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.

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

Емилия Георгиева^{*}, 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 повисоки 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 съоветно 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.

^{*}Corresponding author e-mail: emilia.georgieva@meteo.bg

ЕМИЛИЯ ГЕОРГИЕВА, ЕЛЕНА ХРИСТОВА, ДИМИТЪР СИРАКОВ, МАРИЯ ПРОДАНОВА

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 (SO_2) са от изгаряне на изкопаеми горива, напр. топлоелектрическите централи (ТЕЦ), работещи с въглища, петролни рафинерии и промишлени съоръжения. Азотните оксиди (NO_x) произхождат главно от мобилни източници (сухопътен, въздушен и воден транспорт), както и от стационарни горивни източници (промишлени инсталации). Емисиите на амоняк (NH₃) 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 (ЕМЕР) [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 ЕМЕР [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.

Настоящето 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 ЕМЕР 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 оперативно 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 EMEP-MSC-W [32], по-нататък обозначаван като EMEP-CTM. 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 – BgCWFS и EMEP-CTM, 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. BgCWFS 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 EMEP-CTM бяха изтеглени от свободно достъпните архиви за дневни и месечни данни от [34].

2.1.1 Кратък преглед на BgCWFS и EMEP-CTM

BgCWFS 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 оперативно 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]. BgCWFS е създадена през 2016 г. за рутинни изчисления на концентрации на атмосферни замърсители. Анализираните тук резултати са за домейн България. Подробно описание на BgCWFS, 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 СМАО 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 СМАО [46].

Отлаганията на серни съединения – мокри (S-WD) и сухи (S-DD), са оценени като сума от сулфати (SO₄²⁻), серен диоксид и сярна киселина. Отлаганията на азотни съединение от редуциран вид – мокри (RDN-WD) и сухи (RDN-DD), се изчисляват като сума от амоняк (NH₃) и амоний (NH₄⁺); отлаганията на азотни съединения от оксидиран вид, мокри (OXN-WD) и сухи (OXN-DD) – като сума от отлагания на нитрати (NO₃⁻), азотен оксид и азотен диоксид.

Предварителният анализ на мокрите отлагания на BgCWFS [25, 29] показа, 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. Тестовете 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 EMEP-CTM 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 EMEP-CTM е моделът ECMWF-IFS, интегрираната система за прогнози (IFS) на Европейския център за средносрочни прогнози на времето (ECMWF)². Подробности за EMEP-CTM (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 EMEP-CTM 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: EMEP-CTM 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-

²https://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). Годините в Табл. 1 съответстват на годините, за които моделите използват съответните емисии. Данните са извлечени от базата данни за емисии на EMEP [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 BgCWFS и EMEP-CTM [50]

	BG				EU-27		
	2015^{1}	2016^{2}	2017^{2}	2011^{1}	2016^{2}	2017^{2}	
SO_x	142	105	103	3963	2219	2177	
NO_x	116	110	100	9184	7695	7542	
NH ₃	45	46	45	3805	3869	3885	

 1 Използвани в BgCWFS; 2 Използвани в EMEP-CTM

Емисиите на SO_x, използвани за България в EMEP-CTM, са с около 27% по-малки от емисиите в BgCWFS. Разликите между двата модела за националните емисии на NO_x и NH₃ през споменатите години са много по-малки. Емисиите на SO_x в EU-27 имат позначителен 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 NH₃, 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_x [kt/y] в България: (а) ТЕЦ-ове и (b) промишлени предприятия; BgCWFS (2015 г.) – сини ленти, EMEP-CTM (2017 г.) – кафяви ленти, EPRTR (за 2017 г.) – сиви ленти. За номерата – вж. Табл. 2.

предприятия (Фиг. 1b). Цветните ленти на Фиг. 1 показват емисиите на SO_x (кило-тонове годишно) – стойности, които се използват от двата модела, и стойности, докладвани и налични в Европейския регистър за изпускането и преноса на замърсители (EPRTR) 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. 1а). За промишлените съоръжения (Фиг. 1b) основното надценяване от ЕМЕР-СТМ спрямо отчетените емисии на SO_x е за завода за производство на мед и преработка на метали "Аурубис" (номер 7 на картата). Емисиите на SO_x за съоръженията с номера от 1 до 10 са показани в Табл. 2. Последната колона в Табл. 2 включва емисии на SO₂ за ТЕЦове с номера 1 и 3 през 2017 г., определени по сателитни данни. Те са извлечени от глобалния каталог на големи източници на емисии на SO₂, съставен с използване на сателитния бордов инструмент за мониторинг на озон (OMI) [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 OMI. Фигура 2 показва осреднените за 2017 г. концентрации на SO₂ (в колоната атмосферен стълб) и NO₂ (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 EMEP-CTM; както са предоставени от регистъра EPRTR [51]; и както са определени по данни от сателитния инструмент ОМІ [53]

N⁰	Големи точкови източници на SO $_x$ в България	BgCWFS 2015	EMEP-CTM 2017	EPRTR 2017	OMI 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 найдобре изразени са емисиите на SO₂ от район на комплекса ТЕЦ "Марица Изток", открояват се и зони около София и Бургас. За концентрациите на NO₂ сателитните данни индикират като гореща точка мегаполиса Истанбул, докато за България слабо се открояват районът на София и магистрала "Тракия".



Фигура 2. Сателитни данни (ОМІ инструмент) за годишните концентрации на: a) SO₂ [DU] в атмосферната колона; b) NO₂ [$\times 10^{15}$ molecules/cm²] 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 – синоптична 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



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

сухо отлагане са събирани на месечна база в София и 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 Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , катион 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 (SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺) се умножава по наблюдаваното количество на валежите [l/m²]. Концентрацията на сулфати от антропогенен произход (nss_SO₄²⁻) е оценена чрез корекция въз основа на предположението, че натрият е индикатор за морска сол: [nss_SO₄²⁻] = [SO₄²⁻] - (0.25×[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,

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

отколкото за топлото полугодие, докато при EMEP-CTM средният 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 ЕМЕР-СТМ, 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 ЕМЕР-СТМ, съответно с около 12% и 28%. Сравнението за студеното и топлото полугодие показа 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 показа 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 [mg/m²] на серни (S) и азотни съединения в
редуциран (RDN) и оксидиран вид (OXN), симулирани от BgCWFS и EMEP-
СТМ: средни годишни, студено полугодие (януари-март и октомври-
декември), топло полугодие (април–септември) на 2017 г.

Период	Модел	S	RDN	OXN
	BgCWFS	483	107	47
Студено полугодие	EMEP	224	109	55
	BgCWFS	593	136	40
топло полугодие	EMEP	205	161	69
	BgCWFS	1076	243	87
<i>5а годината</i>	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 EMEP-CTM 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 TEЦ-ове "Марица Изток", докато на картата на EMEP-CTM това е медодобивният завод "Аурубис". Както беше обсъдено в раздел 2.1.2, EMEP-CTM 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 EMEP-CTM, докато вторият източник ("Аурубис")



Фигура 5. Мокри отлагания [mg/m²] за 2017 г.: (a) BgCWFS, (b) EMEP-CTM, (c) разлики (BgCWFS – EMEP-CTM). 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 BgCWFS и EMEP-CTM за мокрите отлагания (Фиг. 5с) показват, че мокрите депозиции на серни и редуцирани азотни съединения от BgCWFS са по-високи от тези на EMEP-CTM за цялата страна, докато за мокрите депозиции на оксидираните азотни съединения е вярно обратното. По-големите градски зони се забелязват като горещи точки за OXN-WD на картата на EMEP-CTM, докато такива градски горещи точки липсват на картата на BgCWFS. Това предполага дефицит в емисиите на NO₂, използвани в BgCWFS.

За най-югоизточната част на страната, характеризираща се с множество природозащитни зони, и двата модела показват повисоки 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 BgCWFS са по-високи с коефициент 6–7 от тези на EMEP-CTM, отразявайки използваните по-големи SO_x емисии в BgCWFS. Разликата за S-DD между студено и топло полугодие е много по-значима в резултатите на BgCWFS, отколкото в тези на EMEP-CTM. BgCWFS резултатите

Таблица 5. Сухи отлагания [mg/m²] на серни (S) и азотни съединения в
редуциран (RDN) и оксидиран вид (OXN), симулирани от BgCWFS и EMEP-
СТМ за България: средни годишни, студено полугодие (януари-март и
октомври–декември), топло полугодие (април–септември) на 2017 г.

Период	Модел	S	RDN	OXN
	BgCWFS	470	59	47
Студено полугодие	EMEP	60	49	55
	BgCWFS	287	89	40
топло полугодие	EMEP	52	59	69
	BgCWFS	757	148	87
за годината	EMEP	112	108	124

указват значително по-високи серни отколкото азотни депозиции (подобно на резултатите за мокри отлагания). Обратно, EMEP-CTM стойностите за сухата депозиция на серни съединения са подобни на тези за азотните съединения. По отношение на сухите OXN-DD отлагания EMEP-CTM указва, че те преобладават над S-DD и RDN-DD. Резултатите за OXN-DD от BgCWFS са с около 30% помалки от тези на EMEP-CTM, 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/m²] за 2017 г.: (а) BgCWFS; (b) EMEP-CTM; (c) разлики (BgCWFS – EMEP-CTM). 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 повисоки стойности в източната част на страната, където крайбрежните големи градове се виждат по-добре на картата на ЕМЕР-СТМ. 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 съединение (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 ЕМЕР-СТМ. 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) Nдепозиции. BgCWFS дава значително превишение на серните над азотните отлагания, докато ЕМЕР-СТМ показва превишение на отлагането на азот над отлагането на сяра с около 14%.



Общо отлагане [mg/m²] 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 ЕМЕР-СТМ отклонението за мокрите депозиции на серни съединения е 58% с подценяване за всички станции. В друго проучване, базирано на сравнение на ЕМЕР-СТМ с данни от мрежата за наблюдение на ЕМЕР 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 EMEP-CTM 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 ЕМЕР-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 EMEP-CTM на местата за вземане на проби въпреки използва-



ЕМИЛИЯ ГЕОРГИЕВА, ЕЛЕНА ХРИСТОВА, ДИМИТЪР СИРАКОВ, МАРИЯ ПРОДАНОВА

Фигура 8. Сравнение на мокри отлагания [mg/m²] за: (а) София; (b) Черни връх; (c) Ахтопол; (d) сравнение на моделните валежи [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 пе-

ДЕПОЗИЦИИ НА СЕРНИ И АЗОТНИ СЪЕДИНЕНИЯ В БЪЛГАРИЯ



Фигура 9. Сравнение на сухи отлагания [mg/m²] от BgCWFS, EMEP-CTM и наблюдения за: (а) София; и (b) Ахтопол; период юни–септември 2017 г.

риода се различават и по емисиите. През есенно зимния период 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 повисоки, отколкото в София за целия период от юни до декември



Фигура 10. Сравнение на сухи отлагания [mg/m²] от BgCWFS, EMEP-CTM и наблюдения за: (а) 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 SO₂, наблюдавана в Бургас на фоновата градска станция BG0056 "Меден рудник" (недалеч от "Лукойл Нефтохим"), е със средна стойност 8.90 µg/m³ за целия период. В същото време средната концентрация на SO₂ в София, наблюдавана на фоновата градска станция BG0079 "Младост" в близост до мястото за вземане на проби, е значително по-малка ($3.12 \ \mu g/m^3$). 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 найвероятно 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 ЕМЕР-СТМ 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., показа недостатъци в ЕМЕР-СТМ, 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. ЕМЕР-СТМ се подлага на годишна валидация въз основа на наблюдения в пунктовете за мониторинг на ЕМЕРмрежата 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 ЕМЕР-СТМ. 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 EMEP-CTM (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 OXN. 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% поголеми, 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], показа 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 оксидирани 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 ЕМЕР-СТМ (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 ЕМЕР-СТМ (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 ЕМЕР-СТМ със средно 57%. Като отчетем факта, че средните за страната OXN-WD стойности са по-малки от тези на ЕМЕР-СТМ, получените за станциите подобри 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 EMEP-CTM 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 BgCWFS и EMEP-CTM 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 ОХN-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

- 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., Gliß 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: <u>https://nadp.slh.wisc.edu/networks/national-trends-network/</u> (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., Solmon 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-MSC-W. 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 (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 (accessed on 21 January 2022).
- [34] EMEP MSC-W modelled air concentrations and depositions, Available online: 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.

ЕМИЛИЯ ГЕОРГИЕВА, ЕЛЕНА ХРИСТОВА, ДИМИТЪР СИРАКОВ, МАРИЯ ПРОДАНОВА

- [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, photooxidants, 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/webdabemission-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 SO2 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 (SO2) 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 (accessed 20 January 2022).
- [59] Tyrlis 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., Ganev 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 (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^{*}, Elena Hristova, Dimiter Syrakov, Maria Prodanova

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

In this part results from two chemical transport Abstract: 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.

^{*}Corresponding author e-mail: emilia.georgieva@meteo.bg