Bulgarian Journal of Meteorology and Hydrology

Национален институт по метеорология и хидрология

National Institute of Meteorology and Hydrology

Bul. J. Meteo & Hydro 25/1 (2021) 1-19

Study on Source Identification of PM_{10} in the City of Sofia

Elena Hristova*, Blagorodka Veleva, Emilia Georgieva, Hristomir Branzov

National Institute of Meteorology and Hydrology,
66, Tsarigradsko shosse, 1784 Sofia, Bulgaria

Abstract: Particulate matter (PM) pollution continues to be one of the essential problems in many Bulgarian cities. Identifying the main groups of PM sources in cities is crucial for taking appropriate measures to address this problem. This paper presents the results of one year study (2019-2020) on identification the contribution of the main groups of PM_{10} sources in the city of Sofia. A receptor-oriented model from the US Environmental Protection Agency (EPA PMF 5.0) was used. More than 200 PM_{10} samples were collected at the Central Meteorological Observatory of NIMH. All samples were analyzed for over 22 chemical elements and soluble ions by X-ray fluorescence (XRF), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and ion chromatography. Sources of ambient PM_{10} have been grouped into 8 categories: Resuspension (25%) followed by Biomass combustion (23%), Mixed SO_4^{2-} (19%), Secondary aerosols (16%), Traffic (9%), Industry (4%), Nitrate rich (4%), fuel oil combustion (0.4%).

Keywords: PM_{10}, air pollution, source apportionment with EPA PMF 0.5

Изследване на приноса на различни групи източници към замърсяването с ФПЧ$_{10}$ в град София

Елена Христова*, Благородка Велева, Емилия Георгиева, Христомир Брънзов

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

Резюме: Замърсяването с фини прахови частици (ФПЧ) продължава да бъде един от основните проблеми в редица български градове. Определянето на основните групи

* elena.hristova@meteo.bg

източници на ФПЧ в градовете е от изключителна важност за вземането на адекватни мерки за справяне с този проблем. В настоящата научна работа са представени резултатите от изследване, проведено в рамките на една година (2019-2020) за определяне приноса на основните групи източници на замърсяване с ФПЧ$_{10}$ в град София. Използван е рецепторно ориентиран модел на американската агенцията за околна среда (EPA PMF 5.0). В рамките на това изследване са събрани повече от 200 броя проби от ФПЧ$_{10}$ в централната метеорологична обсерватория на НИМХ. Всички проби бяха анализирани за над 22 химични елементи и разтворими йони с рентгенова флуоресценция (XRF), индуктивно свързана плазмена масова спектрометрия (ICP-MS) и йон хроматография. Определен е приноса на осем групи източника към замърсяването с ФПЧ$_{10}$. Най-голям е приносът на ресуспензия (25%) следван от изгаряне на биомаса (23%), изгаряне на въглища (19%), вторично образувани аерозоли (16%), транспортни средства (9%), индустрия (4%), ФПЧ$_{10}$ от топлоцентрали на газ (4%), изгаряне на мазут (0.4%).

Ключови думи: ФПЧ$_{10}$, атмосферно замърсяване, EPA PMF 0.5

1. ВЪВЕДЕНИЕ

Югоизточна Европа е един от районите на континента, в който много често се наблюдава превишаване на нормите за ФПЧ (EEA, 2020; Putaus et al., 2010). В много български градове проблемът с високи концентрации на ФПЧ, главно през зимата, все още не е решен (MoEW Rep., 2019; National Rep, 2020). Вредата от праховите частици върху човешкото здраве зависи основно от размера, концентрацията и химическия състав на праха. Различаваме общ прах, ФПЧ$_{10}$, ФПЧ$_{2.5}$, ФПЧ$_{1}$. Фините прахови частици лесно се отлагат в дихателните пътища, където причиняват редица възпаления и заболявания на дихателната и сърдечно-съдовата система (Lim et al., 2010; WHO, 2020).

София е най-гъсто населения град в страната с много и различни източници на замърсяване на въздуха (индустрията, транспорта и битовия сектор). Градът е разположен в полузатворено котловинно поле в западната част на страната, което определя съществуването на неблагоприятни метеорологически условия, водещи до задържане и акумулиране на замърсители (Andreev et al., 2004; Naydenova et al, 2018). Последните изследвания на химическия състав на ФПЧ показват отчетлив сезонен ход с максимуми през студения период на годината в концентрациите на различни по вид елементи (Naydenova et al., 2018; Hristova and Veleva, 2013; Veleva et al., 2015). Това се дължи на температурните инверсии и устойчива стратификация на атмосферния граничен слой, които създават условия на ограничена дисперсия на замърсителите на атмосферата. От друга страна емисиите на ФПЧ и газове прекурсори на вторичен аерозол през зимата се увеличава заради отоплението (Hristova and Veleva, 2013; Viana et al., 2008).

Мрежата за мониторинг на качеството на въздуха на регулаторния орган (ИАОС на МОСВ) се състои от пет станции в града и една в планината Витоша (около 800 м над софийското поле). Тези данни не са достатъчни, за да се види разпределението на замърсителите в комплексната околна среда на града и

приноса от потенциалните източници на замърсяване. Химическите транспортни/дифузионни модели (CTM) са доказано полезни в запълване на празнините от измерванията (Gadzev et al., 2018; Georgieva et al., 2018; Syrakov, et al., 2014; Petrov, 2020). Те също така се използват широко за прогнозиране на концентрациите на замърсители и за симулиране на ефектите от различни сценарии на емисии. Българската система за прогнозиране на химичното време работи оперативно от 2012 г., и дава приземните концентрации за района на София (Syrakov et al., 2014), но подценява масовите концентрации на ФПЧ главно поради липса на детайлна информация за емисиите на източниците в локален и регионален мащаб (Georgieva, et al., 2015). Също така системата не отчита някои съществени фактори като ресуспендирането в атмосферата на прах от почвата и пътната настилка.

Друг подход за определяне на приноса на източниците на замърсяване към масовата концентрация на ФПЧ е използването на рецепторно ориентирани модели, които се базират на наблюдение на химическия състав на праховите частици на конкретно място. Те се прилагат при изучаване на замърсяването на градския въздух в много страни и региони не само в Европа, но и в Азия, Северна Африка, Северна и Южна Америка (Hopke, 2010; Amato et al., 2009; Belis et al., 2011; Johnson et al., 2011; Amato et al., 2016). Един от най-обещаващите подходи е усъвършенстваната техника за факторен анализ (Positive matrix factorization - PMF), метод развит от Патеро и Тапер (Paatero and Tapper, 1994), допълнително подобрен по-късно с Мултилинеен машинен алгоритъм (Multilinear Engine) (Paatero, 1999) и процедурите за оценка на грешките (Patero et al., 2014). Успехът при прилагането на рецепторните методи зависи от наличието и качеството на данните за химическия състав на ФПЧ. Подобни данни са получени за София в няколко кратки експериментални кампании през 2012-2013 (Hristova and Veleva, 2013; Veleva et al., 2014; Veleva et al., 2015*)*. Някои от тези данни бяха използвани в определяне на приноса на източниците в 3 града в Дунавския район (Perrone et al. 2017), което беше първо по рода си за България.

В настоящата работа са представени резултати от нови изследвания върху химичния състав на $ФПЧ_{10}$ в София за период от една година (януари 2019 г. - януари 2020 г.). Данните са анализирани с прилагане на Positive Matrix Factorization модел, предоставян от Агенцията за околна среда на САЩ (EPA PMF 5.0), следвайки препоръките дадени в Belis et al., 2019. Основната цел на тази публикация е да запознае българската научна общност както с терминологията, така и с методологията използвани при определяне на приноса на основните групи източници на ФПЧ с рецепторни модели.

2. МЕТОДОЛОГИЯ

2.1. Място на пробовземане на ФПЧ$_{10}$

София е столица и най-големия град в България, с население от 1.3 милиона жители (*URL 1*). Той е разположен в полузатворената софийска котловина, заобиколена от множество планини (Фигура 1) и това води до неблагоприятни условия за качеството на въздуха (Veleva et al., 2015). София има влажен континентален климат със средна годишна температура 10.4°C. Режимът на валежите има добре изразен континентален характер - количеството на валежите през зимата е значително по-ниско, отколкото през лятото. Комплексният релеф на Софийската котловина влияе и върху режима на вятъра. Ветровете обикновено са слаби с голям брой дни с тихо време (около 40%). Преобладаващите посоки на вятъра са от запад (повече от 26%), следвани от изток, югоизток и югозапад. Инверсиите са чести, главно през есента и зимата и се наблюдават през повече от 50% от дните в годината, (Andreev V. et al., 2004; Batchvarova E. et al., 1994).

За целите на изследването, проби от ФПЧ$_{10}$ бяха вземани в Централната метеорологична обсерватория (ЦМО) в София (42.655 N, 23.384 E, на 586 m a.s.l.) (Фигура 1). Това е градска фонова станция (urban background), следвайки номенклатурата на EEA, разположена в двора на НИМХ (югоизточната част на града), недалеч от основните пътни артерии – бул. Цариградско шосе и бул. А. Малинов. Тъй като е населен район, той също е повлиян от битови емисии, включително изгаряне на дървесина в крайградските райони и кварталите в покрайнините на планината Витоша.

2.2. Организация и провеждане на експерименталната кампания и контрол на качеството на данните

Пробите от ФПЧ$_{10}$ са пробонабирани ежедневно (24 часа) с 3 различни стандартизирани устройства (2.3 m^3h^{-1}), в съответствие със стандарт EN-12341: Tecora Echo PM Sampler, LVS - Sven Leckel GmbH и автоматичен SQ1 (Giano, компания Dado Lab). Всички пробовземащи устройства са поставени в ЦМО върху затревена площ и главите за вземане на проби са на 2 m. a.g.l (Фигура 1). Пробите се събират всеки ден в 9:00 LST (местно стандартно време). Общо 281 проби ФПЧ$_{10}$ бяха събрани върху кварцови филтри (47 mm, Whatman QMA) за периода от 7 януари 2019 г. до 2 февруари 2020г. (67 проби с Tecora, 63 от SVL и 151 от SQ1). Масовата концентрация на ФПЧ$_{10}$ е определена чрез гравиметричен анализ (EN12341) с използването на аналитична везна (Mettler Toledo, MS105DU/M).

За да се осигурят съвместими резултати и като част от контрола на качеството, се вземаха паралелно проби в продължение на 42 дни с Tecora и SVL и 23 дни с SQ1. Резултатите за масовата концентрация на ФПЧ$_{10}$ в тези проби са обобщени от Hristova et al., 2020.

Fig. 1. Map with the location of the NIMH and the sampling devices
Фиг. 1. Карта с местоположението на НИМХ и пробовземащите устройства.

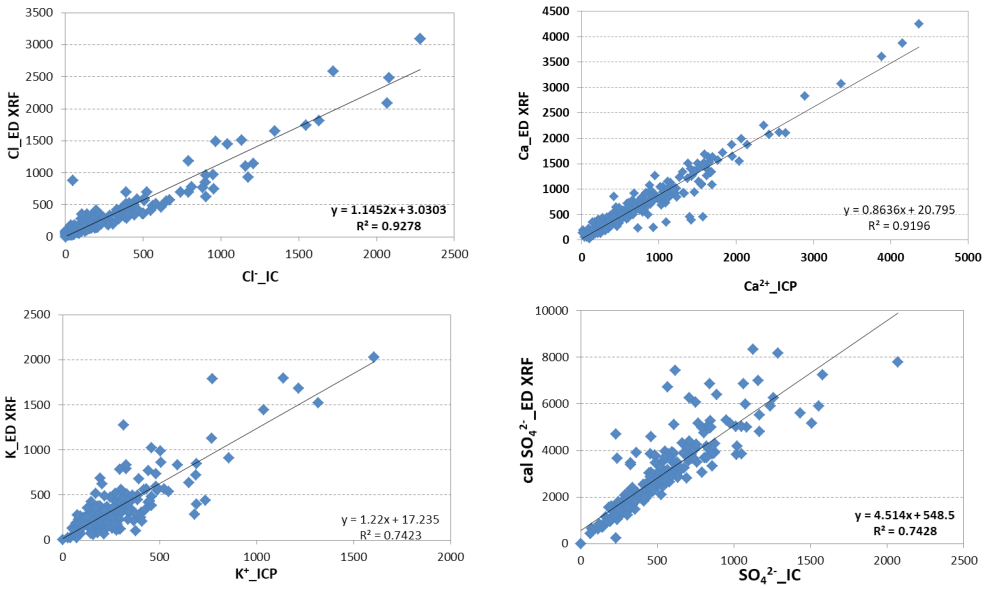

Fig. 2. Comparison of obtained results with different analytical techniques
Фиг. 2. Сравнение на концентрациите на избрани елементи с различни аналитични техники

Анализът на елементния състав на ФПЧ$_{10}$ бе извършен в Института за медицински изследвания и професионално здраве (Institute for Medical Research

and Occupational Health), Загреб, чрез енергийно дисперсионна рентгенова флуоресценция (ED XRF) (PANalytical Epsilon 5 Instrument) (Perrone et al., 2017; Bešlić et al., 2017; Davila et al., 2020). Също така, пробите бяха анализирани за съдържание на разтворими йони с йон хроматограф (ICS 1100, DIONEX), ICP OES (Vista MPX CCD Simulation, VARIAN) и спектрофотометъра S-20, в сертифицираната лаборатория „Aquateratest" в София следвайки стандартите: EN ISO 10304-1: 2009, EN ISO11885: 2009 и ISO 7150-1: 2002.

Направено е сравнение на получените концентрации за различни елементи и йони с различните аналитични техники. Получена е висока корелация за елементите и йоните на калция, хлора и калия. В случая на сяра и сулфатен йон, сравнението показва добро съответствие между получените с различните методи резултати (Фигура 2).

Направено беше сравнение между концентрациите на макро и микроелементи в паралелно събираните с различните пробовземащи устройства филтърни проби. Резултатите са много близки с коефициент на корелация 0.90. Примери за това съответствие за избрани дни са представени на Фигура 3.

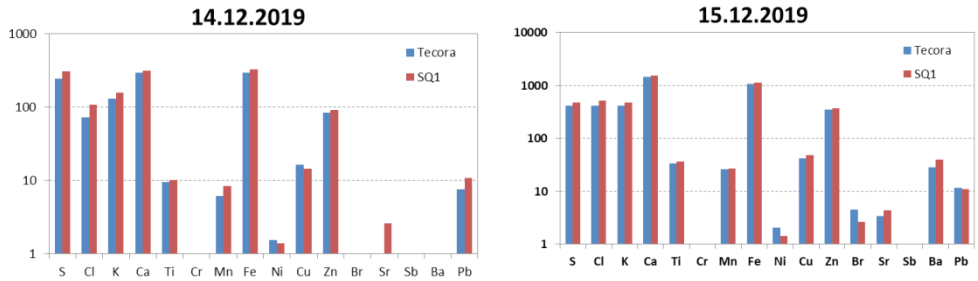

Fig. 3. Comparison of element concentrations (ng.m-3) analyzed in PM_{10} samples collected with different sampling devices

Фиг. 3. Сравнение на концентрации на елементи (ng.m^{-3}), анализирани в проби от $ФПЧ_{10}$ събрани с различни пробовземащи устройства

2.3. Определяне на групите източници на $ФПЧ_{10}$ с PMF

Този анализ беше извършен използвайки софтуер EPA PMF 5.0, достъпен свободно от Американската агенция по околна среда (Norris and Duvall, 2014), прилагащ ME-2 алгоритъма, разработен от Paatero, 1999.

PMF е усъвършенствана техника за факторен анализ, която използва измерени концентрации и техните неопределености за решаване на уравнението на масовия баланс X = G × F + E, където: X е матрицата на химичния състав; G е приносът на източника; F факторните профили; и E грешки или остатъчните стойности за всяка проба и анализираните елементи и йони. За преценка и подбор на получените аналитични решения бяха използвани методи за оценка на грешки (EE), Bootstrap (BS) и Displacement (DISP), (Paatero and Taaper, 1994). Неопределеността в концентрацията на елементите се основава на оценка на неопределеността за всеки един анализиран аналит в пробата. Стойностите под границата на откриване бяха заместени следвайки Polissar et al.,1998. Аналитичната неопределеност за всички разтворими йони е зададена на 10% от измерената стойност. Използвана е допълнителна неопределеност от 10% при моделиране. Една проба (25 април 2019 г.) беше изключена от анализа на PMF поради наличието на много отклонения, повечето от които елементи с произход от земната кора. Тествани бяха решенията с различен брой фактори (от 4 до 9). Както се препоръчва, в търсенето на точното решение бяха извършени сто симулации. Критерий за избора на решение е разликите в мащабираните остатъци между различните симулации да са много ниски. Обобщението на входните данни, настройките на EPA PMF, изходните данни и оценката на грешките (EE) са представени подробно в Hristova et al., 2020.

3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

3.1. Масови концентрации на ФПЧ$_{10}$

Изменението в средноденонощните концентрации на ФПЧ$_{10}$ за периода на изследването, представено на Фигура 4, показва сезонен ход подобно на описаните за предходни години (Veleva et al., 2015; Hristova et al., 2020). Най-ниски концентрации на ФПЧ$_{10}$ се наблюдават през летните месеци, когато са налице интензивно турбулентно смесване и добре развит атмосферен граничен слой (ABL). Важно е да се отбележи, че в рамките на денонощие замърсителите и по-специално ФПЧ$_{10}$ са добре смесени в градския атмосферен граничен слой. Това се доказва и от високата корелация на средноденонощните стойности на ФПЧ$_{10}$ между 5-те автоматичните измервателни станции (АИС) от Националната автоматизирана система за контрол качеството на атмосферния въздух станции на ИАОС (Hristova et al., 2020).

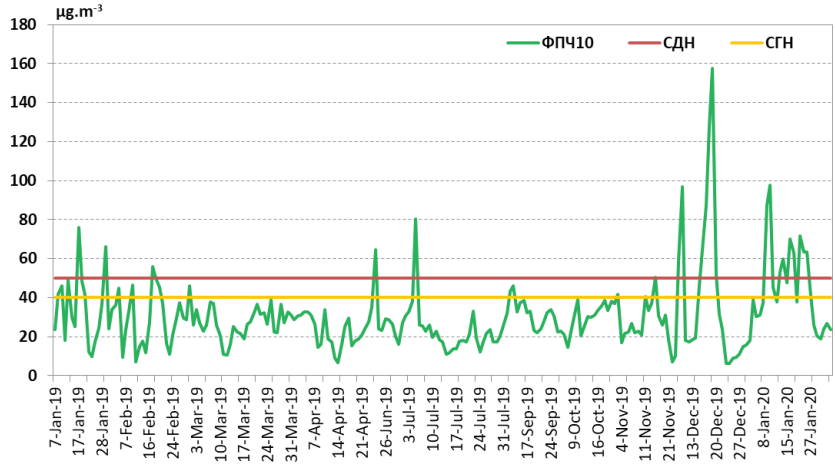

Fig. 4. Mass concentrations of PM$_{10}$, daily limit (СДН) and annual limit (СГН) values
Фиг. 4. Масови концентрации на ФПЧ$_{10}$, средноденонощна (СДН) и средногодишна (СГН) норми

Средната концентрация на ФПЧ$_{10}$ в това изследване (30.9 µg.m^{-3}) е близка до отчетената средна стойност (29.9 µg.m^{-3}) в АИС Младост, разположена в двора на НИМХ на разстояние 150 метра от мястото за вземане на пробите ФПЧ$_{10}$. Процентът на най-високите дневни концентрации (> 50 µg.m^{-3}) е 10%. В станция „Младост“ дните с превишение са били 30.

Table 1. Statistical results for the measured PM_{10} and element concentrations in $ng.m^{-3}$
Таблица 1. Статистическа информация за концентрациите на $ФПЧ_{10}$ и анализираните елементи във $ФПЧ_{10}$ в $ng.m^{-3}$

	Mean	Max	Min	STDEV	count	% of conc >DL
$ФПЧ_{10}$	30861	157512	6063	18974	234	100.0%
Al	992	2195	604	363	20	8.5%
S	537	2070	65	305	234	100.0%
Cl	244	2282	2	380	233	99.6%
K	261	1606	28	213	234	100.0%
Ca	872	4370	15	686	234	100.0%
Sc	3.37	5.32	1.99	0.95	29	12.4%
Ti	24.1	157.5	1.7	19.6	227	97.0%
V	1.69	2.50	1.30	0.46	6	2.6%
Cr	2.13	4.45	0.91	0.86	66	28.2%
Mn	17.6	87.6	2.7	13.0	228	97.4%
Fe	542	4110	65	485	234	100.0%
Co	2.4	2.8	2.1	0.2	8	3.4%
Ni	2.6	5.7	1.2	1.4	107	45.7%
Cu	36	235	3	34	234	100.0%
Zn	101	960	1	131	233	99.6%
Br	4.3	21.1	2.1	2.5	132	56.4%
Sr	4.4	29.2	2.0	3.3	117	50.0%
Zr	0.004	0.010	0.002	0.001	88	37.6%
Mo	0.010	0.023	0.003	0.007	84	35.9%
Cd	5.3	8.9	3.8	1.5	17	7.3%
Sn	12.5	26.2	6.7	5.9	12	5.1%
Sb	10.3	20.7	6.3	3.3	72	30.8%
Ba	29.1	368.1	12.6	35.2	130	55.6%
Pb	13.1	65.0	4.9	9.5	200	85.5%
Cl-	314	3087	28	489	217	92.7%
NO_3^-	1868	10196	194	1509	221	94.4%
SO_4^{2-}	3026	10399	415	1706	234	100.0%
Ca^{2+}	766	4246	21	613	234	100.0%
K^+	361	2025	24	317	203	86.8%
Mg^{2+}	126	647	8	90	234	100.0%
Na^+	375	1800	9	277	220	94.0%
NH_4^+	754	4018	48	719	189	80.8%

Трябва да се отбележи, че метеорологичните условия през 2019 г. се характеризират с отклонения от нормата по отношение на температурите, валежите и динамиката на атмосферата. Измерени са повече валежи през януари и февруари, по-голяма динамика на атмосферата през целия период януари-април, което създава условия за намаляване на концентрациите на замърсители,

включително и на ФПЧ$_{10}$ в София. След юни са измерени значително по-малки месечни суми на валежа. Средно месечните температури са по-високи от нормата с изключение на април и май. Наблюдават се няколко отчетливи епизода на пренос от Сахара, който се отразява върху масовата концентрация и химическия състав на ФПЧ$_{10}$.

Обобщените резултати от химичния състав в проби ФПЧ$_{10}$ са дадени в Таблица 1. Концентрацията на сулфатните йони (SO_4^{2-}) е най-високата, със средна стойност 3.03μgm^{-3}, последвана от нитрат (NO_3^-) от 1.87 μg.m^{-3} и след това в низходящ ред от Ca^{2+}, Na^+, K^+, Cl^- и Mg^{2+}. Средната концентрация на SO_4^{2-} е сравнима с измерената в източната и част от централните зони на мрежата на EMEP в Европа (Alastuey et al., 2016). Тя е по-ниска от отчетените за 2012-2013 г. (Perrone et al., 2017), което може да се очаква от намаляване на емисиите на SO_2 на континента (EEA, 2019).

Концентрациите на NO_3^- и други йони са сравними с тези в други европейски страни (Tiawo, 2016) и по-ниски от отчетените в Азия (Koçak et al., 2011; Kim et al., 2015). ФПЧ$_{10}$ в София съдържа повече Fe, Cu, Mn и Zn в сравнение с други европейски страни (Manaousakas et. al., 2015; Samek et. al., 2017; Bozkurt et al., 2018), което е показателно за индустриални дейности. Концентрациите им са близки до тези, наблюдавани в Барселона, Порто, Милано, Флоренция и Атина (Amato et al., 2016) и по-ниски в сравнение с по-гъстонаселени и по-индустриализирани райони в Турция (Bozkurt et al., 2018*)* и в азиатските региони (Karagulian et al., 2015).

3.2. Резултати от определяне на факторите или групите източници

За да се получи оптималното решение с PMF са тествани от 4 до 9 фактора. Решението с осем фактора/групи е избрано по отношение на най-голям брой фактори с физическо значение и най-добри диагностични резултати. Входните и изходните данни подробно са обобщени в Hristova et. al., 2020. Идентифицирането на факторите се основава на ключовите елементи в отпечатъка на източника и корелациите между тях. Изследвания за други европейски градове с прилагане на същия подход дават от 5 до 9 фактора като източници на замърсяване с ФПЧ$_{10}$ (Belis et al., 2011; Amato et.al., 2016; Karagulian et al., 2015; Perrone et al., 2017) .

Диагностичните тестове показаха приемливи стойности на Q/Q_{exp} (<2) за по-голямата част от елементите, с изключение на Pb. Полученото съотношение между стойностите на Q_{true} и Q_{robust} е по-ниско от 1.5 (Norris et al., 2018). Сравнението между моделирана и реална измерена маса на ФПЧ$_{10}$ дадена на Фигура 5 показа много добра корелация (R^2=0.89)

Източниците на ФПЧ$_{10}$ са групирани в 8 категории: ресуспензия (RES), вторични аерозоли (SEC), изгаряне на биомаса (BB), транспортни средства (TR), индустрия (IND), ФПЧ$_{10}$ от топлоцентрали на газ (обогатени на нитрати), изгаряне на мазут (Fuel) и изгаряне на въглища (mixed SO_4^{2-}). Най-значими източници на SO_2, прекурсор на SO_4^{2-}, са топлоелектроцентралите (ТЕЦ) работещи на въглища.

Най-голямата ТЕЦ на Балканския полуостров се намира в Югоизточна България. Две други ТЕЦ са разположени в южната част на София на разстояние 30-60 км. Най-големият промишлен завод в района на София е завод за производство на мед (60 км източно от града) и циментови заводи (60 - 70 км на север, североизточно от града) (Hristova et al., 2020).

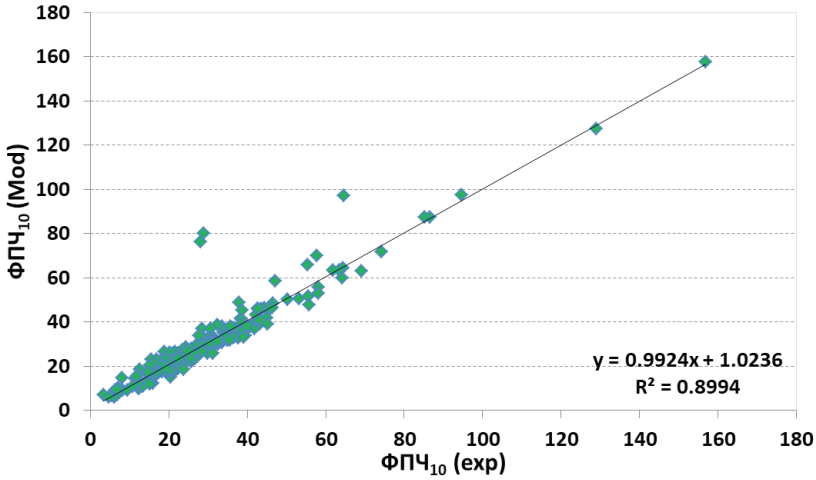

Fig. 5. Correlation between experimental PM_{10} and modelled PM_{10}
Фиг. 5. Корелация между експериментално получените концентрации на $ФПЧ_{10}$ и получените с модела

За да бъдем сигурни в дефиницията на фактори / източник, те бяха сравнени с химичните профили от европейската база данни (SPECIEUROPE, Pernigoti et al., 2016). Химическите профили на факторите като относителният принос на масата на всеки химичен елемент/йон към масата на $ФПЧ_{10}$ $\mu g.\mu g^{-1}$, приносът на фактора в % и времевите вариации на отделните източници са представени в Hristova et al., 2020. Полученият принос на източника за масовата концентрация на $ФПЧ_{10}$ за изследвания период, през зимния сезон и за дните с превишаване на СДН на $ФПЧ_{10}$ са представени на Фигура 6. Средномесечните концентрации за всеки един от факторите е представен на Фигура 7.

Източника „**Ресуспензия (RES)** е доминиран от елементи от почвата като Mg, Ca, Ti, Sr, Mn и Fe (Paatero 1999; Belis et al., 2011). Името "ресуспензия" включва принос от почвата и прахът от пътните настилки, ветрова ерозия и механично предизвикано ресуспендиране на прахови частици от превозните средства (Paatero and Tapper,1994). Минималният принос на този фактор се наблюдава в началото на 2019 г. (януари-февруари), а максималният в средата на декември 2019 г., когато неблагоприятните метеорологични условия с продължителна инверсия и наличие на мъгла водят до високи концентрации на $ФПЧ_{10}$. Относително голямото въздействие на Ресуспензията на почва (33%) е свързано с периодите без валеж.

През 2019 г. бяха измерени значително по-ниски месечни количества валежи. Източникът „Ресуспензия“ на годишна база допринася 25% към общата маса на ФПЧ$_{10}$ и е близък до този, получен при по-малък брой проби на същото място през 2012-2013 г. (Perrone et al., 2017).

Източникът „**изгаряне на биомаса“ (BB**) съдържа висока концентрация на основния индикатор калиев йон (K^+). Други химични вещества, като Cl^-, SO_4^{2-}, Zn, Pb и Br, също са свързани с този източник (Johnson et al., 2011; Paatero and Tapper, 1994; Taiwo, 2016). BB показва типична сезонна зависимост с по-висок принос през зимата, който постепенно намалява до минимални нива през лятото (Фигури 6 и 7). Този фактор има и малък принос през лятото, вероятно поради горски пожари (SPECIEUROPE) и/или изгаряне на биомаса в района на града. Приносът на източника на BB към масата на ФПЧ$_{10}$ на годишна база е 24% (Фигура 6а). Както се очаква, максимумът се наблюдава в студения период с 29% (януари, февруари, декември 2019 и януари 2020 г.) (Фигура 6б).

Химичният профил на източника **„Изгаряне на въглища“** (**Mixed SO_4^{2-}**) показа сложен произход, характеризиращ се с високи концентрации на SO_4^{2-}, Fe, Ca, Mg, Cu и Pb. Концентрацията на този фактор е доста стабилна през периода на изследване с максимум през лятото (Фигура 7). Наличието на елементи като Ca, Fe, Zr и Mo предполага комбинация от изгаряне на въглища, боклуци, отпадъци и RDF (Refuse-derived fuel) както на територията на града, така и в електроцентрали или циментови заводи (Belis et al., 2019; Lazaridis et al., 2005). Напоследък в България някои индустриални заводи използват въглища, гуми и RDF като алтернативно гориво (Български национален регистър на емисиите, годишни отчети за 2018/2019 г.*)*. Анализът на обратната траектория за няколко дни с висок принос на този фактор показва преобладаващи посоки от N и S-SW. И в двете посоки има промишлени източници с официално разрешение за изгаряне на RDF (Български национален регистър на емисиите), потвърждаващи регионалното влияние (Hristova et al., 2020).

Източникът “**Вторичен аерозол” (SEC**) е доминиран от неорганични йони (амониев сулфат и амониев нитрат). Вторичните неорганични аерозоли могат да бъдат свързани с „транспорт на дълги разстояния“. Времето на престой на сулфатите в атмосферата е между 3 и 9 дни (Seinfeld and Pandis, 2006) и често се свързва с въздушни маси, в които протича бавно окисление на SO_2 до SO_4^{2-} (Raman and Hopke, 2007). Наличието на антропогенни елементи (напр. Br, Pb) показва задържали се в атмосферата първични емисии, смесени с вторичен сулфат. Приносът на този източник е 16% от общата маса.

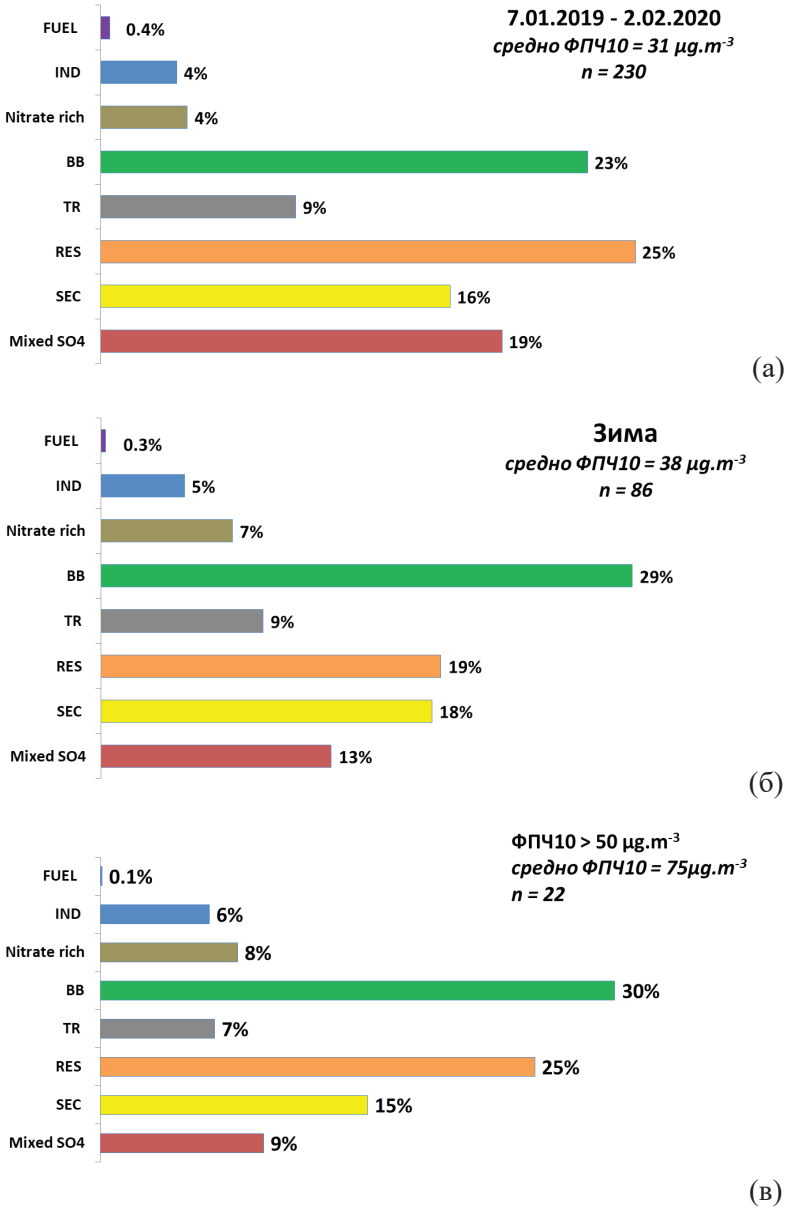

Fig. 6. Contribution of individual sources to PM_{10} (%): (a) the studied period; (b) winter period; (c) days with daily limit value exudences

Фиг. 6. Принос на отделните източници към $ФПЧ_{10}$ (%): (а) целия период на изследване; (б) зимен период; (в) дни с превишаване на СДН

Източникът „**Транспортни средства" (TR)** се състои предимно от NO_3^- и елементи като Ca, Zn, Sb, Cr, Mg, Fe и K. NO_3^- произлиза от азотните оксиди от

отработените газове на превозните средства (Lim et al., 2010; Wahlin et al, 2006). Няколко проучвания показват, че емисиите на Zn, Sb и Cr са свързани с износване на спирачки, гуми и смазочни материали (Amato et al., 2011). Според Diapouli и колектив (Diapouli et al., 2014), концентрацията на Zn е приблизително 15 пъти по-висока в гумите в сравнение със спирачките, докато концентрациите на други тежки метали като Fe, Sb, Cu и Ba са по-високи в спирачните материали. Елементите Ca, Fe, K и Mg са маркери за праха отложена на пътя (Paatero and Tapper, 1994; Belis et al., 2019; Diapouli et al., 2014). Липсата на информация за съдържание на сажди (BC или EC/OC) в този анализ вероятно води до подценяване на този източник. Приносът на този източник към общата маса на ФПЧ$_{10}$ е 9%. Източникът „Транспортни средства“ има слабо изразен сезонен характер с максимуми през студените периоди в София (13 μg.m^{-3}) (Фигура 7).

Източникът „**Индустрия“ (IND**) се характеризира с високи нива на Cu, Zn и Pb, маркери за индустриални емисии (SPECIEUROPE, Paatero and Tapper, 1994). Този фактор е свързан с местните индустриални източници за производство на медни сплави и на стъкло (стъкларският завод „Дружба“ се намира в града на около 15 км, а завода за цветни метали е на около 4 км разстояние от мястото за вземане на проби) (Български национален регистър на емисиите). Източникът IND е постоянен през годината с някои максимуми през студения период, когато е настъпила продължителната инверсия (Фигура 7). Той допринася с 4% към общата маса на ФПЧ$_{10}$.

Източникът, дефиниран като „**ФПЧ$_{10}$ от топлоцентрали на газ“ (Nitrate rich)** се състои главно от NO_3^-, Cl и Na и смес от Ca, K^+ и Fe. Според Eleftheriadis et all, 2014 и Kocak et all, 2011, присъствието на Na^+ показва получаването на $NaNO_3$ поради взаимодействието на морски аерозол с антропогенни газови прекурсори (NO_x). Нитратът е по-често свързан с местни, а не с регионални източници. Замърсители, както от антропогенен, така и от природен произход, тяхното взаимодействие и пренос до мястото на рецептора се отразява на наличието на смесени профили на източниците. Приносът на този фактор към масата на ФПЧ$_{10}$ е 4% на годишна база и има сезонен ход в приноса си към масата на ФПЧ$_{10}$, с максимум през студените периоди (7%) и минимум през лятото (1%) (Фигура 7). Този източник е свързан с окислителни процеси на емисии на NO_x от ТЕЦ, работещи на природен газ, които доставят топлинна енергия в повече от 60% от домакинствата в София. Също така може да се нарече вторичен нитрат следвайки (Amato et al., 2016) или нитрати + натрий (Koçak et al., 2011; Kim et al., 2015).

Факторът за **изгаряне на мазут (FUEL)** се характеризира с висока концентрация на Ni, ключови индикатори за петролно гориво и Na, Ti, Sb, Cr, Ba и Mo (Kim et al., 2015). Този фактор представлява много малка част от общата маса на ФПЧ$_{10}$ 0.4% (0.14 μg.m^{-3}), което е по-ниско от наблюдаваното за други места в Европа (0.8-1.0 μg.m^{-3}) (Amato et al., 2016). Един от известните незначителни източници е изгарянето на мазут, когато газовите котли на ТЕЦ започват да работят. Приносът

на източника изгаряне на мазут е по-малък в сравнение с предишно проучване за София (6%) (Belis et al., 2019). Вероятно тя е свързана с промяната на използваното гориво (от мазут към газ) в малки инсталации за отопление на отделни квартали.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Това проучване се фокусира върху нивата на ФПЧ$_{10}$, химичния състав и разпределението на източниците за едногодишен период в столицата на България, София. Сезонният ход на масовата концентрация на ФПЧ$_{10}$ с минимум през летните месеци и максимум през студения период е придружен от подобна вариация във времето на преобладаващите макроелементи (Ca, Fe), някои от микроелементите (Pb, Zn, Cu, Mn, Cr, Br, Sr,) и йони (SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, K^+, NH_4^+, Na^+). Това се дължи на различните метеорологични условия и до известна степен на приноса на допълнителни източници на първични и вторични ФПЧ$_{10}$. Прилагането на Рецепторно ориентирани метод със софтуера EPA PMF 5.0 доведе до идентифициране на осем фактора, шест от които са с най-съществен принос за масовата концентрация на ФПЧ$_{10}$ в София. В сравнение с предишно проучване (2012-2013 г.) се появява нов източник (Mixed SO_4^{2-}). Източникът „Ресуспензия на почва и прах“ допринася основно за общата маса на ФПЧ$_{10}$ в София (25%) и е близък до този, получен през 2012-2013 г. На второ място е BB, последван от смесени SO_4^{2-}, Sec, TR, IND, богати на нитрати и други.

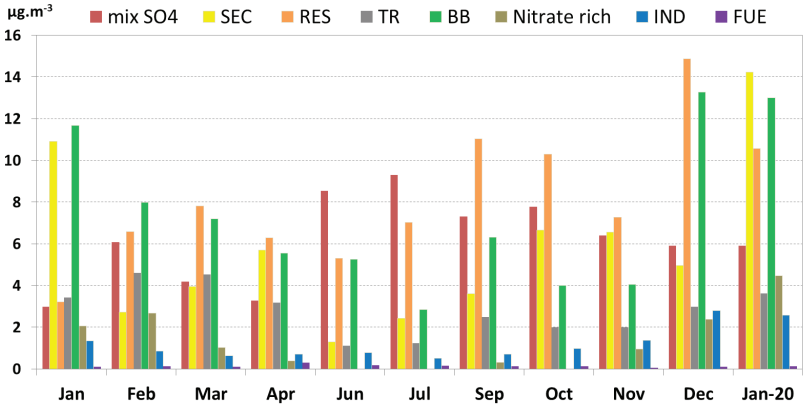

Fig. 7. Monthly mean sources contribution to the PM$_{10}$
Фиг. 7. Средномесечна концентрация на отделните групи източници

Резултатите от този вид изследвания са от голямо значение за разработването на планове за действие за подобряване на качеството на въздуха въз основа на характеристиките на ФПЧ и определяне на приноса на източниците. Тези изследвания са в помощ на изготвяне на Плана за КАВ и е добре да се комбинират с резултатите от моделирането, където се използват данни от инвентаризацията

на емисиите от отделните групи източници. Това проучване предоставя важна информация за разработването на политики със специфични мерки за подобряване на качеството на градския въздух в София. Мерките за намаляване на емисиите на източниците трябва да се концентрират върху тези източници, които могат да бъдат контролирани.

БЛАГОДАРНОСТИ

Това изследване започна по настояване на кмета на Столична община и с целево финансиране от Министерството на образованието и науката.

ЛИТЕРАТУРА

Amato, F., Alastuey, A., Karanasiou, A., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolai, G., et al., (2016), AIRUSE-LIFE +: a harmonized PM speciation and source apportionment in five southern European cities. Atmos. Chem. Phys. 16, 3289–3309.

Andreev, V., Branzov, Ch., Koleva, E., Tzenkova, A., Ivancheva, J. Videnov, P. (2004), Climate and Human Comfort of Sofia. Ecology of the City of Sofia, Species and Communities in an urban Environment PENSOFT Publishers, Sofia-Moscow. pp. 25-54.

Annual reports, Available online: URL: http://eea.government.bg/bg/r-r/r-kpkz/godishni-dokladi-14/index (accessed on 7 June May 2019)

Batchvarova E., Syrakov D., Tzenkova A. (1994), Air Pollution Characteristics of a Region of Sofia and Data from Field Experiments (1992-1993). Urban Air Pollution. Monitoring and Control Strategies. Edited by Ivo Allegrini and Franco De Santis, NATO ASI Series, 2. Environ., 8, 235-242.

Belis C. A., Cancelinha J., Duane M., Forcina V., Pedroni V., Passarella R., Tanet G., Douglas K., Piazzalunga A., Bolzacchini E., Sangiorgi G., Perrone, M. G., Ferrero L., Fermo P., and Larsen B. R., (2011), Sources for PM air pollution in the Po Plain, Italy: I. Critical comparison of methods for estimating biomass burning contributions to benzo(a)pyrene. Atmo. Environ., 45, 7266-7275

Belis C.A., Favez O., Mircea M., Diapouli E., Manousakas M-I., Vratolis S., Gilardoni S., Paglione M., Decesari S., Mocnik G., Mooibroek D., Salvador P., Takahama S., Vecchi R., Paatero P., (2019), European guide on air pollution source apportionment with receptor models - Revised version 2019, EUR 29816 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, ISBN 978-92-76-09001-4, doi:10.2760/439106, JRC117306

Bešlić I., Burger J., Cadoni F., Centioli D., Kranjc I., Van den Bril B., Rinkovec J., Šega K., Zang T., Žužul S., Gladtke D., (2020), Determination of As, Cd, Ni and Pb in PM10 - comparison of different sample work-up and analysis methods // GEFAHRSTOFFE REINHALTUNG DER LUFT, 81, 227-233

Bulgarian National Emission Register, Available online: URL: http://pdbase.government.bg/forms/public_eprtr.jsp, (accessed on 21 May 2019)

Davila S., Bešlić I., Šega K. (2017), Use of ED-XRF instruments to monitor air quality, 244-249. Proceedings of the 11th Symposium of the Croatian radiation protection association. HDZZ – CRPA Zagreb, ISSN 1849-5060. https://www.hdzz.hr/wp-content/uploads/2017/04/11HDZZ_zbornik.pdf (assessed on 30-Jul-2020)

EEA 2019, Air quality in Europe – 2019 report, European Environment Agency, Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2019, ISBN 978-92-9480-088-6, ISSN 1977-8449, doi:10.2800/822355

Eleftheriadis, K., Ochsenkuhn, K.M., Lymperopoulou, T., Karanasiou, A., Razos, P., Ochsenkuhn-Petropoulou, M., (2014), Influence of local and regional sources on the observed spatial and temporal variability of size resolved atmospheric aerosol mass concentrations and water-solublespecies in the Athens metropolitan area. Atmos. Environ. 97, 252–261. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.08.013

Gadzhev G., Georgieva I., Ganev K., Miloshev N. (2018), Contribution of different emission sources to the atmospheric composition formation in the city of Sofia, Int. J. Environment and Pollution, Vol. 64, Nos. 1/3, , pp. 47–57

Georgieva I., Gadzhev G., Ganev K., Miloshev N., (2018), Computer Simulations of Atmospheric Composition in Urban Areas. Some Results for the City of Sofia, Lecture Notes in Computer Science (including subseries Lecture Notes in Artificial Intelligence and Lecture Notes in Bioinformatics), Volume 10665, LNCS, pp. 474-482.

Georgieva E., Syrakov D., Prodanova M., Etropolska I., Slavov K., (2015), Evaluating the performance of WRF-CMAQ air quality modelling system in Bulgaria by means of the DELTA tool, International J. of Environ. Pollut., 57, No. 3/4, 272-284.

Hopke P.K., (2010), The application of receptor modeling to air quality data. Pollut. Atmos. 91-109.

Hristova E., Veleva B., (2013), Variation of air particulate concentration in Sofia, 2005-2012', Bulgarian J. Meteo. Hydr., 18, 1-2, 47-56.;

Hristova E, Veleva B, Georgieva E, Branzov H., (2020), Application of Positive Matrix Factorization Receptor Model for Source Identification of PM10 in the City of Sofia, Bulgaria. Atmosphere. 11(9):890. https://doi.org/10.3390/atmos11090890

Karagulian F., Belis C. A., Francisco C., Dora C., Prüss-Ustün A. M., Bonjour S., Adair-Rohani H., Amann M., (2015), Contributions to cities' ambient particulate matter (PM): A systematic review of local source contributions at global level Atmos .Environ. 120, 475-483

Kim B. M., Park J. –S., Kim S., -W., Kim H. J., (2015), Source apportionment of PM10 mass and particulate carbon in the Kathmandu Valley, Nepal Article in Atmo. Environ, 2015, 123:190-199. DOI: 10.1016/j.atmosenv. 10.082

Koçak M., Theodosi C., Zarmpas P., Ima U., Bougiatioti A., Yenigun O., Mihalopoulos N., Particulate matter (PM10) in Istanbul, (2011), Origin, source areas and potential impact on surrounding regions Atmo. Environ , 45, 6891-6900

Lazaridis M., Eleftheriadis K., Smolik J., Colbeck I., Kallos G., Drossinos Y., et al. (2006), Dynamics of fine particles and photo-oxidants in the Eastern Mediterranean (SUB-AERO). Atmos. Environ., 40, 6214–6228. doi: 10.1016/j.atmosenv.2005.06.050

Lim S. S. et al., (2012), A comparative risk assessment of burden of disease and injury attributable to 67 risk factor clusters in 21 regions, 1990-2010: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2010. The Lancet, 380 (9859) 2224-2260.

Lim J.M., Lee J.H., Moon J.H., Chung Y.S., Kim K.H., (2010), Source apportionment of PM10 at a small industrial area using positive matrix factorization. Atmo.Res., , 95, 88-100.

Manousakas M., Diapouli E., Papaefthymiou H., Migliori A., Karydas A.G., Padilla-Alvarez R., Bogovac M., Kaiser R.B., Jaksic M., Bogdanovic-Radovic I. and Eleftheriadis K. , (2015), Source apportionment by PMF on elemental concentrations obtained by PIXE analysis of

PM10 samples collected at the vicinity of lignite power plants and mines in Megalopolis, Greece. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 349: 114–124.

MoEW Rep., (2019), National report on the state and protection of the environment in the Republic of Bulgaria in 2017, Issued 2019 from Ministry of Environment and Waters (MEW). Available online: URL http://eea.government.bg/bg/soer/2017, (accessed on 16 June 2020), (in Bulgarian)

Naydenova I., Petrova T., Velichkova R., Simova I., (2018), PM10 exceedance in Bulgaria. In Proceedings of the CBU International Conference on Innovations in Science and Education, Prague, Czech Republic, 21–23 March 2018; Volume 6.

Norris G., Duvall R., (2014), EPA PositiveMatrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide. United States Environmental Protection Agency (EPA), Office of Research and Development, Washington; U.S. (EPA/600/R-14/2018).

Paatero P., Eberly S., Brown S. G., Norris G. A. (2014), Methods for estimating uncertainty in factor analytic solutions, Atmos. Meas. Tech., 7, 781-797, doi:10.5194/amt-7-781-2014.

Paatero P., Tapper U., (1994), Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. Environmetrics, 5, 111-126.

Paatero P., (1999), The multilinear engine a table-driven, least squares program for solving multilinear problems, including the n-way parallel factor analysis model. J. Comput. Graph. Stat. 8, 854-888.

Petrov A., (2020), On the use of Python programming language in NWP – atmospheric dispersion model coupling, Bul. J. Meteo & Hydro 24/2, 84-98

Perrone M.G., Vratolis S., Georgieva E., Török S., K. Šega, Veleva B., Osánd J., Bešlić I., Kertész Z., Pernigotti D., Eleftheriadis K., Belis C.A., (2018), Sources and geographic origin of particulate matter in urban areas of the Danube macro-region: The cases of Zagreb (Croatia), Budapest (Hungary) and Sofia (Bulgaria), Sci. Tot. Environ. , 619–620, 1515–1529 https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.092

Polissar A. V., Hopke P. K., Paatero P., Malm W. C., Sisler J. F., (1998), Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition and sources, J. Geoph. Reas, VOL. 103, NO. D15, PAGES 19,045-19,057, https://doi.org/10.1029/98JD012

Raman R.S., Hopke P.K., (2007), Source apportionment of fine particles utilizing partially speciated carbonaceous aerosol data at two rural locations in New York State. Atmo. Environ., 41, 7923-7939.

Regional Situation Report of the Environment in 2019, Regional Inspectorate of Environment and Water – Sofia, 2020. MEW (in Bulgarian)

Seinfeld J.H., Pandis N.S. (2006), Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change, 2-nd Ed. John Wiley & Sons, Inc. USA. 1225p.

SPECIEUROPE, Available online, https://source-apportionment.jrc.ec.europa.eu/Specieurope/profiles.aspx?specie=779] (accessed on 21 May 2019)

Syrakov D., Prodanova M., Etropolska I., Slavov K., Ganev K., Miloshev N., Ljubenov T., (2014), A Multy- Domain Operational Chemical Weather Forecast System, in I. Lirkov et al. (Eds.): LSSC 2013, LNCS 8353, pp. 413–420, DOI: 10.1007/978-3-662-43880-0 55, © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014.

Taiwo A. M., (2016), Source Apportionment of Urban Background Particulate Matter in Birmingham, United Kingdom Using a Mass Closure Model, Aerosol Air Qua. Res., 16: 1244–1252.

Veleva, B., Hristova, E., Nikolova, E., Kolarova, M., Valcheva, R, (2015), Statistical evaluation of elemental composition data of PM10 air particulate in Sofia, Int. J. Enviro. Pollut., 57(3-4), 175–188,

Veleva B., Hristova E., Nikolova E., Kolarova M., Valcheva R., (2014), Elemental composition of air particulate (PM10) in Sofia by EDXRF techniques". J. Chem. Techno. Metallu., 49, 2, 163-169

Viana M., Kuhlbusch T., Querol X., Alastuey A., Harrison R. M., Hopke P. K., Winiwarter W., Vallius M., Szidat S., Prévôt A. S. H., Hueglin C., Bloemen H., Wåhlin P., Vecchi R., Miranda A. I., Kasper-Giebl A., Maenhaut W., Hitzenberger R., (2008), Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. J. Aerosol Sci., 39, 827-849

World Health Organization. Available online: URL, https://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health (accessed on 20 June 2020)