 \mu\text{g}/\text{kg}$  в Наредбата за стандарти за качество на околната среда за приоритетни вещества и някои други замърсители [46]. При останалите резултати е налице значимо превишение на концентрациите на живак и неговите съединения в биота.

Съгласно Доклад за състоянието на водите на територията на Басейнова дирекция „Източно беломорски район“ (ИБР) [47] през 2019 г. са получени следните резултати за живак и кадмий, представени в Табл. 3.

Таблица 3. Съдържание на кадмий и живак в отпадни води по обекти за 2019 г.

Обект	Кадмий	Живак
Канализационна система гр. Любимец	0,00028 $\text{mg}/\text{dm}^3$	—
Канализационна мрежа с ГПСОВ, гр. Свиленград	—	0,000024 $\text{mg}/\text{dm}^3$ (0,024 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ )
Ликвидиран рудник „Саже“, с. Сърница, общ. Минерални бани, обл. Хасково	0,0350 $\text{mg}/\text{dm}^3$	0,00013 $\text{mg}/\text{dm}^3$ (0,13 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ )
„Каолин“ АД, гр. Сеново, обогатителна фабрика с. Устрем, общ. Тополовград, обл. Хасково	—	0,000034 $\text{mg}/\text{dm}^3$ (0,034 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

При нито един от изброените обекти при извършените през 2020 г. проверки не са констатирани превишения на Индивидуалните емисионни ограничения (ИЕО) по показатели кадмий и живак [48].



Живакът присъства в отпадните води и материали от флотация на медни, оловни, цинкови руди заедно с други тежки метали като As, Sb, Cd, Cu, Co, Mn, Fe, Mo, Pb, Ni, Se, Zn, Ag и др. Много рядко обаче е регистриран Hg над нивата на определяне при контролен мониторинг по показатели живак, кадмий и антрацен при проверки на издадени комплексни разрешителни. Например съгласно Доклад за състоянието на водите на територията на ИБР, 2020 [47] е отчетено превишение на ИЕО по показател живак от 0,015 mg/l при ИЕО от 0,001 mg/l от „Арсенал“ АД гр. Казанлък, площадка гр. Мъглиж, Завод №4. За други години и в докладите на други басейнови дирекции не са отчетени превишавания на ИЕО.

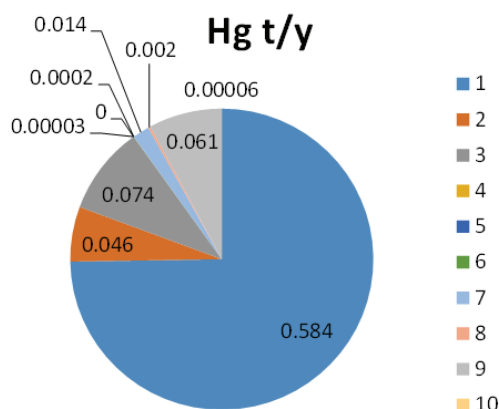
За друг голям индустриален обект „Аурубис България“ АД, по ГДОС за 2020 г. е отчетено, че на практика, Hg и/или съединенията му (определени като Hg) не се съдържат в пречистените дъждовно-дренажни отпадъчни води [49]. Всички измерени стойности са под долния праг на чувствителността на метода.

В монографията на Стоянов [8] са дадени концентрации на тежки метали в повърхностни води в районите на рудодобив и преработка на руди (Табл. 4). Може да се приеме, че най-ниските концентрации в повърхностните води са близки и по-високи до тези във валежите.

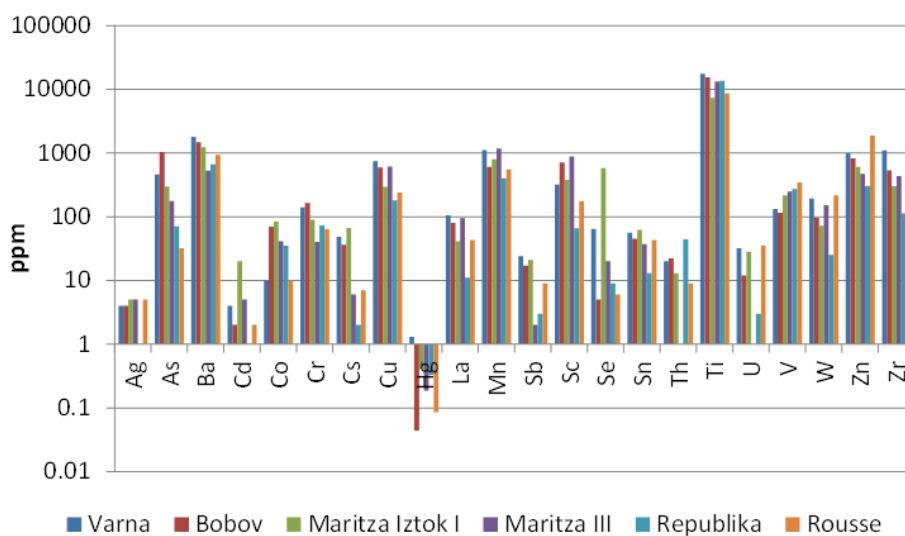
Таблица 4. Концентрации на тежки метали в повърхностни води в районите на рудодобив и преработка на руди в mg/dm<sup>3</sup> като средни стойности или диапазон

Район	Никел Ni <sup>2+</sup>	Мед Cu <sup>2+</sup>	Кадмий Cd <sup>2+</sup>	Олово Pb <sup>2+</sup>	Цинк Zn <sup>2+</sup>	Манган Mn <sup>2+</sup>
яз. Кърджали	0.004	0.004	0.004	0.025	0.015	0.002
Реки Златица-Пирдоп	0.004	0.033–0.092	0.004	0.025	0.004–0.100	0.027–0.047
р. Искър, Елисейна	0.006–0.0078	0.004	0.004	0.025	0.004–0.176	0.001–0.239
яз. село Душанци	0.007	0.005	0.005	0.025	0.086	0.180

Според Националния доклад за състоянието и опазването на ОС в Р. България от 2021 г. [42] за 2019 г. делът на секторите, отделящи най-много живачни емисии, е представен на Фиг. 9. Както се вижда, най-големи замърсители са топлоелектрическите централи (ТЕЦ) с емисии от 0.584 t/y, следвани от битово горене, третиране и депониране на отпадъци и индустриални процеси съответно с по 0.074, 0.061 и 0.046 t/y.



Фигура 9. Групи източници на емисии на живак в атмосферата съгласно Национален доклад за състоянието и опазването на околната среда в България, 2021 [42]: **1** ТЕЦ (вкл. рафинерии); **2** битово горене; **3** горивни процеси в индустрията (в т.ч. производство на енергия); **4** негоривни производствени процеси; **5** добив и преработка на изкопаеми горива; **6** използване на разтворители; **7** пътен транспорт; **8** друг транспорт; **9** третиране и депониране на отпадъци; **10** селско стопанство.



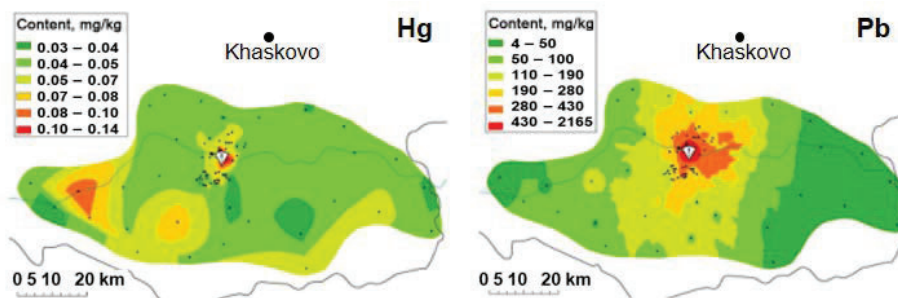
Фигура 10. Съдържание на елементи в пепелини от няколко ТЕЦ-а в България [50].

Едно от малкото изследвания за съдържанието на живак в България е публикувано в [50] и показва концентрацията на различни елементи в пепелини от няколко големи основни ТЕЦ-а в страната.

Концентрацията на микроелементи в пепелините зависи от състава на въглищата, но и от режима на изгаряне в отделните централи. В сравнение с другите тежки метали съдържанието на живак в пепелините е много малко, като варира от 0.04 (Бобов дол) до 1.3 ppm (ТЕЦ Варна). Може да се очаква емисиите на живак в газова форма да са пропорционални на съдържанието в пепелините (Фиг. 10).

Христозова и колектив [51] използват техника за биомониторинг на мъх за оценка на екологичната ситуация в района на гр. Кърджали, засегнат от дейността на оловно-цинковия завод в града. В община Кърджали през лятото и есента на 2011 г. са събрани 77 проби от мъх *Hypnum cupressiforme*. Концентрациите на общо 47 елемента са определени чрез инструментален епитермален неутронно-активационен анализ (ENAA), атомно-абсорбционна спектрометрия (AAS) и индуктивно свързана плазмено-атомна емисионна спектрометрия (ICP-AES). Те прилагат многовариантна статистика за характеризиране на източниците на елементи, открити в пробите. Открити са четири групи елементи. В сравнение с осреднените данни за района извън града натоварванията при мокрото отлагане на елементите от промишлен произход в Кърджали, където се намира топилният комин, са много по-високи. Средните нива на измерените концентрации за най-токсичните метали (Pb, Zn, Cd, As, Cu, In, Sb) са изключително високи в тази гореща точка в сравнение със средните български данни от европейския мъх получени от изследване през 2010/2011 г.

За Pb максималната определена концентрация на територията на града надвишава максималната, измерена в околността с коефициент 55. Минималните и средните стойности в Кърджали надвишават съответните стойности в крайградската зона с коефициент 4. Пространственото разпределение на отложените в община Кърджали живак и олово са показани на Фиг. 11. Вижда се как по-тежкото олово се депозира в близост до самия завод, докато живакът очаквано има по-равномерно пространствено разпределение в разглежданата област.



Фигура 11. Моделирано пространствено разпределение на депозицията на живак и олово в община Кърджали вследствие на дейности в оловно цинковия завод в града [51].

Проучванията с биомониторинг на мъх могат да бъдат от голяма полза, тъй като предоставят рентабилни и ефикасни средства за интегрирана във времето оценка на състоянието на околната среда и оценка на антропогенните изменения. Получените резултати допринасят за българските екологични изследвания, използват се за следене и контрол на производствените процеси на предприятия, отделящи емисии на потенциално опасни вещества.

В България е правено изследване на лигнитни въглища с ниско до средно съдържание на сяра от два български басейна – Карлово и Бели брег [52]. Данните от него показват, че съдържанието на Hg в българските лигнитни въглища е по-високо от концентрацията на Hg в подобни басейни в САЩ, Китай и Австралия и е 2.3 пъти по-високо от средната стойност за света.

Епизодични резултати за съдържанието на живак в крайбрежни води могат да се видят в докладите на Басейнова дирекция „Черноморски район“ на МОСВ [53]. В резултатите за 2019 г. са показани моментни стойности, които през отделни месеци и в отделни райони превишават нормата за максимално допустими концентрации (МДК – СКОС) от  $0,07 \mu\text{g/l}$  на измерените моментни стойности на концентрацията на Hg в морска вода от около  $0.1 \mu\text{g/l}$  през ноември до  $1.67 \mu\text{g/l}$  в Златни пясъци през септември [53]. През 2017 и 2018 г. няма данни за живак в докладите на басейновата дирекция.

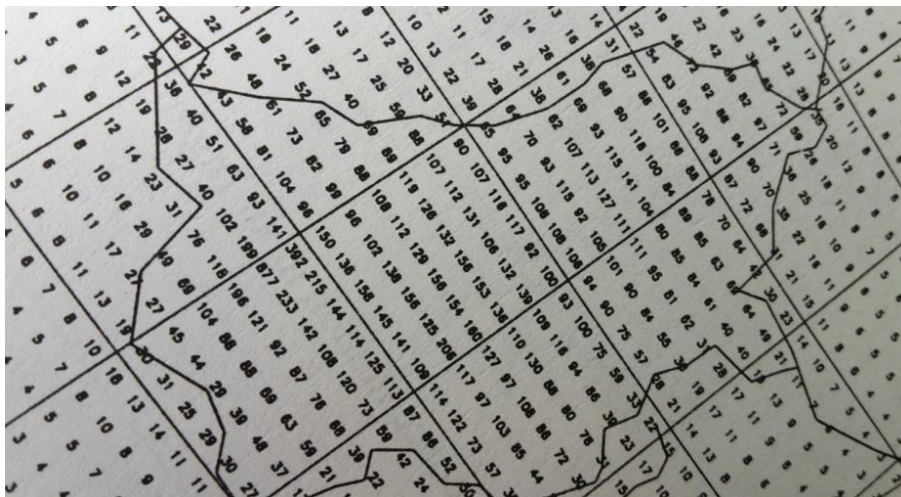
## 5 Моделиране на разпространението на тежки метали за България

Както беше споменато преди, поради скъпото оборудване и използваните методи пунктовете, в които се правят измервания на концентрацията на живак и съединенията му в атмосферата, върху почвите или във водите, са относително малко и неравномерно разпределени по териториите на страните по света. Станциите за фонов мониторинг на атмосферата в България, например, са само две – Базова екологична обсерватория Рожен от мрежата на ЕМЕР и БЕО Мусала, част от Научноизследователска инфраструктура за наблюдение на атмосферните аерозоли, облаци и газови замърсители, интегрирана в рамките на пан-Европейската инфраструктура ACTRIS. И в двете станции все още не е интегрирано измерване на концентрацията на живак в мокра или суха депозиция. На помощ в такава ситуация идват моделите, развивани и усъвършенствани през годините от международни колективи от учени.

### 5.1 Български модели, разработени в НИМХ за определяне на замърсяване с тежки метали

В периода 1990–1999 г. България участва активно с in-kind contribution в дейностите по програма ЕМЕР. Екип от учени от Националния институт по метеорология и хидрология (НИМХ) разработи свой локален модел за страната Bulgarian Heavy Metal model EMAP-A [54]. Моделът е с хоризонтална резолюция  $25 \times 25$  km и пресмята концентрациите, сухата, мократа и тотална депозиции на различни замърсители. Този модел беше съгласуван с регионалния модел на ЕМЕР MSC-E с хоризонтална стъпка  $150 \times 150$  km. Резултатите от оперативния регионален модел на MSC-E са използвани за настройване на някои от параметрите на българския локален модел [55]. Получените резултати дават реалистична представа за пространственото разпределение на олово и бензо(а)пирен върху територията на България с емисии само от български източници. Както може да се очаква, най-големи стойности на общата депозиция на Pb, концентрацията във въздуха и във валежите се получават в районите в близост до мощни източници. Такива са районите край София и Перник, Пловдив и Кърджали (Фиг. 12). Максималното общо отлагане е  $8.8 \text{ mg/m}^2$ , докато почти в цялата централна и североизточна България отложените количества оло-

во са около  $1 \text{ mg/m}^2$ . Най-чисти са източните и югоизточните части на страната – общата депозиция там е около  $0.5\text{--}0.7 \text{ mg/m}^2$ . Тъй като се използват само български източници, резултатите могат да се разглеждат като оценка на българското въздействие върху замърсяването на региона [56] (вж. Фиг. 12).



Фигура 12. Обща депозиция на олово само от български източници (в  $10 \times \mu\text{g/m}^2$ ).

Друго изследване, правено в НИМХ, се отнася до оценка на въздействието на МДК Пирдоп (сега АУРУБИС) върху замърсяването на Златишко-Пирдопското поле [57]. Резултатите показват, че отлагането на олово като средноденонощна стойност за 1996 г. и за сезоните е много по-високо от допустимото като максималните моделни стойности са около  $350 \mu\text{g/m}^2$  при съответна норма от  $250 \mu\text{g/m}^2$ . Максималната депозиция за цялата 1996 г. е около  $98 \text{ mg/m}^2$  олово, отложено в близост до медодобивния комбинат в града.

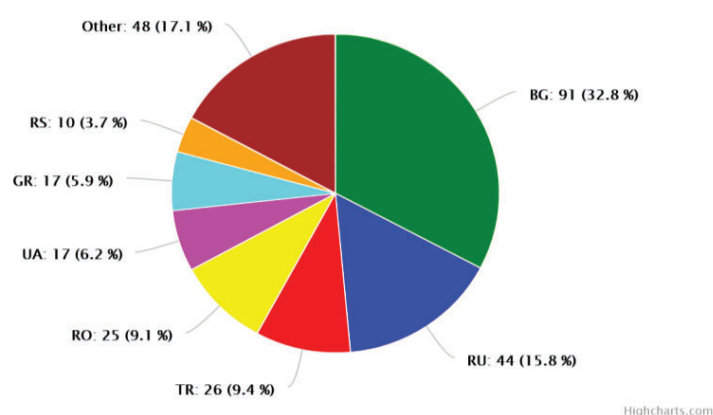
## 5.2 Резултати от модела на ЕМЕР MSC-E за определяне на замърсяване с живак на територията на България

Московският ЕМЕР център (MSC-E) фокусира дейността си върху моделна оценка на замърсяването на околната среда с различни токсични вещества. На сайта на центъра<sup>4</sup> се публикуват ежегод-

<sup>4</sup><https://www.msceast.org/>.

ни доклади за емисиите, мониторинга и моделирането на тежки метали и устойчиви органични замърсители (Persistent Organic Pollutants, POPs) за всяка от страните, участнички в ЕМЕР. Освен под формата на доклади, информация по години може да се извади и като данни, във вид на карти или графики. В докладите се прави анализ на изменението на емисиите, концентрациите и депозициите на определени елементи с времето за всяка от страните и/или в определени райони. Прави се оценка и на приноса на отделни сектори към тоталните емисии на тежки метали и POPs.

Последните данни и анализи в базите данни на ЕМЕР, нанесени през 2021 г., се отнасят за 2019 г.

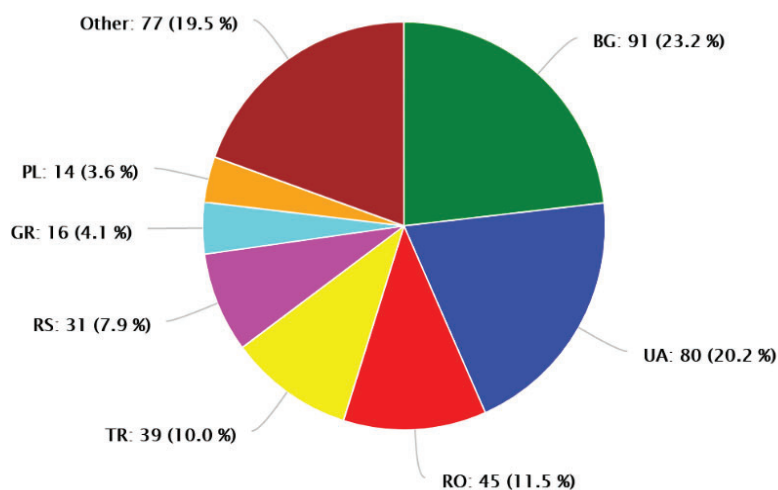


Фигура 13. Обща депозиция от българските антропогенни източници върху териториите на съседни и други страни за 2019 г. (в kg и %) [58].

По данни на MSC E [58] на Фиг. 13 са представени депозициите от българските антропогенни източници на живак, които се отлагат върху територията на страната и съседните държави в килограми и проценти за 2019 г. Логично най-голям процент се отлага върху територията на България (32.8%) и върху съседните страни Турция (9.4%) и Румъния (9.1%). Макар и териториално по-далече, в Русия се отлага 15.8% от емитираното в нашата страна количество Hg, което бе могло да се обясни с преобладаващия западно-източен пренос на въздушни маси. Западната ни съседка Сърбия, получава малък процент.

На Фиг. 14 е показан приносът на антропогенните източници на живак от съседни държави спрямо общата му депозиция на

територията на България в проценти за 2019 г. В този случай разпределението не може да се обясни с метеорологични фактори, а по-скоро се дължи на по-големите количества живачни емисии, произвеждани в Украйна, Румъния и Турция.



Фигура 14. Обща годишна депозиция от чуждестранни антропогенни източници на живак върху територията на България за 2019 г. (в kg и %) [58].

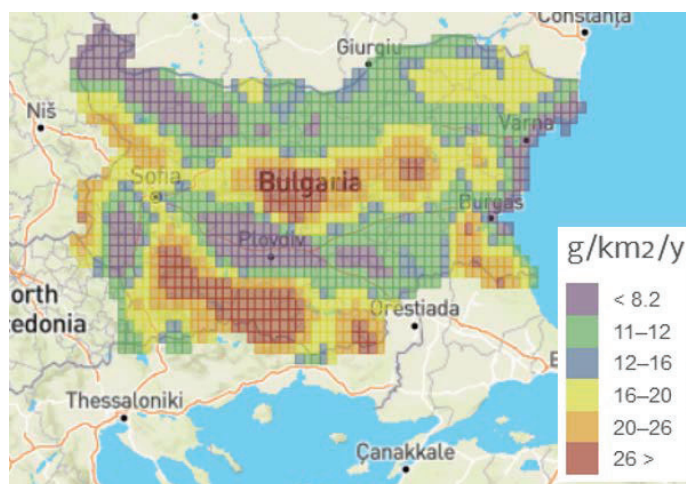
Моделираното пространствено разпределение на тоталната годишна депозиция на живак за 2019 г. е показано на Фиг. 15. В съгласие с изводите, направени в [43], и тук се наблюдава ясна тенденция към по-високи депозиции на живак в районите с по-голяма надморска височина, което може да се обясни със специфичната геохимия на основните скали, както и с вариациите в климата и по-големите количества валеж в тези райони.

Приносът на чуждестранните антропогенни източници на емисии върху депозицията на живак и разпределението ѝ на територията на страната за 2019 г. е представен на Фиг. 16. Тук се наблюдават процентно високи стойности на депозицията по границите със съседните страни. Най-слабо се усеща влиянието им по южното Черноморие и около районите с местни източници с по-високи емисии – около София и Перник, Пловдив, Стара Загора и Плевен.

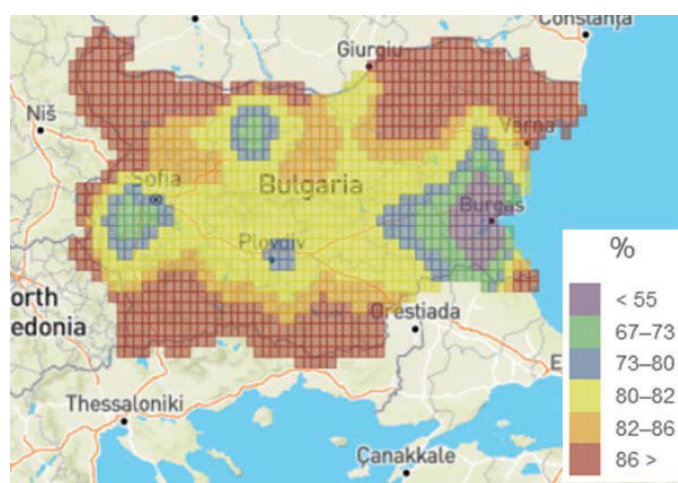
Гъсто населените градски зони са особено уязвими към всякакъв вид замърсяване на въздуха, тъй като голям брой хора са изложени на вредното влияние на разпространяваните по въздуха



прахови частици с различен химичен и механичен състав в това число и тежки метали. Моделните резултати за депозицията на Hg в застроени територии показват близки и по-ниски стойности в сравнение с показаните на Фиг. 15.



Фигура 15. Обща депозиция на живак върху територията на България за 2019 г. [58].



Фигура 16. Принос в % на чуждестранните антропогенни източници на емисии върху депозицията на живак на територията на България за 2019 г. [58].

## 6 Заключение

В заключение може да се каже, че измерванията на живак в околната среда в България са много ограничени и непълни. За разлика от други тежки метали живакът в газова форма е глобален фонов замърсител и на фоново ниво очакваните концентрации в атмосферата в България не би трябвало да се различават значително от наблюдаваните в средна и южна Европа. Резултатите за съдържанието на живак в почви и мъхове показват сходни и дори по-ниски концентрации в сравнение с други райони в Европа и Северното полукълбо.

Резултатите от измервания в комбинация с моделните резултати на ЕМЕП MSC-E за определяне на замърсяване с живак на територията на България са ясна индикация за по-малкото замърсяване от атмосферна депозиция на живак в сравнение с други тежки метали като олово, цинк, кадмий, арсен.

Задачата за организиране, финансиране и провеждане на системен мониторинг на депозицията на живак поне в един-два района в страната продължава да е от национално значение и би трябвало да намери решение в близко бъдеще.

Независимо че живакът не е основен замърсител във въздуха, почвата и водите, той доказано оказва силно негативен ефект върху човешкото здраве. Необходимо е предприемането на ефективни мерки за намаляването на емисиите на живак и неговите производни съединения. Някои превантивни мерки, които се предприемат в тази насока, са:

- намаляване на употребата на продукти, съдържащи живак и суровини, съдържащи нежелани живачни примеси;
- заместване с продукти и процеси без живак;
- въвеждане и прилагане на регулации, изграждане и подобряване на достъпа до подходящи съоръжения и депа за отпадъци, съдържащи живак, за да се ограничи неконтролираното им изхвърляне;
- използване на горива с ниско съдържание на живак и алтернативи като природен газ вместо въглища;
- използване на горива със състав, който прави живака по-лесен за контрол;
- други.

Не на последно място са необходими общо глобални усилия, мерки и контрол за ограничаване на емисиите, а оттам и на разпространението и отлагането на вредни вещества в атмосферата.

## Библиография

- [1] EC (2001) Council Decision of 4 April 2001 on the approval, on behalf of the European Community, of the Protocol to the 1979 Convention on Long-range Transboundary Air Pollution on Heavy Metals.
- [2] Nriagu J.O., Pacyna J.M. (1988) Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333: 134-139.
- [3] CACAR (2003) Canadian Contaminants Assessment Report II, Sources, Occurrence, Trends and Pathways in the physical environment, Northern Contaminants program, Minister of Indian Affairs and Northern Development, Minister of Public Works and Government Services Canada.
- [4] Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP) Convention of the United Nations Economic Commission for Europe – <http://www.unece.org/env/lrtap/welcome.html>.
- [5] EC (2007) Mercury and Lead Pollution: still a Critical Issue in Europe, Science for Environment Policy, DG Environment alert service.
- [6] UNEP Chemicals Branch (2008) The Global Atmospheric Mercury Assessment: Sources, Emissions and Transport. UNEP-Chemicals. Geneva.
- [7] WHO (2013) Mercury and health <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs361/en/>.
- [8] Стоянов С. (1999) Тежки метали в околната среда и хранителните продукти. Токсично увреждане на човека, клинична картина, лечение и профилактика. *Поредица Екология и здраве*, т. 2, Пенсофт, “ПаблицСайСет-Агри” ООД, София.
- [9] Pirrone N., Cinnirella S., Feng X., Finkelman R.B., Friedli H.R., Leaner J., Mason R., Mukherjee A.B., Stracher G.B., Streets D.G., Telmer K. (2010) Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmos. Chem. Phys.* 10: 5951-5964.
- [10] Munthe J., McElroy W.J. (1992) Some aqueous reactions of potential importance in the atmospheric chemistry of mercury. *Atmos. Environ. Part A. General Topics* 26(4): 553-557.
- [11] Hammerschmidt C.R., Lamborg C.H., Fitzgerald W.F. (2007) Aqueous phase methylation as a potential source of methylmercury in wet deposition. *Atmos Environ.* 41: 1663-1668.
- [12] Schroeder and Munthe (1998) Atmospheric Mercury – an Overview. *Atmos. Environ.* 32(5): 809-822.

- [13] Wright G., Gustin M.S., Weiss-Penzias P., Miller M.B. (2014) Investigation of mercury deposition and potential sources at six sites from the Pacific Coast to the Great Basin, USA. *Sci. Total Environ.* 470: 1099-1113.
- [14] Gustin M.S. (2012) Exchange of Mercury between the Atmosphere and Terrestrial Ecosystems. In: Liu G., Cai Y., O'Driscoll N. (eds.) *Environmental Chemistry and Toxicology of Mercury*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, pp. 423–451.
- [15] AMAP/UNEP Technical Report (2015) Global Mercury Modelling: Update of Modelling Results in the Global Mercury Assessment 2013. Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway/UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland. iv + 32 pp.
- [16] Travnikov O., Kleimenov M., Gusev A. (2021) Co-operative activities on Hg and POP pollution assessment within TF HTAP. [EMEP Technical Report 1/July 2021](#).
- [17] <https://www.moew.government.bg/bg/konvenciya-minamata-otnosno-jivaka/>.
- [18] Travnikov O., Ilyin I., Rozovskaya O., Varygina M., Aas W., Uggerud H.T., Mareckova K., Wankmueller R. (2012) Long-term changes of Heavy Metal Transboundary Pollution of the Environment (1990-2010). EMEP contribution to the revision of the Heavy Metal Protocol. [Status Report 2/2012](#).
- [19] Johansson S. (2021) Tackling Mercury Pollution of EU Waters, Policy and Researcher for Industrial Production. European Environmental Bureau, Published 16 December 2021.
- [20] European Pollutant Release and Transfer Regulation ([PRTR, 166/2006/EC](#)).
- [21] Travnikov O. (2021) Analysis and source attribution of long-term Hg pollution trends: proposal for multi-model assesment, MSC-E presentation at Task Force on Hemispheric Transport of Air Pollution (TF HTAP). [Workshop on Hg Trends and Source Attribution, Tuesday, 13 April 2021](#).
- [22] Gustin M.S., Amos H.M., Huang J., Miller M.B., Heidecorn K. (2015) Measuring and modeling mercury in the atmosphere: a critical review. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 15: 3777-3821.
- [23] Sprovieri F., Pirrone N., Bencardino M., D'Amore F., Angot H., Barbante C., Brunke E.-G., Cabrera F. A., Cairns W., Comero S., del C. Diéguez M., Dommergue A., Ebinghaus R., Feng X.B., Fu X., Garcia P.E., Gawlik B.M., Hageström U., Hansson K., Horvat M., Kotnik J., Labuschagne C., Magand O., Martin L., Mashyanov N., Mkololo T., Munthe J., Obolkin V., Islas M.R., Sena F., Somerset V., Spandow P., Vardè M., Walters C., Wängberg I., Weigelt A., Yang X., Zhang H. (2017) Five-year records of mercury wet deposition flux at GMOS sites in the Northern and Southern hemispheres. *Atmos. Chem. Phys.* 17(4): 2689-2708.

- [24] Gratz L.E., Keeler G.J., Miller, E.K. (2009) Long-term relationships between mercury wet deposition and meteorology. *Atmos. Environ.* 43: 6218-6229.
- [25] Fu X.W., Feng X., Dong Z.Q., Yin R.S., Wang J.X., Yang Z.R., Zhang H. (2010) Atmospheric gaseous elemental mercury (GEM) concentrations and mercury depositions at a high-altitude mountain peak in south China. *Atmos. Chem. Phys.* 10: 2425-2437.
- [26] Mason R., Choi A., Fitzgerald W., Hammerschmidt C., Soerensen C.L.A., Sunderland E. (2012) Mercury Biogeochemical Cycling in the Ocean and Policy Implications. *Global Biogeochem. Cy.* 119: 101-117.
- [27] Selin N.E., Jacob D.J., Park R.J., Yantosca R.M., Strode S., Jaeglé L., Jaffe D. (2007) Chemical cycling and deposition of atmospheric mercury: Global constraints from observations. *J. Geophys. Res.* 112(D2): D02308.
- [28] Pacyna J.M., Pacyna E.G., Aas W. (2009) Changes of emissions and atmospheric deposition of mercury, lead, and cadmium. *Atmos. Environ.* 43: 117-127.
- [29] Lindberg S., Bullock R., Ebinghaus R., Engstrom D., Feng X.B., Fitzgerald W., Pirrone, N., Prestbo E., Seigneur C. (2007) A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition. *Ambio* 36(1): 19-32.
- [30] Rühling E., Tyler G. (1968) An ecological approach to the lead problem. *Bot. Not.* 122: 248-342.
- [31] Marinova S., Yurukova L., Frontasyeva M.V., Steinnes E., Strelkova L.P., Marinov A., Karadzhinova A.G. (2010) Air pollution studies in Bulgaria using the moss biomonitoring technique. *Ecol. Chem. Eng.* 17(1): 37-52.
- [32] Gribacheva N.P., Gecheva G.M., Stefanova V.M. (2019) Air pollution monitoring with mosses in Western Rhodopes, Bulgaria. *Bulg. Chem. Commun.* 51(2): 256-260.
- [33] Stafilov T., Barandovski L., Šajn R., Baceva Andonovska K. (2020) Atmospheric Mercury Deposition in Macedonia from 2002 to 2015 Determined Using the Moss Biomonitoring Technique. *Atmosphere* 11: 1379.
- [34] Harmens H., Buse A., Büker P., Norris D., Mills G., Williams B. (2004) Heavy metal concentrations in European mosses: 2000/2001 survey. *J. Atmos. Chem.* 49: 425-436.
- [35] Harmens H., Mills G., Hayes F., Williams P., Temmerman L.D., Soja G., Stabentheiner E., Riss A., Zechmeister H.G., Zhuk I., et al. (2005) Air Pollution and Vegetation ICP Vegetation. Annual Report 2004/2005; ICP Vegetation Coordination Centre: Bangor, UK.
- [36] Harmens H., Norris D.A., Sharps K., Mills G., Alber R., Aleksiyenak Y., Blum O., Cucu-Man S.M., Dam M., De Temmerman L., et al. (2015) Heavy metal and nitrogen concentrations in mosses are declining across Europe whilst some “hotspots” remain in 2010. *Environ. Pollut.* 200: 93-104.

- [37] Steinnes E., Uggerud H.T., Pfaffhuber K.A., Berg T. (2015) Atmospheric Deposition of Heavy Metals in Norway - National Moss Survey M-595. Norwegian Institute for Air Research: Trondheim, Norway.
- [38] Den Hond E., et al. (2015) First steps toward harmonized human biomonitoring in Europe: demonstration project to perform human biomonitoring on a European scale. *Environ. Health Perspect.* 123: 255-263.
- [39] Jiskra M., et al. (2018) A vegetation control on seasonal variations in global atmospheric mercury. *Nature Geoscience* 11: 244-250.
- [40] Годишен бюлетин 1999 на Изпълнителната агенция по околна среда
- [41] Национален план за действие по Околна среда – Здраве 2008-2013 г.
- [42] Национален доклад за състоянието и опазването на околната среда в Р. България, 2021.
- [43] Ballabio C., Jiskra M., Osterwalder S., Borrelli P., Montanarella L., Panagos P. (2021) A spatial assessment of mercury content in the European Union topsoil. *Sci. Total Environ.* 769: 144755.
- [44] Panagos P., Jiskra M., Borrelli P., Liakos L., Ballabio C. (2021) Mercury in European topsoils: Anthropogenic sources, stocks and fluxes. *Environ. Res.* 201: 111556.
- [45] Доклад за екологична оценка на проект на Програма „Околна среда“ 2021-2027 г., Февруари 2021.
- [46] Наредба за стандарти за качество на околната среда за приоритетни вещества и някои други замърсители. ПМС № 256 от 1.11.2010 г. (обн. ДВ, бр. 88 от 9.11.2010 г.)
- [47] Доклад за състоянието на водите на територията на ИБР през 2020 г.
- [48] Регионален доклад за състоянието на околната среда през 2020 г. РИОСВ, Хасково.
- [49] Годишен доклад по околна среда (ГДОС) за 2020 г.
- [50] Shoumkova A., Stoyanova V. (2006) Trace Elements in Fly Ashes from “Varna”, “Bobov Dol”, “Maritza Iztok I”, “Maritza III”, “Republika” and “Rousse Iztok” Power Plants, Bulgaria. In: SGEM Conference 2006, Section II pp. 349-357.
- [51] Hristozova G., Marinova S., Strelkova L.P., Goryainova Z., Frontasyeva M.V., Stafilov T. (2014) Atmospheric Deposition Study in the Area of Kardzhali Lead-Zinc Plant Based on Moss Analysis. *Am. J. Anal. Chem.* 5: 920-931.
- [52] Kostova I. (2017) Abundance, distribution and mode of occurrence of mercury in Bulgarian low to medium-sulphur coals. *C. R. Acad. Bulg. Sci.* 70(9): 1279-1288.
- [53] Оценка на актуалното състояние на водите в Черноморски район за басейново управление за 2019 г.

- [54] Syrakov D. (1995) Bulgarian contribution to EMEP. Annual report for 1994, NIMH, Sofia-Moscow, March 1995.
- [55] Atanassov D., Todorov T., Spassova T. (1998) Subgrid modelling with respect to the operational regional heavy metal model of MSC-E. In: *Proceedings of Swedish-Bulgarian workshop Long-Range Air Pollution: From Models to Pollcles*, PENSOFT Publishers, pp. 85-93.
- [56] Spassova T., Todorov T. (1998) Computation of the lead and benzo(a)pyrene concentrations and depositions over South-Eastern Europe using the Bulgarian model EMAP. In: *Proceedings of Swedish-Bulgarian workshop Long-Range Air Pollution: From Models to Pollcles*, PENSOFT Publishers, pp. 95-103.
- [57] Syrakov D., Tzenkova A., Ivancheva J., Spassova T., Andreev V., Jolov G. (1998) Calculations of the Air Pollution and Pollutants Deposition Due to a Non-Ferrous Metal Plant. In: Gryning S.-E., Batchvarova E. (eds.) *NATO conference on Air Pollution Modeling and Its Application XIII*.
- [58] MSC E <https://www.msceast.org/index.php/bulgaria>.

# Critical Review of the Research on Atmospheric Deposition of Heavy Metals and Mercury in Bulgaria

**Tatiana Spassova<sup>\*</sup>, Blagorodka Veleva**

*National Institute of Meteorology and Hydrology (NIMH),  
66 Tsarigradsko shose Blvd., Sofia 1784, BULGARIA*

**Abstract:** The main purpose of this chapter is to collect and summarize available information on measurements, research and modeling of the dispersion and atmospheric deposition of heavy metals with a focus on mercury (Hg). The review is based on literature sources. A general idea of the state of the world and European researches on the topic is presented, as well as the Bulgarian place in these works. The main anthropogenic sources of mercury, its forms and ways of distribution in the environment are indicated. The long-distance transport and the intercontinental influence on the dynamics of Hg emissions and depositions on land and ocean surfaces are presented with graphs and discussed. Some methods for estimating the heavy metals (HM) and Hg deposition, with examples like human biomonitoring or biomonitoring in mosses, are described. There are no systematic studies of atmospheric mercury deposition in Bulgaria due to the need of developing expensive and labor-intensive methods including specialized sampling devices, specific storage conditions and highly specialized equipment for Hg analysis in water samples. Some statistics from national and regional reports on the state of the environment (SE) in the country and from foreign studies are commented. According to the latest National report on SE from 2021, the thermal power plants were pointed out as the sector with major mercury emissions in Bulgaria. Results from the local HM model, developed at NIMH, are commented. The Hg deposition over Bulgaria is presented on maps as modelled by EMEP MSC E. Some international normative documents regulating the limitation of certain pollutants with a large negative effect on human health and ecosystems are mentioned.

**Key words:** heavy metals, mercury, emissions and depositions, measurements and models.

---

<sup>\*</sup>Corresponding author e-mail: [tatiana.spassova@meteo.bg](mailto:tatiana.spassova@meteo.bg)



# АТМОСФЕРНА ДЕПОЗИЦИЯ В БЪЛГАРИЯ

Сборник статии по проект

Изследване на процеси на пренос и депозиция  
на атмосферни замърсители в България

ФНИ – проект ДН 04/4 от 15.12.2016

Херон Прес • София • ISBN 978-954-580-394-9