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.

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, събирани 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, химически състав, pH на валежите.

*Corresponding author e-mail: 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 (SO_2), азотни оксиди (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 SO_2, NO_x и органични киселини. Типичните стойности на pH на киселинните валежи, които са свързани с антропогенни емисии, са в диапазон 3.5-5.0. Емисиите на амоняк (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 EMEP[2] 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.

[2] www.emep.int

(a) (b)

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

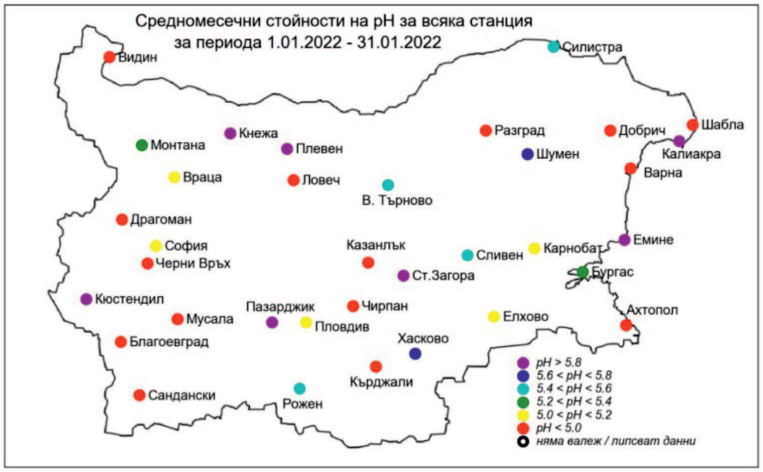
и отчитане на приноса на емисии от корабоплаването и селското стопанство [9–11, 19, 20].

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.[3]. Така може да се очаква влияние на емисии от морски транспорт в Черно и Средиземно море върху депозициите в страната.

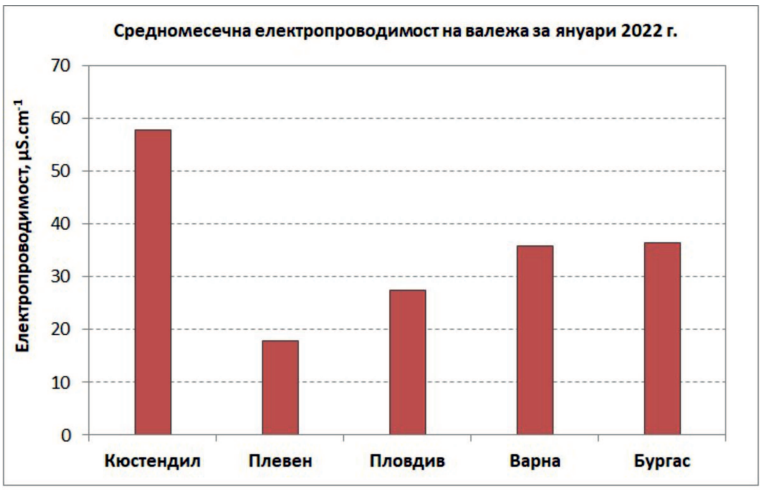
В НИМХ през 1989 г. бе създадена мрежата за мониторинг на химичния състав на валежите в България. Към момента тя се състои от 35 станции на територията на цялата страна, две от тях са високопланински (Мусала и Черни връх). В цялата мрежата оперативно се измерва киселинност/алкалност (pH) на валежите, а в 5 от тях от 2017 г. се измерва и специфичната електропроводимост (EC). 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 μS/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

[3] https://www.imo.org/en/OurWork/Environment/Pages/Special-Areas-Marpol.aspx



Фигура 2. Карта със средномесечните стойности на pH 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 (EC) 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 депозиции регулярно, на годишна база [25–31].

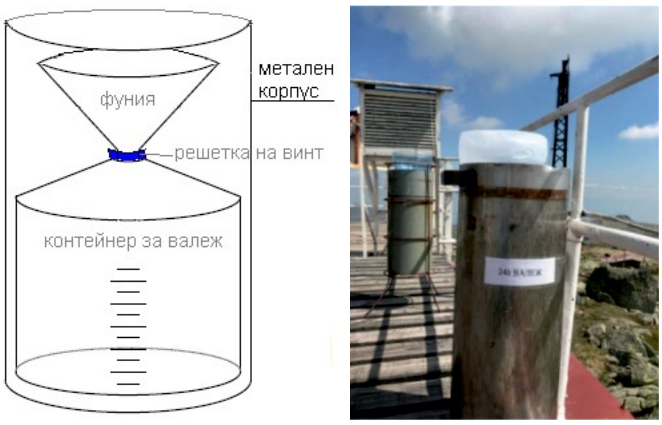
Целта на настоящата работа е да представи прилаганите в НИМХ методологии за изследване на химическия състав на различни по-вид отлагания, както и да коментира някои от получените експериментални резултати за синоптичните станции София, Черни връх и Ахтопол през 2017–2018 г.

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



(a) (b)

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

се състоят от бутилка и фуния, изработени от полиетилен терафталат (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 EMEP [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 уреда 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 пробовземащо (wet and dry only) WADOS (Kroneis GmBH), инсталирано в ЦМО София.

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

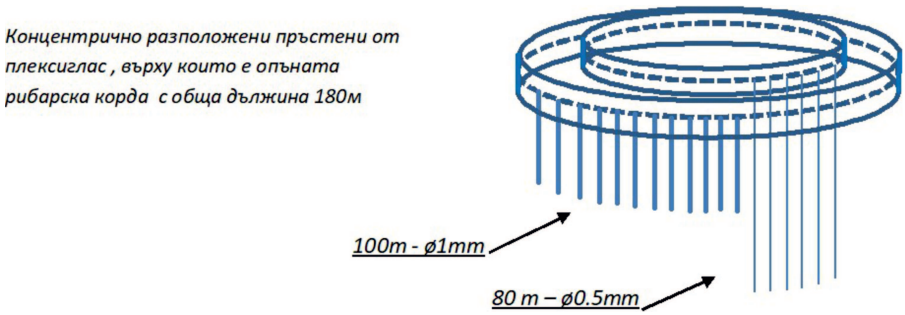
За събиране на проби от облачна вода, мъгла и скреж в НИМХ бяха изработени два напълно еднакви пасивни колектора (основен и резервен). Теорията, залегнала в принципа, на който е изграден колектора, е широко известна и подробно обяснена в много работи, посветени на физиката на аерозолите [32–34]. Става 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 в 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 μm са между 1 и 10, което оп-



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

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 pH и EC (от ляво на дясно) в София, Черни връх и Ахтопол.

звана е следната техника на анализ: Ion Chromatograph (ICS 1100, DIONEX) за SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-; ICP OES (Vista MPX CCD Simultaneous, VARIAN) за Na, K, Mg, Ca, Fe, Si, Cu, Zn; и Spectrophotometer S-20 за NH_4^+.

На всички проби непосредствено след пробонабирането им са измерени киселинност/алкалност (pH) и електропроводимост (EC) с помоща на pH 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. pH 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 заложени 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 бюлетини на НИМХ;
- сателитни снимки на Европейска организация за експлоатация на метеорологични спътници EUMETSAT и on line налични продукти[4], които наслагват различни параметри от прогностичния модел на Европейския център за прогноза на времето – ECMWF[5];
- 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[6];
- резултати от прогностичния модел за качеството на атмосферния въздух над Европа от системата Коперник (CAMS – CopernicusAtmospheric Modeling Service)[7];
- 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[8] и прогнозата на Европейския център за пожари[9].

[4] https://view.eumetsat.int/, http://www.eumetrain.org/
[5] http://www.eumetrain.org/eport.html
[6] https://sds-was.aemet.es/
[7] https://atmosphere.copernicus.eu/
[8] http://fires.globalforestwatch.org/map
[9] http://effis.jrc.ec.europa.eu/

3 Резултати и дискусия

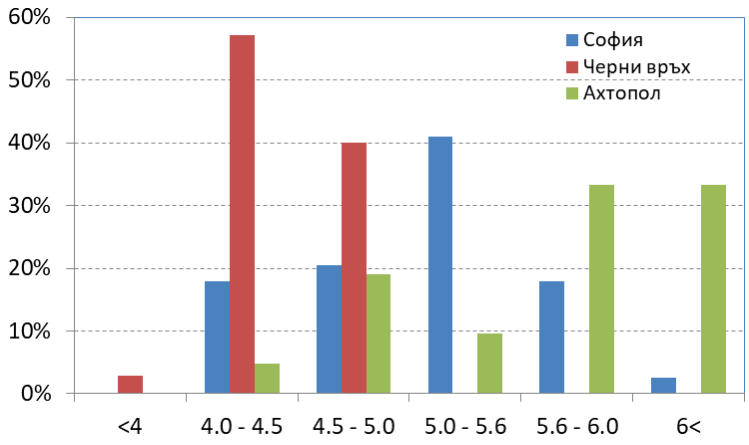
3.1 Сравнителен анализ на химическия състав на валежни проби от София, Черни връх и Ахтопол

Параметърът pH 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 pH 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 pH 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 pH на валежни проби от София, Черни връх и Ахтопол за периода юни–декември 2017 г.

Таблица 1. Средни, минимални и максимални стойности на pH, електропроводимост EC [μS/cm], основни катиони и аниони [mg/l]

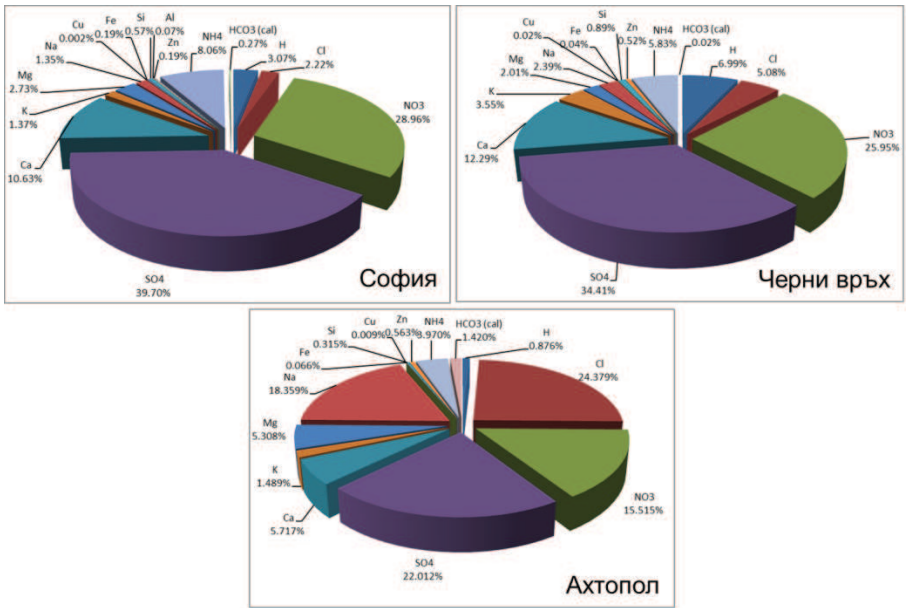
	София			**Черни връх**			**Ахтопол**		
	средна	min	max	средна	min	max	средна	min	max
pH	5.07	4.14	6.26	4.41	3.90	4.90	5.73	4.40	7.30
EC	18.89	4.20	68.70	26.08	5.00	89.20	32.35	11.30	87.80
Cl^-	0.39	0.04	2.41	1.19	0.05	10.51	6.11	0.25	35.74
NO_3^-	1.84	0.17	7.55	2.40	0.20	15.83	1.65	0.35	5.41
SO_4^{2-}	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
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 вкиселяващи йони (сулфати и нитрати) са измерени в пробите от станция Черни връх (20.28 mg/l за SO_4^{2-} и 15.83 mg/l за NO_3^-), което обяснява измерените ниски стойности на pH (средно pH $= 4.41$). Най-висока стойност на основния неутрализиращ йон (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 анализираните 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 m/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 μeq/l. Стойностите на H^+ са изчислени от измерените стойности на pH, а HCO_3^- са изчислени съгласно предложената в литературата формула [18]:

$$[HCO_3^-] = 5.1/[H^+].$$

Фиг. 10 показва, че с най-голям принос към общата маса на анализираните йони имат сулфатните йони (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 Cl^- (24.4%). Концентрацията на основните аниони и катиони във валежните проби за целия период на изследване също е различен за трите станции:

София:

$SO_4^{2-} > NO_3^- > Ca^{2+} > NH_4^+ > H^+ > Mg^{2+} > Cl^- > K^+ > Na^+ >$
$> Si > HCO_3^-(calc) > Fe > Zn > Cu;$

Черни връх:

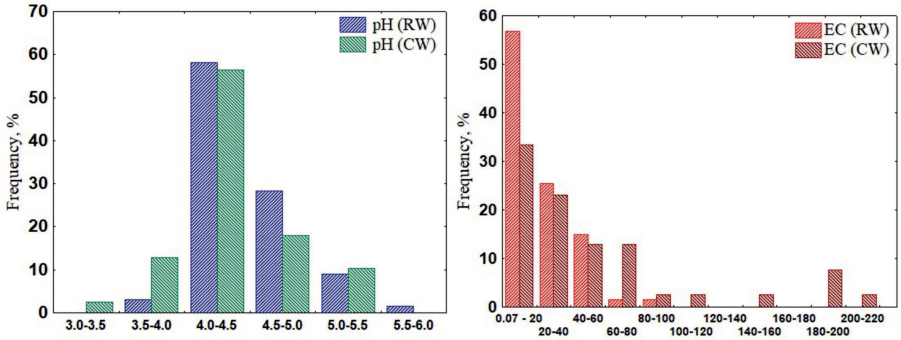
$SO_4^{2-} > NO_3^- > Ca^{2+} > H^+ > NH_4^+ > Cl^- > K > Na > Mg > Si > Zn > Fe > HCO_3(calc) > Cu;$

Ахтопол:

$Cl^- > SO_4^{2-} > Na^+ > NO_3^- > Ca^{2+} > Mg^{2+} > NH_4^+ > K^+ >$
$> HCO_3(calc) > H^+ > Zn > Si > Fe > Cu.$

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

Стойностите на pH 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 μS/cm. Разпределението на относителната честота на pH и EC за двата типа проби е представено на Фиг. 11. Анализът показва, че 100% от облачната вода и 98% от пробите от валежите имат pH стойност в киселинната област. Най-високият процент на стойностите на pH 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 pH, по-висока от 5.3. Около 10% от пробите CW и RW са слабо киселинни (5.0–5.5), а 28% от pH 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 pH за облачна вода и 5% от стойностите на pH за RW. Анализът на разпределението на относителната честота за електропроводи-



(a) (b)

Фигура 11. Разпределение на относителната честота на pH (a) и EC (b) за пробите от валеж (RW) и облачна вода (CW).

мостта, представен на Фиг. 11, показва, че 57% от стойностите на EC за RW и 33% от стойностите на EC на CW са в диапазона 0.07–20 μS/cm.

Процентът на стойностите на EC в диапазона 20–40 μS/cm е много близък и за двата типа проби (RW23% и CW25%), докато този процент в диапазона над 60 μS/cm е много различен: 3% за RW и 31% за CW. Облачните водни проби имат по-висока проводимост (0.7–202 μS/cm) от валежите (4.7–89 μS/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 EC стойности за CW и RW са съответно 56 μS/cm и 23 μS/cm.

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
Cl^-	1.36	0.05	26.94	63	1.17	0.1	8.05	40
NO_3^-	2.12	0.18	15.83	67	5.69	0.15	23.13	40
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
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

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:

за анийоните и за двата типа проби е

$SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^-$

и за останалите е

$Ca > K > NH_4^+ > Na > Si > Mg > Zn > Fe > Cu$ (RW) и

$Ca > NH_4^+ > K > Mg > Na > Si > Zn > Fe > Cu$ (CW).

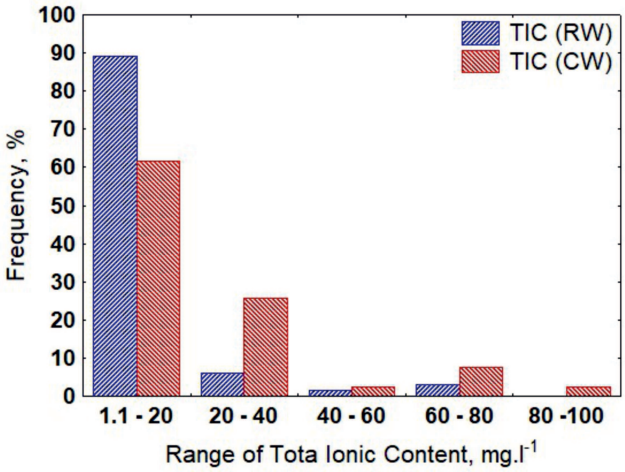
Концентрациите на основните подкисляващи йони (SO_4^{2-} и NO_3^-) за периода 2017–2018 г. варират от 0.15 до 39 mg/l, като по-високи стойности са измерени в облачната вода. Концентрациите на SO_4^{2-} варират от 0.6 до 39 mg/l за CW, и от 0.3 до 20.3 mg/l за RW. Концентрациите на NO_3^- варират от 0.15 до 23.1 mg/l за CW и от 0.18 до 15.8 mg/l за RW. Концентрациите на 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 NH_4^+, Ca, SO_4^{2-} and 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.

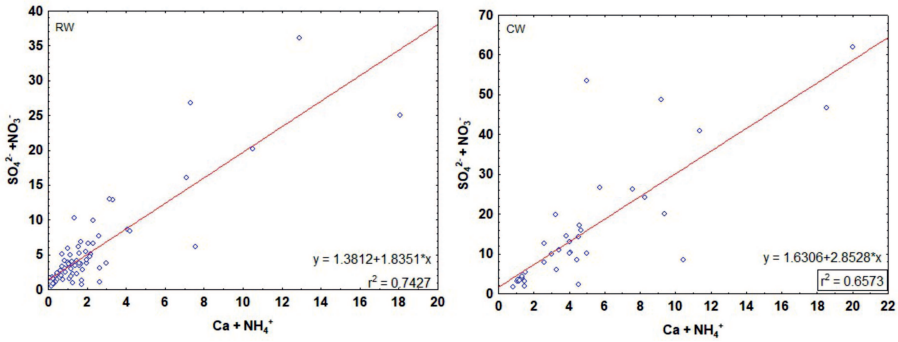
Потенциалът за подкиселяване на атмосферните отлагания обикновено се дължи на наличието на H_2SO_4, HNO_3 и органични киселини [1, 7, 38], а неутрализацията се дължи предимно на NH_3



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

и $CaCO_3$. На Фиг. 13 е представена линейната регресия между продуктите на окисление (SO_4^{2-} и NO_3^-) и елементите на неутрализация (Ca^{2+} и 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.



(a) (b)

Фигура 13. Връзка между продуктите на окисление (SO_4^{2-} и NO_3^-) и елементите на неутрализация (Ca^{2+} и NH_4^+),в определени в пробите от: (a) валеж и (b) облачна вода.

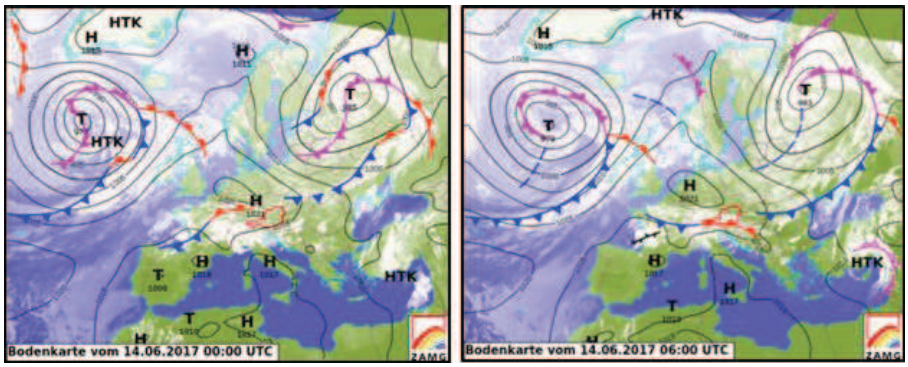
3.3 Съвместен анализ на физико-химичните параметри на валежите и атмосферната циркулация в трите станции

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 mg/l), нитратни (16.68 mg/l) и амониеви (2.52 mg/l) йони, има ниски концентрации и на мед (0.015 mg/l). Общото йонно съдържание е високо – 60.78 mg/l. Във валежната проба от 15 юни на Черни връх също преобладават сулфатни (7.34 mg/l), нитратни (5.48 mg/l) и амониеви (1.49 mg/l) йони. Общото йонно съдържание е 17.7 mg/l.

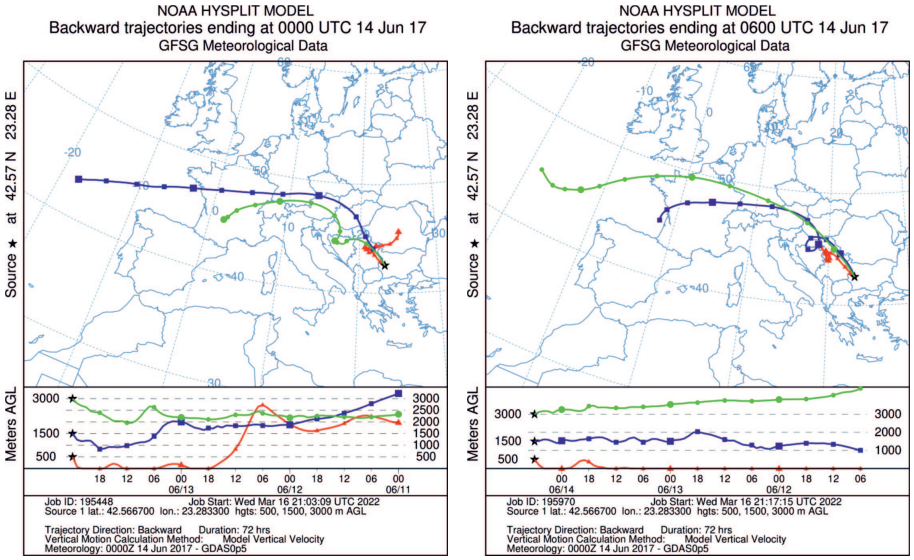
Фигура 14 показва сателитни карти на Европа с насложени атмосферни центрове за 14 юни в 00 UTC и 06 UTC, указващи приближаващото към страната смущение от север, северозапад.

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 цент-



(a) (b)

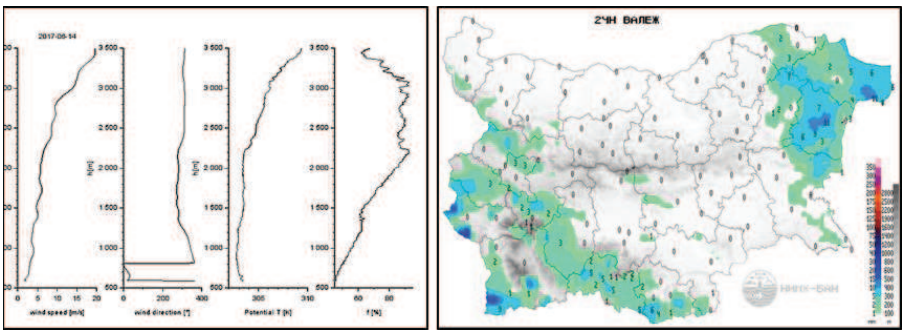
Фигура 14. Сателитни карти с означени приземни центрове за 14.06.2017 в 00 UTC (a) и 06 UTC (b). H – център на високо приземно налягане, T – център на ниско приземно налягане. (Източник https://www.zamg.ac.at).



(a) (b)

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

рална Европа. Данните от радиосондажа в София за 12 часа на 14 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.



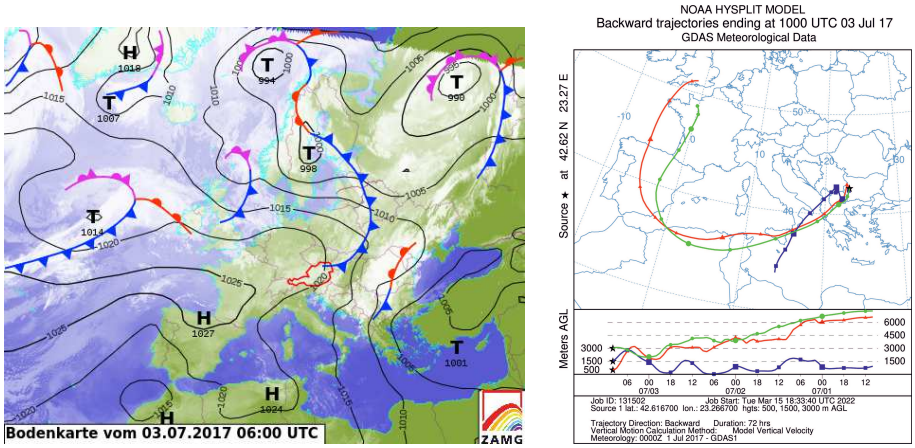
(a) (b)

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 концентрация 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 K (2.37 mg/l) и Si (0.67 mg/l) с по-високи

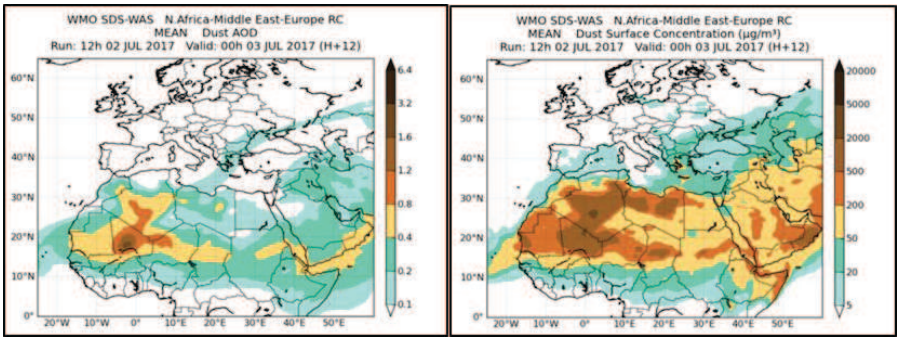


(a) (b)

Фигура 17. Сателитна снимка (a) с означени приземни центрове за 03.07.17 (източник https://www.zamg.ac.at) и обратни траектории (b) от модела HYSPLIT за Черни Връх на 03.07.17 10 UTC.

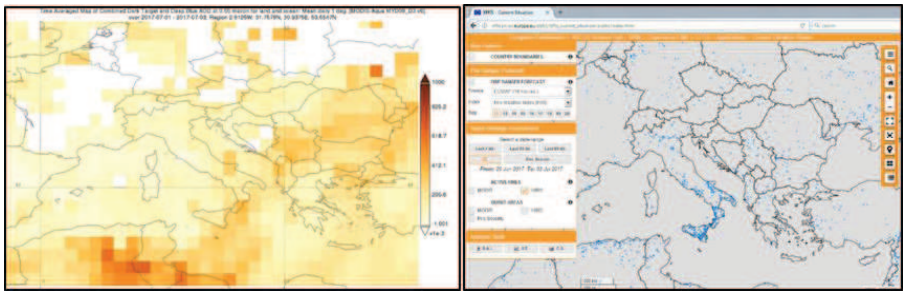
концентрации спрямо пробите от други периоди. Общото йонно съдържание е много високо (90.33 mg/l).

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 прашен аерозол в атмосферната колона, и приземните концентрации на прах са с увеличени стойности над Балканите. Сателитни данни за AOD (Фиг. 19a) също показват повишено съдържание на аерозолни час-



(a) (b)

Фигура 18. Моделни резултати на SDS-WAS за 03.07.17 00 UTC: (a) индекс за прах в колоната атмосфера Dust AOD; (b) приземна концентрация на прах [μg/m^3].



(a) (b)

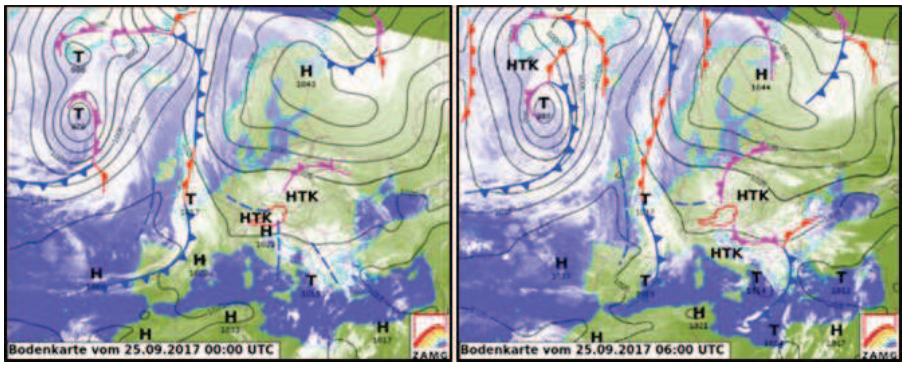
Фигура 19. Сателитна информация за; 9a) AOD at 550 nm (инструмент MODIS_Aqua) в периода 01–03.07.2017 (източник: https://giovanni.gsfc.nasa.gov/giovanni/); (b) активни пожари в периода 27.06–03.07.17 от инструмент VIIRS (източник: https://effis.jrc.ec.europa.eu/).

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, TIC е 53.3 mg/l.

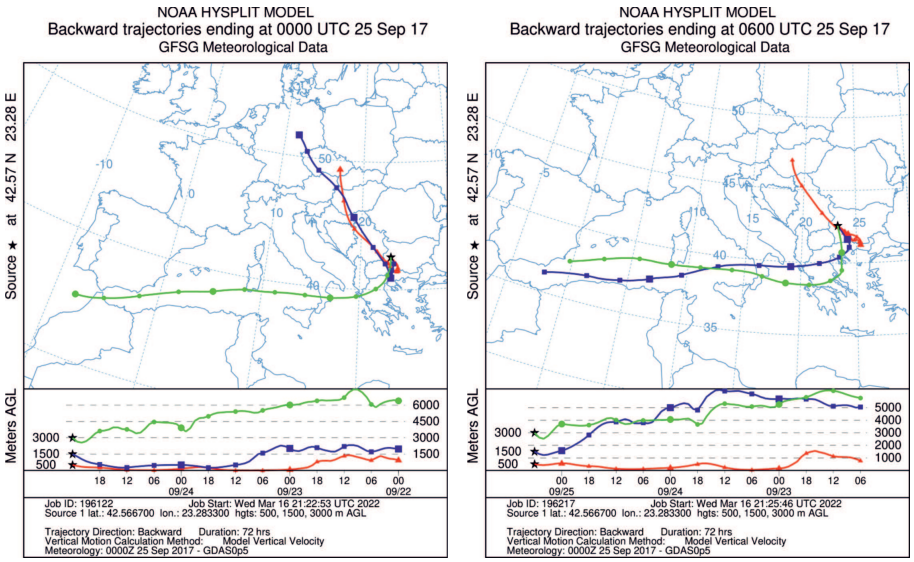
Фигури 20 и 21 показват карти на синоптичната ситуация и обратните траектории за София, указващи динамичния характер на въздушните маси за 25-и септември, като на 500 m потокът има югоизточна компонента, а в по-високите слоеве е от северозапад и юг. Общото йонно съдържание във валежната проба в София, 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 pH са в алкалната област (5.95),



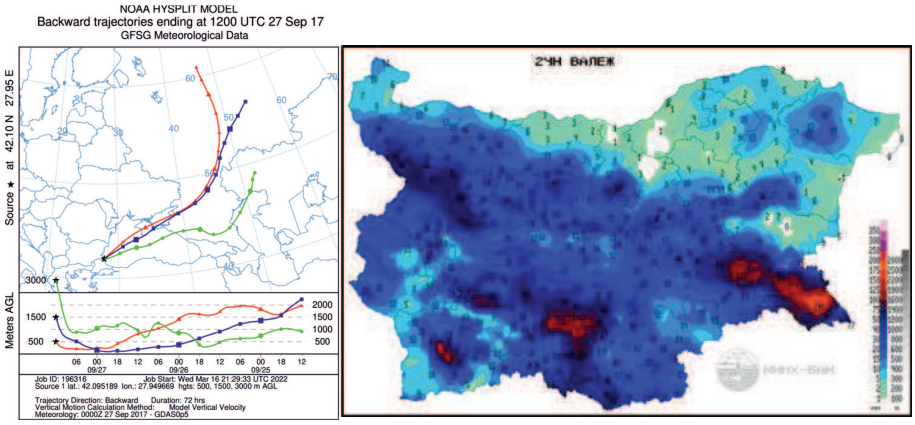
(a) (b)

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.



(a) (b)

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



(a) (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 Cl^- (35.74 mg/l), Na (16.99 mg/l), SO_4^{2-} (6.52 mg/l) и 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 EMEP 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 SO_4^{2-}, 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 SO2 и NO2 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 intercomparison 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*, **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.

*Corresponding author e-mail: elena.hristova@meteo.bg