# 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.

## АТМОСФЕРНИ ДЕПОЗИЦИИ В АХТОПОЛ

## Христина Кирова\*, Емилия Георгиева, Елена Христова

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

Резюме: Основната цел на настоящата работа е да се обобщят резултатите за сухи и мокри отлагания в района на Axтопол въз основа на данни от експериментални кампании и резултати от модели. Периодът на изследване обхваща 4 години – от 2014 до 2018 г. Анализът на данни от различните експериментални кампании показва, че валежите в Ахтопол са предимно с киселинен характер (pH < 5.6), който се дължи на високото съдържание на сулфатни и нитратни йони (SO $_4^{2-}$ и NO<sub>3</sub>). Приносът на аниони към общата маса на елементите е по-голям от този на катионите. Отлаганията са силно повлияни и от морския аерозол чрез по-високите концентрации на хлорни и натриеви йони ( $Cl^-$  и  $Na^+$ ). За периодите на кампаниите са коментирани и резултати от две системи, използващи съвременни химически транспортни модели. Това са българската система за прогноза на химичното време (БгСПХВ) и моделът ЕМЕР MSC-W, използван за ежегодни оценки за замърсяването на въздуха и депозициите в Европа в рамките на програмата ЕМЕР. Както измерванията, така и моделите указват повишени депозиции на серни и азотни съединения. Влиянието на далечния пренос върху киселинността и химическия състав на валежите в Ахтопол е илюстрирано за няколко типични синоптични ситуации.

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

## 1 Въведение

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

<sup>\*</sup>Corresponding author e-mail: Hristina.Kirova@meteo.bg



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

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

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

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



#### Фигура 1. рН скала.

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

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

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

Процесите на окисляване на почви и водни басейни са естествени процеси, протичащи в природата в геоложки мащаби (двустъпков процес: бавно намаляване на  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$  и заместването им от  $H^+$ , Al, Fe, и Mn йони), но човешките дейности съществено са ги ускорили. Вкиселяващите вещества могат да са с естествен произход (от външни източници за дадена екосистема) – от вулканична дейност, емисии на диметил сулфид ( $C_2H_6S$ ) от океани и с малък принос емисии на сулфиди от сладководни влажни зони [12]. Големи концентрации на вкиселяващи вещества могат да се отделят при антропогенни дейности. При изгаряне на изкопаеми горива (за производство на енергия, от индустрията, от транспорта) се отделят серен диоксид и азотни оксиди, а от селскостопанските дейности основен източник е амонякът.

Киселинността на почвите се влияе от сложна съвкупност от физични, биологични и химични взаимодействия. Ще споменем схематично само циклите на азота (N) и сярата (S). Голяма част от растенията могат да поемат неорганичен N или като NH<sup>+</sup><sub>4</sub>, или NO<sup>-</sup><sub>3</sub>,

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

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

#### ХРИСТИНА КИРОВА, ЕМИЛИЯ ГЕОРГИЕВА, ЕЛЕНА ХРИСТОВА



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

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

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



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

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>https://parks.bg/

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

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

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

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

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

# 2 Експериментални кампании в Ахтопол и някои резултати от тях

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

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



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

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

Таблица 1. Проведени експериментални кампании в метеорологична об-
серватория Ахтопол (2014–2018 г.) и химически анализ на събраните про-
би

Анализирани елементи	Метод на определяне				
$\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{NH}_4^+$	Hach LANGE фотометър				
К+, Na+ и метали:	ISP				
Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Zn, Cd, Cu, Pb	101				
pH	pH/EC/TDS meters, HI9811-5 Hanna				
2016 (11-15 октомври) суха, мокра, обща депозиция					
$Cl^{-}, SO_{4}^{2-}, NO_{3}^{-}$	ICS 1100, DIONEX				
NH <sub>4</sub>	спектрофотометър S-20				
Ca, Mg, K, Na, Fe, Si, Zn, Cu	ICPOES				
pH	pH/EC/TDS meters, HI9811-5 Hanna				
2017 (23-30 август) суха, мокра депозиция					
$Cl^{-}$ , $SO_{4}^{2-}$ , $NO_{3}^{-}$	ICS 1100, DIONEX				
NH <sub>4</sub>	спектрофотометър S-20				
Ca, Mg, K, Na, Fe, Si, Zn, Cu	ICPOES				
pH	pH/EC/TDS meters, HI9811-5 Hanna				
2017 (юни –декември) 2018 (януари-ноември) суха и мокра депозиции					
$Cl^{-}, SO_{4}^{2-}, NO_{3}^{-}$	ICS 1100, DIONEX				
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	спектрофотометър S-20				
Ca, Mg, K, Na, Fe, Si, Zn, Cu	ICPOES				
рН	inoLab Multi 9310 Set IDS, WTW				

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

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

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

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

$$Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Na^+ > NH_4^+,$$

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

Разположението на станцията на морския бряг обяснява повисокото съдържание на хлориди във валежните проби. Киселинният характер на пробите е следствие на високите концентрации на  $SO_4^{2-}$ и NO<sup>3-</sup>.

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

$$Cl^{-} > SO_4^{2-} > NO^{3-},$$

съответно 15.47, 7.10 и 5.23 mg/l.

Концентрациите на основните катиони в DD пробите са в реда:

$$Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Na^+ > NH_4^+,$$

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

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

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

$$Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^+ > K^+ > NH_4^+.$$

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

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

#### АТМОСФЕРНИ ДЕПОЗИЦИИ В АХТОПОЛ



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

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

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

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

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

#### ХРИСТИНА КИРОВА, ЕМИЛИЯ ГЕОРГИЕВА, ЕЛЕНА ХРИСТОВА



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

$$\begin{split} \mathbf{WP1}: \mathrm{SO}_4^{2-} > \mathrm{NO}_3^- > \mathrm{Cl}^- > \mathrm{Ca} > \mathrm{NH}_4^+ > \mathrm{K} > \mathrm{Mg} > \mathrm{Zn} > \mathrm{Fe}, \\ \mathbf{WP2}: \mathrm{Cl}^- > \mathrm{SO}_4^{2-} > \mathrm{NO}_3^- > \mathrm{Ca} > \mathrm{NH}_4^+ > \mathrm{K} > \mathrm{Mg} > \mathrm{Zn} > \mathrm{Fe}, \end{split}$$

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

Елементният анализ показва разлика в химичния състав на депозициите при пренос от морето и при пренос от сушата. Във WP2 концентрацията на Cl<sup>-</sup> (3.25 mg/l) е около 4 пъти по-голям спрямо първия период, указваща влияние от морето. Всички останали йони са с по-високи концентрации (от 40 до 170%) през втория валежен период като вкиселяващите  $SO_4^{2-}$  и NO\_3<sup>-</sup> са с концентрации съответно 2.6 mg/l и 2.3 mg/l. Йонът с най-висока концентрация от 3.3 mg/l е Cl<sup>-</sup>. Подредбата на йоните в пробата от общо утаяване следва реда на елементите от WP1, като стойностите на концентрациите са по-ниски от WP2, но по-високи от WP1 (с изключение на К и Zn). В сухата проба се наблюдава влиянието на ресуспензията на прах/почва (51% принос на Са и Si) и на морския аерозол (с принос

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

$$\operatorname{Ca} > \operatorname{Cl}^- > \operatorname{SO}_4^{2-} > \operatorname{Na} > \operatorname{Mg} > \operatorname{Si} > \operatorname{NO}_3^- > K.$$

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

 $\rm Cl^- > SO_4^{2-} > Na > NO_3^- > K > Ca > Zn > Mg > NH_4^+ > Fe,$ Си и Si са под ГО.

Концентрациите на анализираните елементи в сухата проба следват реда:

 $\rm Cl^- > SO_4^{2-} > K > Na > NO_3^- > Ca > NH_4^+ > Mg > Si > Zn,$  Си и Fe са под ГО.

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



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

1.2 mg/l, а на  $NO_3^-$  под 1 mg/L. Влиянието на морския аерозол (Cl<sup>-</sup> и Na) е с относителен принос от 40% и е свързано с преобладаващата посока на вятъра за периода.

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

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

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

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

Морският аерозол (Cl<sup>-</sup> и Na) е с най-съществен принос към общата маса, съответно 62.9% и 48.4% в топлия и студения период. Cl<sup>-</sup> е единственият йон, чиято осреднена концентрацията (7.5 mg/l значително намалява в студения период (с около 30%) спрямо осреднената концентрация в ТП (Фиг. 7). Нарастването на сулфатите и сумарния N (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) през СП спрямо ТП са съответно 58% и 46%. Приносът на отделните елементи следва реда:

## топъл период :

$$\begin{split} & Cl^- > Na > SO_4^{2-} > NO_3^- > Ca > Mg > K > NH_4^+ > Zn > Si > Fe > Cu, \\ & \textbf{студен период}: \\ & Cl^- > SO_4^{2-} > Na > NO_3^- > Ca > NH_4^+ > K > Mg > Zn > Si > Fe > Cu. \end{split}$$

#### АТМОСФЕРНИ ДЕПОЗИЦИИ В АХТОПОЛ



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

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

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



Фигура 8. Роза на вятъра в станция за станция Ахтопол 2018 г.: (а) юли; и (б) август. Данните са едночасови, осреднени от 10 минутни измервания от автоматичен ветромер MS&E – Wind2.

#### ХРИСТИНА КИРОВА, ЕМИЛИЯ ГЕОРГИЕВА, ЕЛЕНА ХРИСТОВА

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

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

MIN pH	MAX pH	AVE pH	Q [mm]	Ν
4.40	4.70	4.45	36.60	8

Подредбата по концентрациите на анализираните елементи е:

## за юли (мокра) :

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> >NO<sub>3</sub><sup>-</sup> >Cl<sup>-</sup> >Ca<sup>2+</sup> >Mg<sup>2+</sup> >Na<sup>+</sup> >NH<sub>4</sub><sup>+</sup> >Si >K<sup>+</sup> >Zn >Fe >Cu; **за юли (суха)**:

 $Cl^{-} > Ca = SO_4^{2-} > NO_3^{-} > NH_4^{+} > Mg > Na;$ 

К, Си, Fe, Si и Zn са под ГО;

## за август :

 $Cl^{-} > Na > SO_{4}^{2-} > NO_{3}^{-} > Ca > Mg > NH_{4}^{+} > Zn;$ 

К, Си, Fe и Si са под ГО.

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

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

### АТМОСФЕРНИ ДЕПОЗИЦИИ В АХТОПОЛ



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

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

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

ХРИСТИНА КИРОВА, ЕМИЛИЯ ГЕОРГИЕВА, ЕЛЕНА ХРИСТОВА

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

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

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

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



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

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

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



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

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

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



Фигура 12. Депозиции на азотни (N-DD) и серни съединения (S-DD) [mg/m<sup>2</sup>] на територията на страната. Местоположението на Ахтопол е отбелязано с кръгче. Данните са от модела ЕМЕР за 2018 г.

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

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

Валежите в Ахтопол често са свързани със синоптични обстановки, при които районът е под влиянието на преминаващи циклони южно от страната. В случаите, когато преместването на тези образования е блокирано от област на високо налягане на североизток от страната, има условия за бурно време и продължителни дъждове в района на Ахтопол. Влиянието на пътя на циклоните върху химичния състав на валежите за кампанията от 2014 г. е анализирано в [30]. Циклоните, оказващи въздействие върху трансграничния район България-Турция, са класифицирани в две групи (CG1, CG2) в зависимост от техните пътища. Група 1 (CG1) обхваща системи с ниско атмосферно налягане с произход от северна и североизточна Европа и пренос на въздушни маси към района от север (N, NW и NE). Група 2 (CG2) включва циклони, приближаващи района от южна посока (юг или югозапад през Средиземно море). Произходът им е най-често в Генуезкия залив с последващо придвижване през Италия, Гърция и Егейско море, или от Северна Африка. Стойностите на минималната, средната и максимална стойности на рН за циклоните от CG1 са 4.30, 6.04, 7.40 и съответно 4.00, 6.14, 7.43 за циклоните от CG2. Приносът на основните аниони към общата маса на елементите и в двете групи циклони е по-голям отколкото на катионите. Катионът с най-висока концентрация в CG1 и CG2 е  $Ca^{2+}$ , анионите с най-голям принос са  $Cl^-$  и  $SO_4^{2-}$ .

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

#### ХРИСТИНА КИРОВА, ЕМИЛИЯ ГЕОРГИЕВА, ЕЛЕНА ХРИСТОВА



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

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

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

 $SO_4^{2-} > Ca > NO_3^- > Cl^- > K > Mg > Na > NH_4^+;$ Со, Сг, Мл, Мо, Сd, Сu и Pb са под ГО.

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

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

#### АТМОСФЕРНИ ДЕПОЗИЦИИ В АХТОПОЛ



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

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

> $SO_4^{2-} > Ca > Cl^- > NO_3^- > Mg > Na > NH_4^+ > K;$ Со, Сг, Мп, Мо, Сd и Pb са под ГО.

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

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

> $Cl^- > SO_4^{2-} > K > Ca > Mg > NO_3^- > Na > NH_4^+;$ Co, Cr, Mn, Fe, Mo, Cd, Cu и Pb са под ГО.

Измерената концентрация на Zn е 10.8 µg/l.

#### ХРИСТИНА КИРОВА, ЕМИЛИЯ ГЕОРГИЕВА, ЕЛЕНА ХРИСТОВА



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

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



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

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

> $SO_4^{2-} > Cl^- > Ca > NO_3^- > Mg > Na > K > NH_4^+$ ; Co, Cr, Fe, Zn, Mn, Mo, Cd и Pb са под ГО.

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

## 5 Заключителни бележки

Направен е обзор на изследванията, свързани с атмосферни депозиции в станция Ахтопол за периода 2014–2018 г. Те включват както експериментални кампании с различна продължителност за измерване на суха, мокра и обща депозиция, така и използване на различни моделни системи за пространствено-временното разпределение на депозициите в избрани периоди. Независимо от различната продължителност на кампаниите и в разликите в методите за химически анализ се очертават някои характерни особености. Анализираните данни показват, че валежите в Ахтопол са предимно с киселинен характер (pH < 5.6). Киселинният характер на пробите се обяснява с високите концентрации на  $SO_4^{2-}$ и  $NO^{3-}$ . Сумарният принос на катионите (58–75%) е по-голям от този на анионите във всички кампании с изключение сухата проба от експеримент 11-15.10.2016. През този екмеримент приносът на катиони към общата маса е около 34%.

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

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

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

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

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

### Библиография

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

rope (EMEP). Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP), UN-ECE (last accessed 2022/01/20).

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

J., Pirovano G., Pouliot G., San Jose R., Savage N., Schroder W., Sokhi R., Syrakov D., Torian A., Tuccella P., Wang K., Werhahn J., Wolke R., Zabkar R., Zhang Y., Zhang J., Hogrefe C. Galmarini S. (2015) Evaluation of operational online-coupled regional air quality models over Europe and North America in the context of AQMEII phase 2. Part II: Particulate Matter. *Atmos. Environ.* 115: 421-441.

- [17] SAAP4FUTURE: Scientific report. http://meteorology.meteo.bg/saap4fu ture/index.html (last accessed 2022/01/20).
- [18] Batchvarova E., Calidonna C., Barantiev D., Kirova H., Georgieva E., Kolarova M., Hristova E., Syrakov D., Prodanova M., Ammoscato I., Avolio E., Gulli D., Lo Feudo T., Torcasio C. R., Chianese E., Riccio A. (2017) Meteorology and air pollution at a coastal site - experiment and modeling. In: *Proceedings of the 18th International Conference on Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes* (HARMO18). 9-12. Oct 2017, Bologna, Italy.
- [19] Batchvarova E., Calidonna C., Kolarova M., Ammoscato I., Barantiev D., Hristova E., Kirova H., Neykova R., Savov P., Kolev N., Torcasio C. R., Avolio E., Gulli D., Lo Feudo, T., Chianese E., Riccio A. (2019) Meteorology and air pollution experiment at the Black Sea coastal site Ahtopol – 2017. In: *AIP Conference Proceedings 10th Jubilee International Conference of the Balkan Physical Union* - Sofia, Bulgaria (26–30 August 2018) 2075: 120001.
- [20] Simpson D., Benedictow A., Berge H., Bergström R., Emberson L.D., Fagerli H., Flechard C.R., Hayman G.D., Gauss M., Jonson J.E., Jenkin M.E., Nyíri Á., Richter C., Semeena V.S., Tsyro S., Tuovinen J.-P., Valdebenito Á., Wind P. (2012) The EMEP MSC-W chemical transport model – technical description. *Atmos. Chem. Phys.* (12) 16: 7825-7865.
- [21] Syrakov D., Prodanova M., Slavov K., Etropolska I., Ganev K., Miloshev N., Ljubenov T. (2013) Bulgarian system for air pollution forecast. *J. Int. Sci. Publ.: Ecol. Saf.* 7(1): 325-334.
- [22] Syrakov D., Etropolska I., Prodanova M., Slavov K., Ganev K., Miloshev N., Ljubenov T. (2013) Downscaling of Bulgarian chemical weather fore-cast from Bulgaria region to Sofia city. *AIP, Conf. Proc.* 1561: 120-132.
- [23] Syrakov D., Prodanova M., Etropolska I., Slavov K., Ganev K., Miloshev N., Ljubenov, T. (2014) A multi-domain operational chemical weather forecast system. In: Lirkov, I., Margenov S., Waśniewski J. (eds.) Large Scale Scientific Computing. Springer, LNCS 8353, 413-420.
- [24] Appel K.W., Foley K.M., Bash J.O., Pinder R.W., Dennis R.L., Allen D.J., Pickering K. (2011) A multi-resolution assessment of the Community Multiscale Air Quality (CMAQ) model v4.7 wet deposition estimates for 2002–2006. *Geosci. Model Dev.* 4(2): 357-371.

#### АТМОСФЕРНИ ДЕПОЗИЦИИ В АХТОПОЛ

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

# Atmospheric Depositions in Ahtopol

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

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

Abstract: The main goal is to summarize the results of dry and wet depositions in the region of Ahtopol, located in the southern part of the Bulgarian Black Sea coast, based on data from field campaigns and modeling results. The study period covers 4 years - from 2014 to 2018. The analysis of data from several campaigns shows that the precipitation in Ahtopol is mainly acidic (pH <5.6), which is due to the high concentrations of  $SO_4^{2-}$  and  $NO_3^-$ . The contribution of anions to the total ionic content is higher than that of the cations. Depositions are also strongly affected by marine aerosol, through higher concentrations of Cland Na<sup>+</sup>. Results from two advanced chemical transport models were analyzed for the periods of the experimental campaign. The modelling systems are the Bulgarian Chemical Weather Forecast System (BgCWFS) and EMEP-MSC-W, used for annual analysis of the transboundary particulate matter, photo-oxidants, acidifying and eutrophying components in Europe. Both measurements and models suggest elevated depositions of sulphur and nitrogen in the region of Ahtopol. The effect of long-range effects on precipitation acidity and chemical composition is illustrated for some typical synoptic situations.

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

<sup>\*</sup>Corresponding author e-mail: Hristina.Kirova@meteo.bg