



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНО И СИСТЕМНО ИНЖЕНЕРСТВО

КАТЕДРА „ИНЖЕНЕРНА ЕКОЛОГИЯ”

маг. инж. Яна Руменова Николова

**ИЗСЛЕДВАНЕ НА ВТОРИЧНОТО СУСПЕНДИРАНЕ НА
ПРАХОВИ ЧАСТИЦИ И ПРИНОСА МУ КЪМ
ЗАМЪРСЯВАНЕ НА ВЪЗДУХА НА УРБАНИЗИРАНИ
ТЕРИТОРИИ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователна и научна степен „доктор”

по научна специалност 5.13. Общо инженерство

(Технология за пречистване на въздуха)

Научен ръководител: проф. д-р инж. Николай Козарев
Научен консултант: гл. ас. д-р инж. Нина Илиева

Научно жури:

1. проф. д-тн инж. Стоян Стоянов – председател, рецензент
2. проф. д-р инж. Иван Домбалов – рецензент
3. проф. д-р инж. Николай Козарев
4. проф. д-р инж. Йончо Пеловски
5. проф. д-р инж. Мариана Дончева-Бонева

София, 2018

Дисертационният труд е написан на 130 страници, съдържа 57 фигури и 25 таблици. Цитирани са 68 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на катедра „Инженерна екология”, състояло се на 23.02.2018 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 05.07.2018 г. от 11:00 часа в зала 219, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувашите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

Увод

Замърсяването на въздуха в последните години е световен проблем, чието решение не е еднозначно и се състои в непрекъснатия мониторинг и контрол на показателите за качество на атмосферния въздух (КАВ) от една страна и на съдържанието на вредни вещества в отпадъчните газове от различни източници, от друга.

Прилагането на норми и стандарти за КАВ гарантира всеобхватни и точни анализи на състоянието му, като те служат за определянето и изготвянето на стратегии и програми за управление на КАВ.

Влошаването на качеството на атмосферния въздух води до здравословни проблеми не само при хората, но и при всички живи организми. Това е особено остър проблем в местата с висока концентрация на антропогенни източници на замърсяване в близост до населени места поради тяхното кумулативно въздействие.

Съдържанието на фини прахови частици във въздуха е сериозен проблем за Полша, Гърция, Италия, както и за много градове в България. Независимо от постигнатото през последните години подобрение на КАВ, все още голяма част от населението на България е засегнато от наднормено замърсяване на въздуха по отношение на фини прахови ФПЧ. Това е характерно преди всичко за големите градове и в най-голяма степен за София. Въпреки непрекъснатите усилия на Столична община за намаляване на емисиите и степента на замърсяване на въздуха с фини прахови частици, постигнатите до този момент резултати не са задоволителни.

Данните от мониторинга на КАВ през периода 2011-2016 г. показват, че въздухът на територията на Столична община се характеризира със значителна степен на замърсяване по отношение на фини прахови частици с диаметър до 10 μm (ФПЧ₁₀).

ФПЧ₁₀ се емитират главно от индустриални горивни инсталации и от автомобилния транспорт, а през зимния период, значителен принос има и употребата на твърди горива (дърва и въглища) за отопление.

Качеството на атмосферния въздух на територията на Столична община по отношение на фини прахови частици с размер до 2.5 μm (ФПЧ_{2.5}) покрива изискванията на стандарта към 2016 г., но с много малък запас и за единствения (градски фонов) пункт – Хиподрума, в който се измерва концентрацията на този замърсител във въздуха. Като се вземе предвид, че средногодишната норма за ФПЧ_{2.5} за 2020 г. ще бъде 20 $\mu g m^{-3}$, следва да се приеме, че този замърсител остава проблемен за Столична община.

Не малък дял към замърсяването на въздуха има и вторичното суспендиране на фини прахови частици след използването на инертни материали и химикали за зимна обработка на пътищата. Това обстоятелство, съвместно с използването на дърва и въглища за отопление, обуславя големия брой превишения на средноденонощната норма за ФПЧ₁₀, както и допринася за повишаването на средногодишната концентрация на ФПЧ₁₀ и ФПЧ_{2.5}.

Тъй като използваните за зимна поддръжка материали не се почистват, тяхното количество нараства непрекъснато, а оттук нараства и количеството на суспендираните обратно във въздуха частици. Нещо повече, дори при еднократно опесъчаване или осоляване обратното суспендиране може да бъде многократен процес, ако използваните пясък или сол не се отстраняват своевременно.

От казаното по-горе става ясно, че оценяването на нивата на $\text{ФПЧ}_{2.5}$ в повече пунктове за мониторинг, а така също и отчитането на приноса на вторичното суспендиране към замърсяването на въздуха с фини прахови частици би допринесло за подобряване на мониторинга, а оттук и до подобряване на качеството на атмосферния въздух.

Глава 1. Замърсяване на въздуха с фини прахови частици. Проблеми на мониторинга и управлението на качеството на атмосферния въздух

Успешното управление на КАВ по отношение на ФПЧ_{10} и $\text{ФПЧ}_{2.5}$ предполага решаването на следните проблеми:

- определяне на съответните норми за КАВ, основани на многобройни, задълбочени и детайлни научни изследвания относно зависимостта експозиция – вредно въздействие;
- установяване на основните източници на замърсяване, заедно с присъщите им емисии;
- осигуряване на надеждни методи и необходимата апаратура за определяне на нивата на ФПЧ_{10} и $\text{ФПЧ}_{2.5}$ в приземния слой на атмосферния въздух
- оценяване на относителния принос на отделните индивидуални източници или сектори към степента на замърсяване на въздуха;
- избор и прилагане на подходящи мерки - технически, технологични, организационни, административни, икономически и др., чието приложение да доведе до намаляване на емисиите и покриване на изискванията на стандарта за КАВ.

1.1. Норми за качество на атмосферния въздух

Република България е синхронизирала своето законодателство в областта на качеството на атмосферния въздух с Европейското. Наредба № 12 от 15 Юли 2010 г регламентира следните норми за КАВ по отношение на ФПЧ_{10} и $\text{ФПЧ}_{2.5}$:

- ФПЧ_{10} :
 - Средноденонощна норма (СДН) - $50 \mu\text{g m}^{-3}$ (да не бъде превишавана повече от 35 пъти годишно);
 - Средногодишна норма (СГН) - $40 \mu\text{g m}^{-3}$.
- $\text{ФПЧ}_{2.5}$:
 - СГН - $25 \mu\text{g m}^{-3}$, в сила от 2015 г. През 2020 г нормата ще бъде $20 \mu\text{g m}^{-3}$.

1.2. Източници на замърсяване с фини прахови частици

Основните източници на първични прахови частици биват природни (морска сол, естествено суспендиран прах, цветен прашец, полени, вулканична пепел) и антропогенни - изгаряне на твърди горива за битово отопление, промишлена инсинерация, двигатели с вътрешно горене и други. Природата емитира огромни количества първични прахови частици в резултат от горски пожари, вулканична дейност и други природни явления. Независимо от сравнително малкия принос на антропогенните източници към емисиите на фини прахови частици, усилията на човечеството за намаляване на замърсяването на въздуха са насочени само към тях, защото хората не са в състояние да въздействат върху и още по-малко да управляват природните явления.

Антропогенни източници на прахови емисии са: индустрия; енергетика; автомобилен транспорт; корабоплаване; преработвателна промишленост; строителство и ремонтни дейности; селско стопанство; животновъдство; открити рудници и кариери; депа; сметища; складове за насипни суровини и материали и др. В слабо развитите в икономическо отношение страни влияние върху КАВ по отношение на праховите частици оказва също и жилищният сектор, най-вече с емисиите от локалното отопление.

1.3. Методи за измерване на фини прахови частици в атмосферния въздух

В световната практика се използват различни методи за измерване на фини прахови частици. Най-често използваните методи за измерване на концентрацията на ФПЧ₁₀ и ФПЧ_{2.5} в ЕС са: гравиметричен; β – абсорбция; ТЕОМ. В мониторинговите станции в България, които са част от Националната система за мониторинг на КАВ, измерванията се извършват по гравиметричен метод или чрез β – абсорбция.

Освен споменатите официално признати методи за измерване на прахови частици в атмосферния въздух, в последно време добива популярност и измерването им чрез сензорни станции. Сензорът брои частици в определен обем въздух. Чрез изчислителен модел броят частици се преобразува в $\mu g\ m^{-3}$ ФПЧ₁₀ и ФПЧ_{2.5}.

1.4. Влияние на зимното опесъчаване или осоляване върху концентрацията на ФПЧ₁₀ в приземния слой на атмосферата

При проучване на възможностите за определяне на приноса на зимното опесъчаване или осоляване към нивата на ФПЧ₁₀ в атмосферния въздух е установено следното:

- По отношение на приноса на опесъчаването към концентрацията на ФПЧ₁₀:
 - ✓ Методът на „едрата фракция“ е приложен успешно само във Финландия, като за страните от Централна и Източна Европа е необходимо използването на по-сложни методи;
 - ✓ Методът „химичен анализ на минерален прах“ на този етап е приложим за определяне на емисионни фактори в опитна установка;
 - ✓ На този етап не се препоръчва използването на дисперсионно моделиране за оценка на приноса на опесъчаването към стойностите на концентрацията на ФПЧ₁₀ преди адаптирането на изведените емисионни фактори за локални условия или получаването на нови такива.
- По отношение на приноса на осоляването към концентрацията на ФПЧ₁₀:
 - ✓ методът „химичен анализ на хлорид“ е приложен успешно в Австрия. За прилагането му е необходим ежедневен анализ на Cl, Na, Mg и Ca;
 - ✓ методът „химичен анализ на хлор“ в крайбрежните зони се прилага след определяне на NaNO₃ за изключване на NaCl от морето;
 - ✓ на този етап не се препоръчва използването на дисперсионно моделиране за оценка на приноса на осоляването към концентрацията на ФПЧ₁₀ преди адаптирането на изведените емисионни фактори за локални условия или получаването на нови такива.

1.5. Изводи

1. Съществуват приложими методи за оценяване на приноса на зимното опесъчаване и зимното осоляване на пътищата към концентрацията на ФПЧ₁₀ в приземния слой на атмосферата.
2. Качеството на атмосферния въздух в София не е задоволително по отношение на фини прахови частици ФПЧ₁₀ и ФПЧ_{2.5}.
3. Измерването на нивата на ФПЧ_{2.5} в София само в един градски фон и един извънградски фон пункт за мониторинг е недостатъчно.
4. Тъй като фракцията ФПЧ_{2.5} е част от фракцията ФПЧ₁₀, зависимостта между концентрациите им е линейна, което означава, че измерванията в останалите 5

пунктове за мониторинг нива на ФПЧ_{10} могат да бъдат използвани за определяне на $\text{ФПЧ}_{2.5}$.

5. Предлаганите в последно време сензорни станции, с използването на които да се подобри мониторингът относно ФПЧ_{10} и $\text{ФПЧ}_{2.5}$, не могат да се използват преди валидиране.

Глава 2. Цели и задачи на дисертационния труд

Целите на дисертационния труд са:

1. Да се изследват възможностите за оценяване на приноса на зимното опесъчаване към формиране на средноденоношната концентрация (СДК) на ФПЧ_{10} ;
2. Да се изследват възможностите за оценяване на приноса на зимното осоляване към формиране на СДК на ФПЧ_{10} ;
3. Да се разработи модел за определяне на концентрацията на $\text{ФПЧ}_{2.5}$ по данни за ФПЧ_{10} в пунктовете Надежда, Дружба, Павлово и Младост, което да обогати мониторинга на КАВ на територията на София по отношение на $\text{ФПЧ}_{2.5}$;
4. Да се изследва и оцени възможността за обогатяване на информацията относно КАВ с използване на допълнителни средства за мониторинг;
5. Да се изследва качеството на атмосферния въздух по отношение на ФПЧ_{10} и $\text{ФПЧ}_{2.5}$ и да се определят основните причини за наднормено замърсяване на въздуха в София.

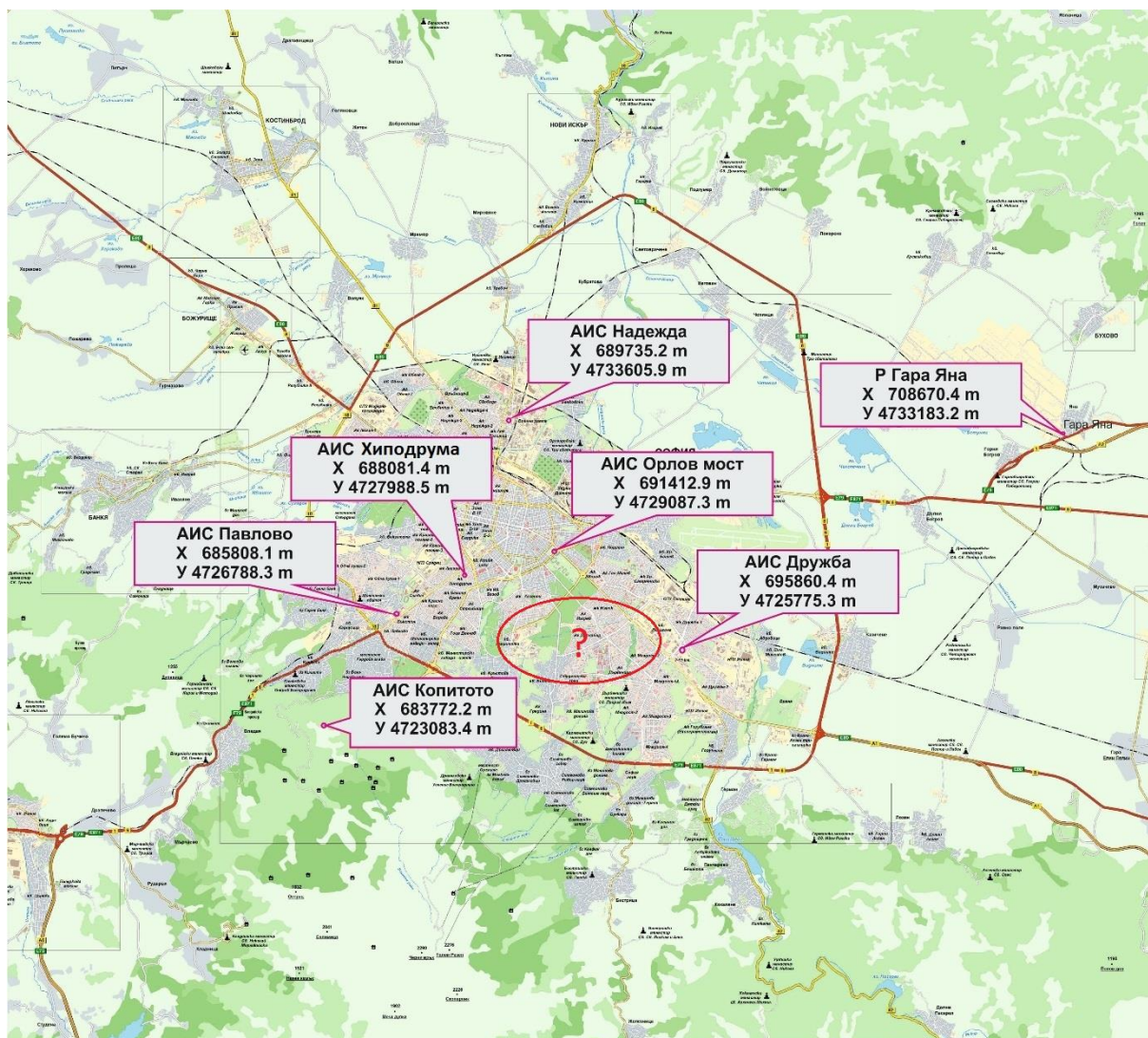
За реализиране на посочените цели в дисертационния труд са поставени следните основни задачи:

- Разработване на методика за определяне на приноса на зимното опесъчаване към формиране на СДК на ФПЧ_{10} ;
- Разработване на методика за определяне на приноса на зимното осоляване към формиране на СДК на ФПЧ_{10} ;
- Извеждане на модел за преобразуване на брой ФПЧ_{10} в масова концентрация на ФПЧ_{10} , $\mu\text{g } m^{-3}$;
- Извеждане на модел за изчисляване на концентрацията на ФПЧ_{10} в проби от въздух, събрани върху филтри от полиуретанова пяна;
- Извеждане на коефициенти за корекция на стойностите на концентрацията на ФПЧ_{10} и $\text{ФПЧ}_{2.5}$ от частни измервателни станции.

Глава 3. Инвентаризация на емисиите и анализ на качеството на атмосферния въздух в София

Цялостна оценка на качеството на атмосферния въздух не може да бъде направена само по данните от пунктовете за мониторинг. Измерените в тях нива на замърсителите са валидни за точката, в която е разположен съответният пункт и неговата близка околност. Както може да се види на фиг. 3.1, за твърде голяма територия между действащите автоматични измервателни станции (АИС) няма информация относно КАВ.

В случаи като този математичното моделиране е единственият подход за осигуряване на висока плътност на „измерване“ (изчисляване) на показателите за КАВ.



Фигура 3.1.Пунктове за мониторинг на КАВ на територията на Столична община

Всеки математичен модел, който ще се използва за оценяване на качеството на атмосферния въздух трябва преди това да бъде валидиран. Това означава да бъде проверена и осигурена достатъчна точност на изчисляване на концентрациите на замърсителите в приземния слой на атмосферата. Първа предпоставка за постигането на тази цел е емисиите на замърсителите, обхванати в моделирането, да бъдат дефинирани пълно и точно.

От 2013 година, след изпълнение на част от предвидените в Програмата мерки, нормите за КАВ по отношение на NO_2 на територията на Столична община (СО) са спазени. По отношение на замърсяването на атмосферния въздух с ФПЧ_{10} обаче това не е така. Нарушени са, както средногодишната, така и средноденонощната норма. С други думи, ФПЧ_{10} остава проблемен замърсител за СО и след 2014 година. Както бе отбелязано по-горе, в близко време проблем за СО може да се окаже и замърсителят $\text{ФПЧ}_{2.5}$.

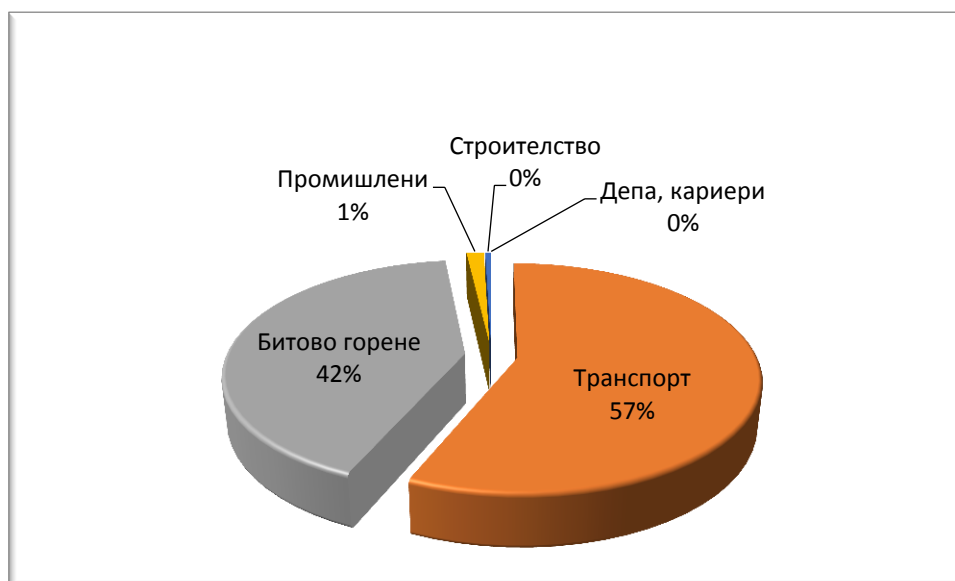
3.1. Инвентаризация на емисиите на ФПЧ_{10}

Направена е инвентаризация на емисиите на ФПЧ_{10} от следните групи източници:

- промишленост;
- автомобилен транспорт, в това число
 - вътрешно квартални улици;

- пътни артерии с интензивен трафик;
- битово горене за отопление;
- строителство и ремонтни дейности.
- кариери, депа и др.

На фигура 3.2 е представен приносът на отделните сектори към общата емисия на ФПЧ_{10} . От нея се вижда, че 57 % от емисиите на ФПЧ_{10} на територията на Столична община се дължат на транспорта (емисии от ДВГ, от износване на гуми, спирачки и пътна настилка, както и от повторно суспендиране на прах от пътната настилка). Вторият по значимост източник на емисии на ФПЧ_{10} е изгарянето на твърди горива, отпадъци и други нерегламентирани материали за битово отопление. От фигурата ясно се вижда, че промишлеността, строителството, депата и кариерите имат незначителен принос към емисиите на този замърсител.



Фигура 3.2. Принос на отделните сектори към общата емисия, t y^{-1} , на ФПЧ_{10} за 2014 г.

3.2. Анализ на качеството на атмосферния въздух на територията на град София

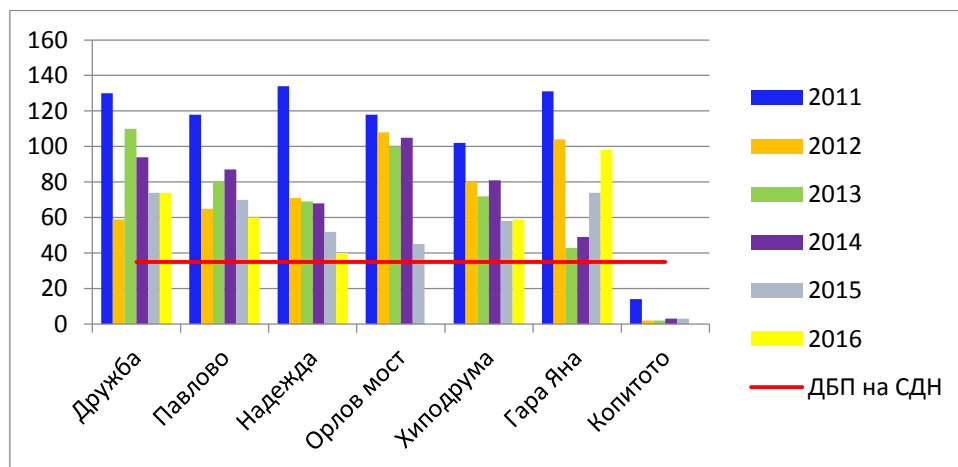
Качеството на атмосферния въздух на територията на Столична община се следи в 6 автоматични измервателни станции (АИС) и 1 ръчен пункт – „Гара Яна“ (фиг. 3.1), включени в Националната система за мониторинг на околната среда на Министерството на околната среда и водите (МОСВ), чийто данни се изпращат в европейската агенция по околна среда.

Наименованията на пунктовете за мониторинг, техните европейски кодове, както и типовете им са следните:

- Гара Яна – европейски код BG0024A – крайградски фонтов;
- Надежда – европейски код BG0040A – крайградски фонтов;
- Дружба – европейски код BG0052A – крайградски фонтов;
- Орлов мост – европейски код BG0054A – градски транспортно ориентиран;
- Хиподрума – европейски код BG0050A – крайградски фонтов;
- Павлово – европейски код BG0073A – крайградски фонтов;
- Копито – европейски код BG0070A – извънградски фонтов.

АИС „Орлов мост“ работи до 02.10.2015 г., след което е преместена на нова площадка – АИС „Младост“.

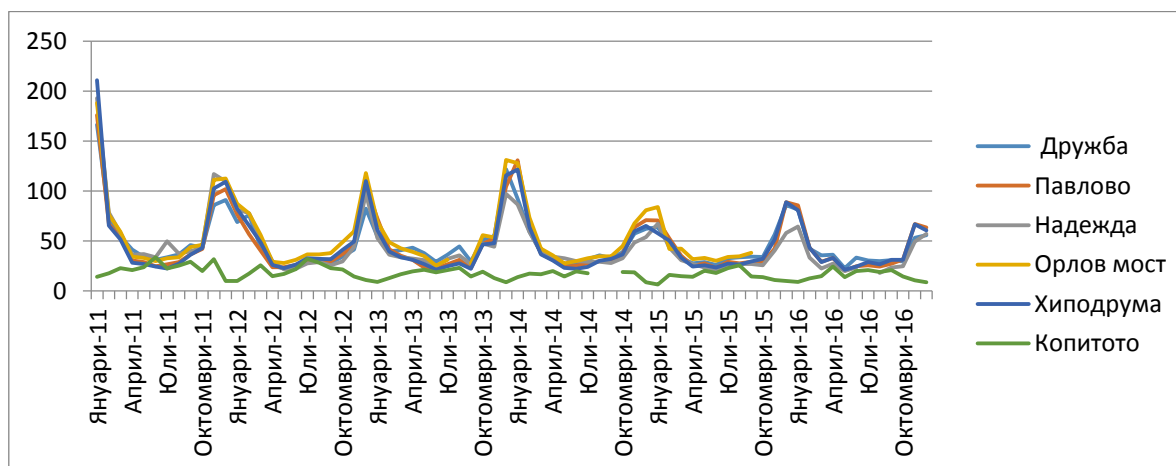
Анализ на данните от пунктовете за мониторинг за периода 2011 – 2016 г.



Фигура 3.3. Брой превишения на СДН за ФПЧ₁₀ за периода 2011-2016 г.

От 2014 до 2016 г. се наблюдава тенденция за намаляване на броя на превишенията на СДН във всички пунктове за мониторинг с изключение на „Гара Яна“ (фигура 3.3). Въпреки това в нито един пункт освен „Копитото“ не е спазено ограничението средноденонощната норма да не бъде превишавана повече от 35 пъти за 1 календарна година.

В заключение може да се каже, че пунктовете, разположени до големи пътни артерии, регистрират по – високи стойности на концентрацията на ФПЧ₁₀ и респективно по – голям брой превишения на средноденонощната норма. Интерес представлява въпросът кога се наблюдават по – често превишенията и по – конкретно – дали сезоните представляват съществен фактор за разсейването на концентрацията на ФПЧ₁₀.



Фигура 3.4. Средномесечни стойности на концентрацията на ФПЧ₁₀ за периода 2011-2016 г.

Изменението на средномесечните стойности на концентрацията на ФПЧ₁₀ в отделните пунктове за периода 2011 – 2016 г. е показано на фигура 3.4. Наблюдават се пикове на концентрацията на ФПЧ₁₀ през студените месеци на всяка една година от периода и за всеки от пунктовете на територията на града. По – високите стойности през зимните периоди се дължат от една страна на допълнителни емисии, характерни само за

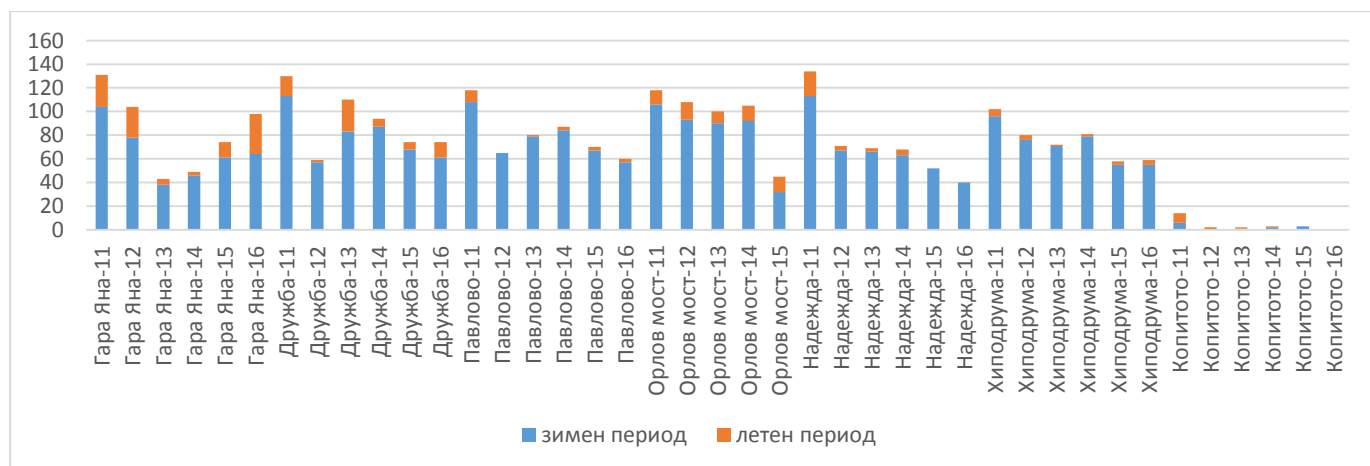
тези периоди, като емисии от отопление в бита, чрез изгаряне на твърди горива, емисиите от зимната обработка на пътищата, и неблагоприятните метеорологични условия от друга.

За да се установи дали факторът сезон оказва влияние върху стойностите на концентрацията на разглеждания замърсител, е направен дисперсионен анализ. Резултатите от него са представени в таблица 3.1. Табличните стойности на критерия на Фишер (F_{crit}) са по-ниски от изчислените (F) следователно се приема (с доверителна вероятност 0.95), че влиянието на фактора сезон превишава значително това на случайните смущения и той се приема за значим.

Таблица 3.1. Резултати от дисперсионен анализ

Пункт	F	$F(3, 16, 0.05)_{crit}$
Надежда	20.20	3.24
Дружба	27.98	3.24
Хиподрума	37.72	3.24
Павлово	55.03	3.24
Копитото	16.91	3.24
Орлов мост	20.87	3.59
Гара Яна	20.86	3.24

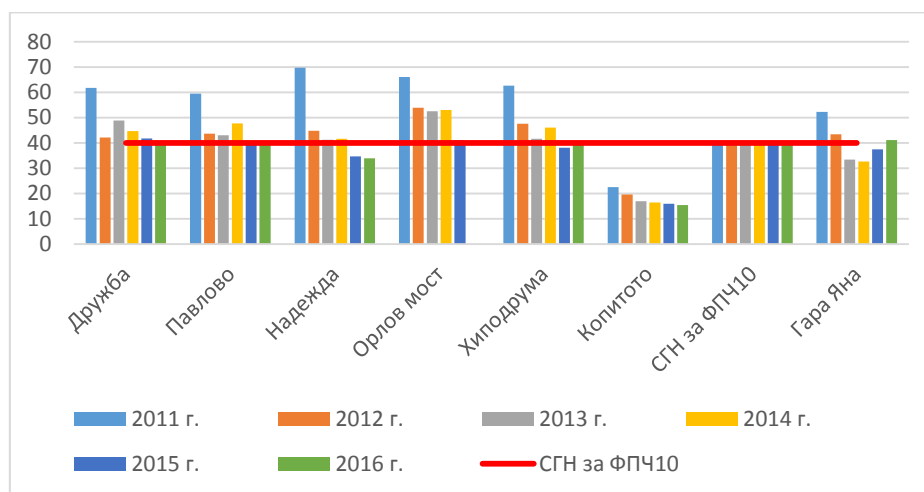
На фиг. 3.5 е представен броят превишения на средноденонощната норма за $ФПЧ_{10}$ по пунктове и години за периода 2011-2016 г. в зависимост от това дали превишенията са регистрирани през топлото (летен период, от април до септември включително) или студеното (зимен период, от януари до март и от октомври до декември включително) полугодие. Както може да се види, над 65 % от превишенията се наблюдават през зимния период от всяка една година и за всички градски пунктове. Превишенията силно намаляват през летния период по години, докато през зимния период се наблюдава по-слабо изразено намаляване. Този факт е показателен за изпълнението на мерките, предвидени в „Програма за намаляване на емисиите и достигане на установените норми за фини прахови частици ($ФПЧ_{10}$) и азотни оксиди (NO_x) и управление на качеството на атмосферния въздух в Столична община за периода 2011 – 2014 г.“



Фигура 3.5. Брой превишения на СДН за $ФПЧ_{10}$ според периода на регистриране (зимен или летен)

На фиг. 3.6 са представени средногодишните стойности на концентрацията на $ФПЧ_{10}$ за периода 2011 – 2016 г. по пунктове, откъдето ясно се вижда, че за разглеждания

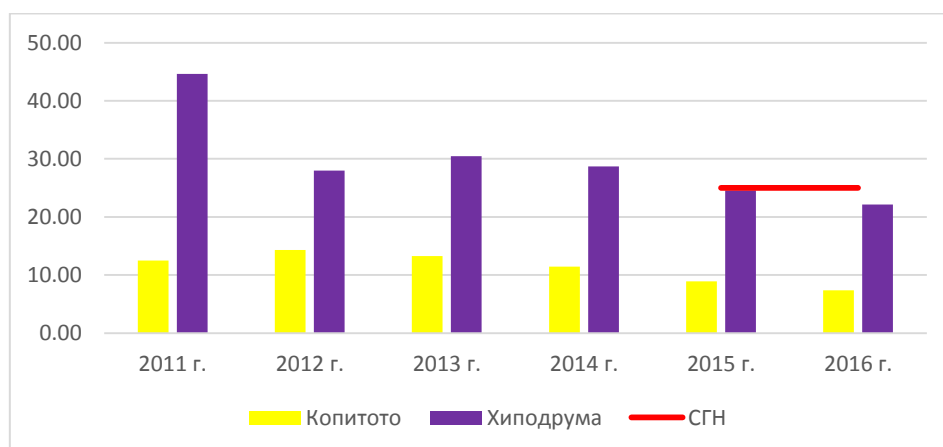
период има тенденция за намаляване на средногодишната концентрация (СГК) на ФПЧ_{10} в атмосферния въздух и достигане на средногодишната норма от $40 \mu\text{g m}^{-3}$. През 2016 г. СГН е спазена в АИС „Павлово“, „Надежда“, „Хиподрума“ и „Копитото“, а в АИС „Дружба“ СГН за ФПЧ_{10} е превишена само с $0.11 \mu\text{g m}^{-3}$, което е пренебрежимо малко.



Фигура 3.6. Средногодишни стойности на концентрацията на ФПЧ_{10} , $\mu\text{g m}^{-3}$, за периода 2011-2016 г.

В последното десетилетие се обръща все по-голямо внимание на фините прахови частици с размер до $2.5 \mu\text{m}$, които се разглеждат като отделен замърсител със силно негативно влияние върху човешкото здраве. В България нивата на този замърсител се измерват само в 10 пункта, между които АИС „Копитото“ и АИС „Хиподрума“, което означава, че не може да се очаква ефективен мониторинг на КАВ по отношение на този замърсител.

На фиг. 3.7 са представени средногодишните стойности на концентрацията на $\text{ФПЧ}_{2.5}$ за периода 2011-2016 г., измерени в АИС „Копитото“ и „Хиподрума“. На графиката присъства и средногодишната норма за $\text{ФПЧ}_{2.5}$ ($25 \mu\text{g m}^{-3}$), влязла в сила от 2015 г. Преди това нормата е била 29, 28, 27, $26 \mu\text{g m}^{-3}$ за 2011, 2012, 2013 и 2014 г., съответно. В АИС „Копитото“ тя е спазена през целия период, а в АИС „Хиподрума“ - през 2012, 2015 и 2016 г. От 2013 г. до края на разглеждания период се наблюдава тенденция за намаляване на средногодишните стойности на концентрацията и в двата пункта.



Фигура 3.7. Средногодишни стойности на концентрацията на $\text{ФПЧ}_{2.5}$, $\mu\text{g m}^{-3}$, за периода 2011 - 2016 г.

3.3. Изводи

От направения анализ на качеството на атмосферния въздух в София следва, че:

1. средногодишната концентрация на ФПЧ_{10} бележи обща тенденция на намаляване и може да се очаква, че в сравнително кратък период от време изискванията на стандарта за този показател за КАВ ще бъдат удовлетворени.
2. обща тенденция на намаляване показват и стойностите на средноденоношната концентрация на ФПЧ_{10} , но все още броят на превишенията на СДН е значително по-голям от 35 за една календарна година.
3. превишенията на СДН за ФПЧ_{10} се регистрират главно през зимния период, което най-вероятно се дължи на битовото отопление с твърди горива, както и на дейностите по зимна поддръжка на пътищата, отчитането на чиито принос към замърсяването на въздуха е една от важните цели на дисертационния труд.
4. макар към момента единствената норма за КАВ относно $\text{ФПЧ}_{2.5}$ – СГН да е спазена, предстоящото ѝ намаление за 2020 година ($20 \mu\text{g m}^{-3}$) може да се окаже проблематично. Подобряването на мониторинга по отношение на $\text{ФПЧ}_{2.5}$ несъмнено е необходима предпоставка за решаване на подобен проблем.

Глава 4. Определяне на емисиите от повторно суспендиране на частици вследствие на зимното опесъчаване или осоляване на пътищата

4.1. Подходящи методики за прилагане в България

4.1.1 Опесъчаване

Анализ на приложимостта на метода на отношението $\text{ФПЧ}_{2.5}/\text{ФПЧ}_{10}$

За да се провери дали методът на по-едрата фракция от прахови частици е приложим в България за определяне на емисиите обусловени от зимно опесъчаване на пътищата, са изчислени отношенията $\text{ФПЧ}_{2.5}/\text{ФПЧ}_{10}$ за 2010 г. по данни от пунктове за мониторинг в градовете София, Велико Търново, Русе, Стара Загора, Перник, Пловдив и Варна, където са налични измервания на $\text{ФПЧ}_{2.5}$. Установено е, че методът може да бъде прилаган в България, защото се наблюдават стойности на отношението на $\text{ФПЧ}_{2.5}$ към ФПЧ_{10} под 0.5 и през зимните периоди.

Оценка на приложимостта на метода „химичен анализ на минерален прах“

В изследването си, публикувано през 2014 г., Благородка Велева и колектив ясно са показали, че в България съдържанието на Са и Фе във ФПЧ_{10} в проби от въздуха е по-високо през летните, отколкото през зимните периоди. Това означава, че използването на Са и Фе, като маркери за зимно опесъчаване, е неподходящо.

4.1.2 Осоляване

Оценка на метода на „химичен анализ на хлорид“

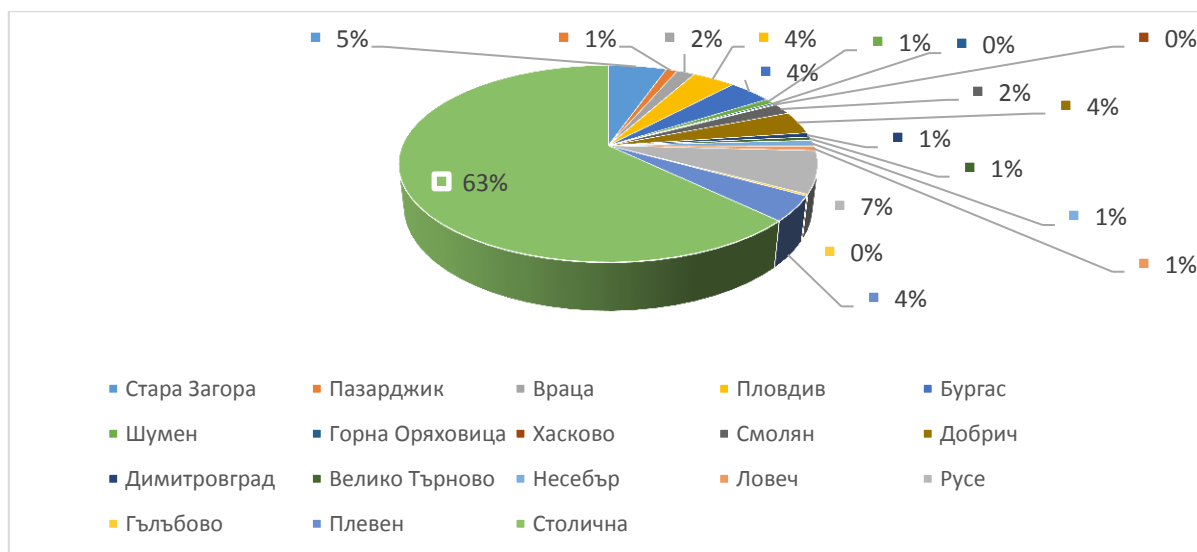
Този метод може да бъде приложен в България като метод за определяне на емисиите на ФПЧ_{10} от зимно осоляване на пътищата.

У нас, като маркер, не може да се използва сяра (S), тъй като съществуват множество източници на S целогодишно. През зимата източници на S и нейните съединения могат да бъдат двигателите, използването на изкопаеми горива в бита и други, като в повечето случаи серните съединения се адсорбират върху прахови частици.

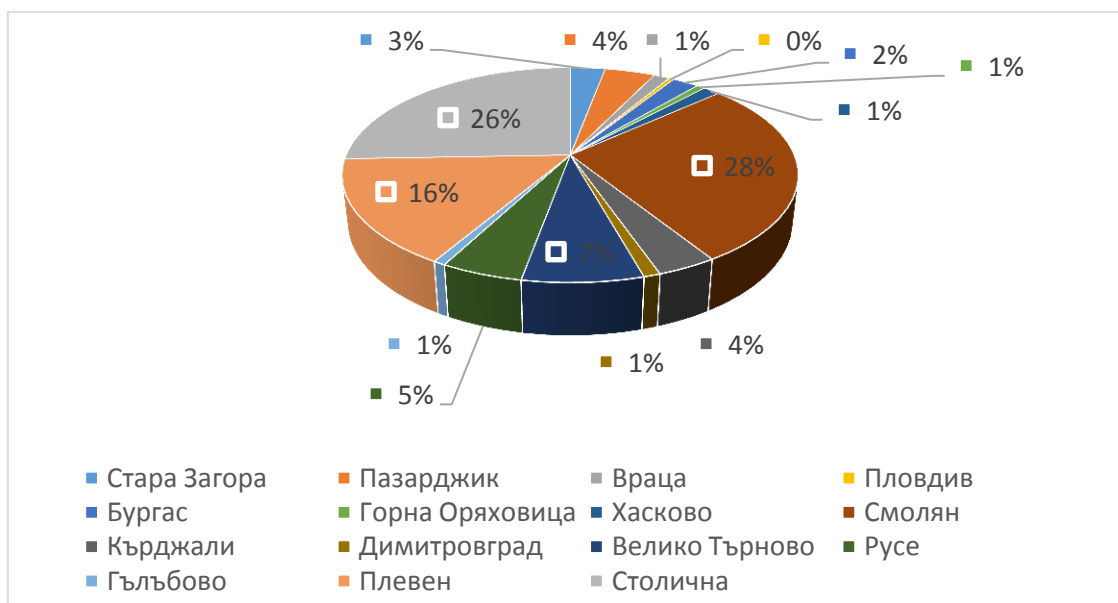
4.2. Вид и количество на използваните материали за опесъчаване и осоляване в България за периода 2009-2013 г.

Най-често използваните средства за зимна обработка на пътищата в България са сол и пясък. Други често употребявани материали за опесъчаване и препарати за осоляване са луга, Айсмелт, CaCl_2 и MgCl_2 . На фигури 4.1 до 4.3 е представено разпределението на най-често използваните материали за опесъчаване и осоляване по общини за последната година от анализирания период.

Както се вижда от фигура 4.1, най-големите количества сол са използвани в Столична община – 63 %, а останалите 37 % се поделят между другите общини.

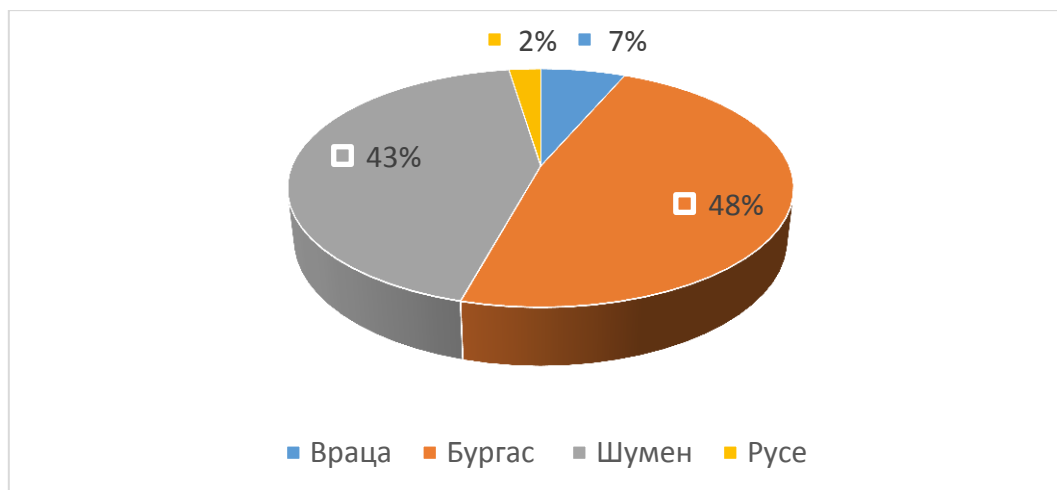


Фигура 4.1. Използвани количества сол в проценти по общини



Фигура 4.2. Използвани количества пясък в проценти по общини

Разпределението на количествата на използвания пясък е по-равномерно в сравнение с това на солта, като с най-голям дял е Община Смолян – 28 %, следвана от Столична Община с 26 % и Община Плевен с 16 %.



Фигура 4.3. Използвани количества луга в проценти по общини

Значими количества луга са използвани основно в Община Бургас и Община Шумен – 40 % и 43 %, съответно.

Тук трябва да бъде отбелязано, че използването на основните видове материали за опесъчаване и осоляване зависи от мястото на прилагане (републиканска и градска пътна мрежа), както и от характеристиките на терена.

4.3. Методика за определяне на приноса на зимното опесъчаване на пътищата към формиране на концентрацията на ФПЧ₁₀ в атмосферния въздух

В настоящия дисертационен труд е разработена методика за определяне на приноса на зимното опесъчаване на пътищата към формиране на концентрацията на ФПЧ₁₀ в атмосферния въздух. Тази методика е базирана на Директива 2008/50/ЕО, чл.21, според който: Държавите-членки могат да посочат зони или агломерации, в които пределно допустимите стойности за ФПЧ₁₀ са превишени в атмосферния въздух поради повторното суспендиране на частици при зимното опесъчаване или осоляване на пътищата.

За да се обоснове изборът на най-подходящата за приложение в България методика са анализирани проби от материали за зимно опесъчаване на пътна настилка, използвани в Р България. Използваните методи за анализ са „тегловен анализ“ и „ICP-OES“. Тъй като не са открити вещества (елементи) с характер на индикатори, общи за всички проби от материали за опесъчаване и от проби от въздух с ФПЧ₁₀, е разработена методика, базирана на метода на едрата фракция от прахови частици.

Цел на методиката е да се определят необходимите стъпки и действия, за изготвяне на годишни доклади до Европейската комисия (ЕК) относно редуцията на превишенията на пределно допустимите стойности за ФПЧ₁₀ във връзка с чл. 21.

Също така, много важна цел е да се осигури възможност за оценка на приноса на опесъчаването към степента на замърсяване на въздуха (формиране на СДК и СГК на ФПЧ₁₀), което да осигури възможности за вземане на подходящи решения, насочени към управление на КАВ.

Методиката е приложима за превишенията на СДН на ФПЧ₁₀ измерени единствено в транспортно ориентирани пунктове за мониторинг на КАВ, когато пътищата, за които е представителен пунктът, се опесъчават. Също така е необходимо да бъде спазена следната последователност от събития:

- Снеговалеж ⇒ опесъчаване ⇒ изсъхване на пътната настилка.

Периодът на прилагане на методиката е до 8 поредни дни от изсъхване на пътната настилка.

4.3.1 Описание на метода

Методиката се основава на метода на по-едрата фракция от прахови частици. Финландски експерти са стигнали до извода, че 50 % от грубата фракция в пробите от въздуха се дължат на зимното опесъчаване. Приема се, че другата половина от грубата фракция произлиза от износване на пътя от гуми с шипове, спирачки, износване на гуми и ресуспендиране на прах от пътната настилка от други източници.

В дните, в които превозните средства се отдават на зимно опесъчаване, количеството на $\text{ФПЧ}_{2.5}$ в атмосферния въздух е много по-малко от това на ФПЧ_{10} , затова се приема че методът на по-едрата фракция е приложим, когато отношението на концентрацията на $\text{ФПЧ}_{2.5}$ към тази на ФПЧ_{10} е по-малко от 0.5.

Приносът на зимното опесъчаване към концентрацията на ФПЧ_{10} може да бъде изчислен чрез постоянен процент (50 %) от грубата фракция ($\text{ФПЧ}_{10} - \text{ФПЧ}_{2.5}$), ако са изпълнени следните критерии:

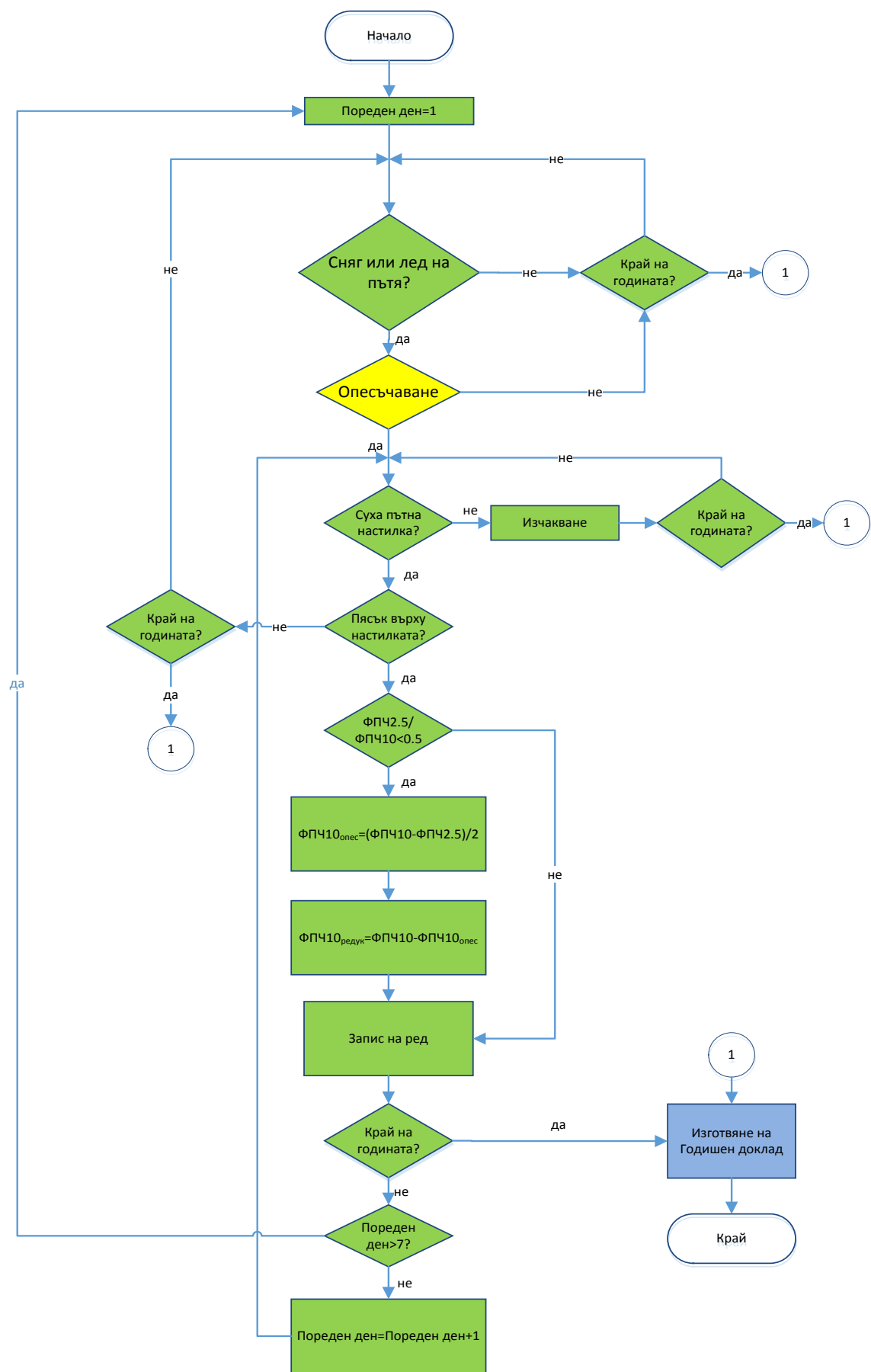
- Извършени са дейности по опесъчаване и пътният пясък или остатъци от него реално са присъствали на пътя;
- Пътната настилка е била суха;
- Съотношението $\text{ФПЧ}_{2.5}/\text{ФПЧ}_{10}$ е ≤ 0.5 : този критерий изключва приносът на транспорт от далечни разстояния и подбира дни с голяма фракция на по-едри частици.

За прилагане на този метод е необходимо извършването на едновременни измервания на концентрацията на ФПЧ_{10} и на $\text{ФПЧ}_{2.5}$. Желателно е, измерването на концентрацията на $\text{ФПЧ}_{2.5}$ да е извършено в същият пункт за мониторинг, където са регистрирани превозните средства по ФПЧ_{10} . Ако такива измервания не са налични, могат да се използват данни за стойностите на концентрацията на $\text{ФПЧ}_{2.5}$ от друг сравним крайпътен пункт в същия град. Ако и такива измервания не са налични, могат да се използват данни за стойностите на концентрацията на $\text{ФПЧ}_{2.5}$ от градски фонов пункт в същия град. Като краен вариант, при липса на гореспоменатите измервания, могат да се използват данни за стойностите на концентрацията на ФПЧ_{10} от градски фонов пункт в същия град.

На блок-схемата по-долу (фигура 4.4), е представена последователността от събития и действия, които да доведат до коректни записи на данни и последващо изготвяне на годишен доклад до Европейската комисия.

Легенда към фиг. 4.4:

-  Съответната Регионална инспекция по околната среда и водите (РИОСВ) отговаря за събитие/действие, описано в зелен блок;
-  Съответната община отговаря за събитие/действие, описано в жълт блок
-  Съответната община изпраща информация до съответната РИОСВ относно това кога е извършена зимна обработка на пътищата чрез опесъчаване;
-  Изпълнителната агенция по околна среда (ИАОС) отговаря за събитие/действие, описано в син блок.



Фигура 4.4. Блоков алгоритъм на методиката

4.3.2 Апаратура за вземане на проби

Необходимо е апаратура за вземане на проби да бъде в съответствие с БДС ISO 10473:2002 или БДС EN 12341:2014.

4.3.3 Изразяване на резултатите

Когато дните, в които са регистрирани превишения на средноденоношната норма за ФПЧ_{10} , отговарят на условията за приспадане, се извършват следните изчисления:

$$C_{\text{ФПЧ}_{10} \text{ опесъчаване}} = \frac{C_{\text{ФПЧ}_{10}} - C_{\text{ФПЧ}_{2.5}}}{2}, \quad (1)$$

където:

$C_{\text{ФПЧ}_{10} \text{ опесъчаване}}$ е концентрация на ФПЧ_{10} , дължаща се на зимно опесъчаване, измерена в транспортно-ориентиран мониторингов пункт ХХ, $\mu\text{g m}^{-3}$;

$C_{\text{ФПЧ}_{10}}$ – измерена концентрация на ФПЧ_{10} в ХХ, $\mu\text{g m}^{-3}$;

$C_{\text{ФПЧ}_{2.5}}$ – измерена концентрация на $\text{ФПЧ}_{2.5}$ в ХХ, в друг сравним крайпътен пункт в същия град или в градски фонов пункт в същия град, $\mu\text{g m}^{-3}$. При липса на такива измервания, могат да се използват данни за стойностите на концентрацията на ФПЧ_{10} от градски фонов пункт в същия град.

$$C_{\text{ФПЧ}_{10} \text{ редуцирана}} = C_{\text{ФПЧ}_{10}} - C_{\text{ФПЧ}_{10} \text{ опесъчаване}}, \quad (2)$$

където $C_{\text{ФПЧ}_{10} \text{ редуцирана}}$ е измерена концентрация на ФПЧ_{10} в ХХ след редуциране на превишението на средноденоношната норма за ФПЧ_{10} в следствие на зимно опесъчаване, $\mu\text{g m}^{-3}$.

4.3.4 Форма на протокола със записи доказващи, че част от концентрацията на ФПЧ_{10} се дължи на зимно опесъчаване на пътищата

В таблица 4.1 е представена формата на протокола, чрез който се доказват случаите на превишения на СДН на ФПЧ_{10} , дължащи се на зимно опесъчаване на пътищата. Такъв протокол се изготвя за всеки транспортно ориентиран пункт за мониторинг на КАВ, когато пътищата за които е представителен пунктът се опесъчават. В края на годината протоколите се предават в ИАОС и се прилагат към годишния доклад на Р България до ЕК.

Таблица 4.1. Форма на протокола със записи доказващи, че случаите с превишения се дължат на зимното опесъчаване на пътищата.

(1) Месец	(2) Ден от месеца	(3) Измерена концентра ция на ФПЧ ₁₀ в XX, $\mu g\ m^{-3}$	(4) Наличие на опесъчите лни дейности	(5) Суха пътна настилка	(6) Измерен а концентр ация на ФПЧ _{2.5} в XX, $\mu g\ m^{-3}$	(7) Индикации за транспорт на далечни разстояния отношение ФПЧ _{2.5} /ФПЧ ₁₀	(8) Дни засегнат и от транспор т на далечни разстоян ия	(9) Дни, отговарящ и на условията за приспадан е	(10) Концентра ция на ФПЧ ₁₀ , дължаща се на зимно опесъчава не, измерена в XX, $\mu g\ m^{-3}$	(11) Редуциран а концентра ция на ФПЧ ₁₀ , измерена в XX, $\mu g\ m^{-3}$
1	23	60	Да	Да	20	0.33	Не	Да	20	40
2	14	80	Да	Да	50	0.62	Да	Не	15	65
2	15	86	Да	Да	33	0.39	Не	Да	26.5	59.5
3	28	52	Да	Не	16	0.31	Не	Не		52
4	28	56	Не	Да	26	0.47	Не	Не		56

- Забележка: Записите в първите пет реда са примерни и илюстрират приложението на методиката

4.4. Методика за определяне на приноса на зимното осоляване на пътищата към формиране на концентрацията на ФПЧ_{10} в атмосферния въздух

В настоящия дисертационен труд е разработена методика за определяне на приноса на зимното осоляване на пътищата към формиране на концентрацията на ФПЧ_{10} в атмосферния въздух. Тази методика е базирана на Директива 2008/50/ЕО, чл.21.

Цел на методиката е да се определят необходимите стъпки и действия, за изготвяне на годишни доклади до ЕК относно редуцията на превишенията на пределно допустимите стойности за ФПЧ_{10} във връзка с чл.21.

Освен това, също така много важна цел е да се осигури възможност за оценка на приноса на осоляването към степента на замърсяване на въздуха (формиране на СДК и СГК на ФПЧ_{10}), което да осигури възможности за вземане на подходящи решения, насочени към управление на КАВ.

Методиката е приложима за превишенията на СДН на ФПЧ_{10} измерени единствено в транспортно ориентирани пунктове за мониторинг на КАВ, намиращи се на най-малко 30 *km* разстояние от морския бряг, когато пътищата, за които е представителен пунктът се осоляват. Също така е необходимо да бъде спазена следната последователност от събития:

- Снеговалеж $\Rightarrow$ осоляване $\Rightarrow$ измерените концентрации на хлорни йони са по-високи от фоновите нива;

Методиката не е приложима за крайморски райони.

4.4.1 Описание на метода

На основата на химичния състав на използваната сол може да се определи общата концентрация на солта чрез концентрацията на хлорид във ФПЧ_{10} . Методът изисква ежедневен химичен анализ на пробите, съдържащи ФПЧ_{10} , от дните, за които ще се прилага редуциране на превишенията в следствие на зимно осоляване. Анализът цели откриване на веществата, свързани с дейностите по зимно осоляване. В повечето случаи това е вещество, съдържащо хлор. Необходима е информацията относно химичния състав на солта, която е разпръсната върху пътната настилка. Трябва да се гарантира, че никакви други източници на сол не са причина за повишаването на концентрацията на ФПЧ_{10} , например пръски от морето. По тази причина методиката не е приложима за крайморските райони. С цел да бъде изключен приносът на други природни източници на хлорид, в пробите (от извънградски фонов пункт за мониторинг, представителен за страната), съдържащи ФПЧ_{10} , се определя концентрацията на хлорни йони чрез измерване на случаен принцип всяка седмица в продължение на едно денонощие, равномерно разпределено в рамките на годината, или 8 седмици, равномерно разпределени през годината. Резултатите се осредняват, за да се получи фоновото ниво на хлорид в проби, съдържащи ФПЧ_{10} .

За да се определи каква част от хлорида в дадена зимна проба, съдържаща ФПЧ_{10} , се дължи на осоляващия материал, от общото количество хлорид в нея се изважда фоновото ниво. Остатъкът се дължи на осоляващия материал и се приспада от концентрацията на ФПЧ_{10} .

Прилагането на химичния анализ за определяне на приноса на зимното осоляване се състои в:

- събиране на информацията относно химичните свойства на солта, разпръсната върху пътна настилка в близост до пункта за мониторинг;
- химичен анализ на хлорид или други химични елементи от пробите, съдържащи ФПЧ_{10} , които съответстват на разпръснатата сол;

- гарантиране на това, че високите концентрации на тези елементи не са в резултат на други източници;
- изваждане на концентрацията на ФПЧ_{10} , дължаща се на осоляващия материал, от измерената концентрация на ФПЧ_{10} .

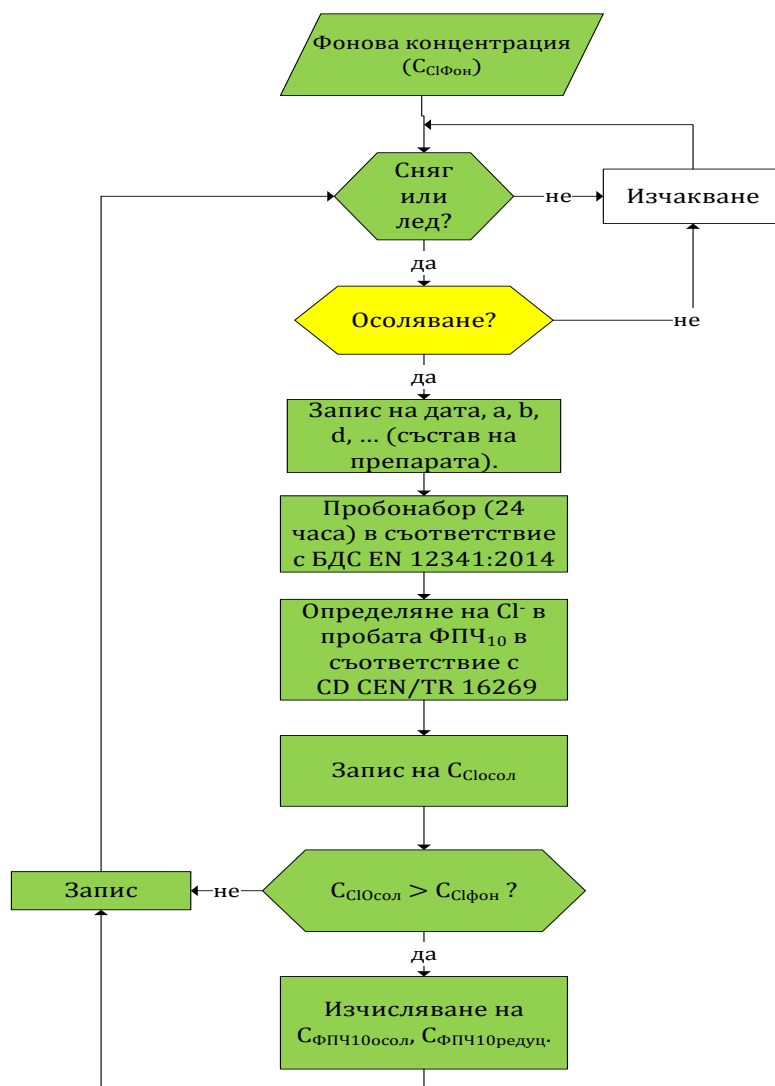
Необходимо е апаратурата за пробовземане да съответства на изискванията, заложиени в БДС EN 12341:2014. Пробовземането се извършва според същия стандарт.

На блок-схемата по-долу (фигура 4.5), е представена последователността от събития и действия, които да доведат до коректни записи на данни и последващо изготвяне на годишен доклад до ЕК. Блокният алгоритъм се отнася за един период от време, който започва с осоляване на пътната настилка и приключва когато измерената концентрация на хлорни йони спадне до нивото на фоновата. Процедурата се повтаря за всеки нов такъв период, като в края на годината от записите и протоколите се оформя годишен доклад.

Забележка: Запис представлява един ред от протокола.

Легенда към фигура 4.5:

- Съответната РИОСВ отговаря за събитие/действие, описано в зелен блок;
- Съответната община отговаря за събитие/действие, описано в жълт блок - Съответната община изпраща информация до съответната РИОСВ относно това кога е извършена зимна обработка на пътищата чрез осоляване.



Фигура 4.5. Блокен алгоритъм на методиката

4.4.2 *Определяне на аниони и катиони във ФПЧ₁₀*

Определянето на аниони и катиони се извършва в съответствие с СД CEN/TR 16269 - Околен въздух. Ръководство за определяне на аниони и катиони в РМ_{2.5}.

В таблица 4.2 са представени резултатите от анализа на йони в пробите от ФПЧ₁₀, събрани на филтри, предоставени от ИАОС. Пробите с номера 1, 8 и 24 са анализирани в лаборатория за екология и технически изпитвания „АКВАТЕРАТЕСТ“, гр. София. Всички останали проби са анализирани в „Laboratory of Analytical Chemistry, Chemical Engineering Department, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki“, Гърция, с ръководител проф. Роксани Цитуриду.

Таблица 4.2. Резултати от анализа на пробите, предоставени от ИАОС

Вид проб и	МП	Ден	№	Cl ⁻ (µg)	NO ₃ ⁻ (µg)	SO ₄ ²⁻ (µg)	K ⁺ (µg)	Na ⁺ (µg)	Ca ²⁺ (µg)	Mg ²⁺ (µg)	Дебит, m ³ h ⁻¹	Дебит, m ³ 24h ⁻¹	Концентр ация Cl ⁻	Концент рация NO ₃ ⁻	Концент рация SO ₄ ²⁻	Концент рация K ⁺	Концент рация Na ⁺	Концент рация Ca ²⁺	Концен трация Mg ²⁺
Летни (юни 2014 г.)	Гара Яна	08	1	13.8				10.9		3.7	54.99	1319.76	0.0105				0.0083		0.0028
		13	2	23.6	45.6	125.2	22	28	46.2	4.6	55	1320	0.0179	0.0345	0.0948	0.0167	0.0212	0.0350	0.0035
		17	3	14.6	38.2	108	8.2	21.6	260	5	55	1320	0.0111	0.0289	0.0818	0.0062	0.0164	0.1970	0.0038
		26	4	19.6	76.2	225	11	32	892	10.6	55.01	1320.24	0.0148	0.0577	0.1704	0.0083	0.0242	0.6756	0.0080
	Копитот о	04	5	11.2	23	195.8	2.4	22	24.2	2.8	53.83	1291.92	0.0087	0.0178	0.1516	0.0019	0.0170	0.0187	0.0022
		11	6	15.8	30.8	269.2	6.6	24	39	3.6	53.83	1291.92	0.0122	0.0238	0.2084	0.0051	0.0186	0.0302	0.0028
		20	7	6	43.2	166.5	5.8	27	1600	16	53.83	1291.92	0.0046	0.0334	0.1289	0.0045	0.0209	1.2385	0.0124
	Павлово	02	8	8.9				6.6		3.6	53.82	1291.68	0.0069				0.0051		0.0028
		09	9	7.2	15.3	137.3	5.8	21	47	2.1	53.82	1291.68	0.0056	0.0118	0.1063	0.0045	0.0163	0.0364	0.0016
		17	10	5.8	26.2	126.8	4.3	22	27.6	2.7	54.05	1297.2	0.0045	0.0202	0.0977	0.0033	0.0170	0.0213	0.0021
		26	11	8.2	33.8	395.1	8.1	31	55.3	6.6	53.86	1292.64	0.0063	0.0261	0.3057	0.0063	0.0240	0.0428	0.0051
	Църква	06	12	7.9	29.1	252.7	6.5	53	51	4.7	54.43	1306.32	0.0060	0.0223	0.1934	0.0050	0.0406	0.0390	0.0036
		15	13	7.4	57	208.5	6.6	32	72	4.2	53.07	1273.68	0.0058	0.0448	0.1637	0.0052	0.0251	0.0565	0.0033
		29	14	8.85	23.4	342.3	9.15	21	36	4.65	53.89	1293.36	0.0068	0.0181	0.2647	0.0071	0.0162	0.0278	0.0036
		22	15	2.25	22.2	134.4	16.2	31.5	718	7.6	54.42	1306.08	0.0017	0.0170	0.1029	0.0124	0.0241	0.5497	0.0058
	Пирдоп	10	16	8.55	41.55	156.45	6.6	60	57	5.7	55	1320	0.0065	0.0315	0.1185	0.0050	0.0455	0.0432	0.0043
		17	17	8.25	24.75	176.7	6.75	26.25	96	5.25	55.03	1320.72	0.0062	0.0187	0.1338	0.0051	0.0199	0.0727	0.0040
		29	18	6.6	16.35	116.55	5.7	22.5	26	2.7	55.02	1320.48	0.0050	0.0124	0.0883	0.0043	0.0170	0.0197	0.0020
Зимни (януари 2015 г.)	В. Търново	15	19	27.25	147.75	113.25	62.5	42.2	83.75	4.25	55.03	1320.72	0.0206	0.1119	0.0857	0.0473	0.0320	0.0634	0.0032
		16	20	92.5	179.5	106	65	67.2	160	5.75	55.01	1320.24	0.0701	0.1360	0.0803	0.0492	0.0509	0.1212	0.0044
		17	21	51.5	365.75	262.5	110	47.5	602	6.25	55.04	1320.96	0.0390	0.2769	0.1987	0.0833	0.0360	0.4557	0.0047
	Хасково	15	22	37	211	266.5	82.5	31.7	62	9.25	53.88	1293.12	0.0286	0.1632	0.2061	0.0638	0.0245	0.0479	0.0072
		16	23	62.5	261.5	424.25	107.5	40	68	10.75	53.87	1292.88	0.0483	0.2023	0.3281	0.0831	0.0309	0.0526	0.0083
		17	24	133.2				35.6		6	53.87	1292.88	0.1030				0.0275		0.0046

4.4.3 Определяне на концентрацията на ФПЧ_{10} , дължаща се на зимно осоляване на пътната настилка

Фоновата концентрация на хлорните йони ($C_{\text{Cl}_{\text{фон}}}$) от пробите на ФПЧ_{10} (от извънградски фонов пункт за мониторинг, представителен за страната) може да се определя чрез измерване на случаен принцип всяка седмица в продължение на едно денонощие, равномерно разпределено в рамките на годината, или 8 седмици, равномерно разпределени през годината.

$$C_{\text{Cl}_{\text{фон}}} = \frac{\sum_{i=1}^n C_{\text{Cl}_i}}{n}, \mu\text{g } m^{-3}, \quad (3)$$

където n е броят на измерванията;

C_{Cl_i} - измерената концентрация на хлорни йони в ден i .

Изчисляване на концентрацията на хлорните йони дължаща се на зимно осоляване на пътищата:

$$C_{\text{Cl}_{\text{осол}}} = C_{\text{Cl}} - C_{\text{Cl}_{\text{фон}}}, \mu\text{g } m^{-3}, \quad (4)$$

където $C_{\text{Cl}_{\text{осол}}}$ е концентрацията на хлорни йони дължаща се на осоляване;

C_{Cl} - концентрацията на хлорни йони в пробата от ФПЧ_{10} , събрана в пункт ХХ

От изчислената концентрация $C_{\text{Cl}_{\text{осол}}}$, в зависимост от химичния състав на използваната сол се изчислява масовата концентрация на $C_{\text{ФПЧ}_{10} \text{ осол}}$ от осоляване в $\mu\text{g } m^{-3}$ по формула:

$$C_{\text{ФПЧ}_{10} \text{ осол}} = a \frac{110}{70} C_{\text{Cl}_{\text{осол}}} + b \frac{58}{35} C_{\text{Cl}_{\text{осол}}} + d \frac{94}{70} C_{\text{Cl}_{\text{осол}}}, \mu\text{g } m^{-3}, \quad (5)$$

където:

$a, \%$ е съдържание на CaCl_2 в препарата за осоляване;

$b, \%$ - съдържание на NaCl в препарата за осоляване;

$d, \%$ - съдържание на MgCl_2 в препарата за осоляване;

$\frac{110}{70}, \frac{58}{35}, \frac{94}{70}$ - стехиометрични съотношения на молекулната маса на съответната сол към масата на хлора в съответната сол.

От изчислената масова концентрация на $C_{\text{ФПЧ}_{10} \text{ осол}}$ се изчислява $C_{\text{ФПЧ}_{10} \text{ редуцирана}}$

$$C_{\text{ФПЧ}_{10} \text{ редуцирана}} = C_{\text{ФПЧ}_{10}} - C_{\text{ФПЧ}_{10} \text{ осол}}, \quad (6)$$

където:

$C_{\text{ФПЧ}_{10} \text{ осол}}$ е концентрация на ФПЧ_{10} , дължаща се на зимно осоляване, в пункт ХХ, $\mu\text{g } m^{-3}$;

$C_{\text{ФПЧ}_{10}}$ - измерена концентрация на ФПЧ_{10} в пункт ХХ, $\mu\text{g } m^{-3}$;

$C_{\text{ФПЧ}_{10} \text{ редуцирана}}$ е концентрацията на ФПЧ_{10} в ХХ след редуциране на превишението на средноденонощната норма за ФПЧ_{10} в следствие на зимно осоляване, $\mu\text{g } m^{-3}$.

4.4.4 Форма на протокола със записи доказващи, че част от концентрацията на ФПЧ_{10} се дължи на зимно осоляване на пътищата

В таблици 4.3 и 4.4 са представени формите на протоколите със записи доказващи, че част от концентрацията на ФПЧ_{10} , измерена съответно в мониторингов пункт (МП) „РИОСВ гр. В. Търново“ и МП „РИОСВ гр. Хасково“ се дължи на зимното осоляване на пътищата. Тук трябва да бъде отбелязано, че цитираните пунктове за мониторинг не са класифицирани като транспортно ориентирани, но МП „РИОСВ гр. В. Търново“ се намира

в непосредствена близост до основна пътна артерия – ул. Н. Габровски, а „РИОСВ гр. Хасково“ представлява типичен градски фонов пункт за мониторинг. Тези проби са избрани като примери за тест на методиката за различен тип пунктове. Такъв протокол се изготвя за всеки транспортно ориентиран пункт за мониторинг на КАВ, когато пътищата за които е представителен пунктът се осояват и той се намира на най-малко 30 *km* разстояние от морския бряг. В края на годината протоколите се предават в ИАОС и се прилагат към годишния доклад на Р България до ЕК.

Както се вижда от табл. 4.3 и 4.4, зимното осояване на пътната настилка има принос към концентрацията на ФПЧ_{10} , измерена в двата фонов пункта за мониторинг. Отчитайки факта, че това са единствените представителни пунктове за мониторинг в двата района е необходимо да се прецени възможността за използване на проби от тези пунктове за целите на методиката.

Таблица 4.3. Форма на протокола със записи доказващи, че част от концентрацията на ФПЧ₁₀, измерена в МП „РИОСВ гр. В. Търново“ се дължи на зимното осоляване на пътищата.

(1) Месец	(2) Ден от месеца	(3) Измерена концентрация на ФПЧ ₁₀ в РИОСВ гр. В. Търново, $\mu g\ m^{-3}$	(4) Осоляване на пътната настилка	(5) Състав на използваните препарати	(6) Фонова концентрация на хлор, $\mu g\ m^{-3}$ $C_{Cl_{фон}}$	(7) $C_{Cl_{осол}} > C_{Cl_{фон}}?$	(8) Дни, отговарящи на условията за приспадане	(9) Концентрация на хлорни йони дължаща се на осоляване в пробата от ФПЧ ₁₀ в пункт РИОСВ гр. В. Търново, $\mu g\ m^{-3}$ $C_{Cl_{осол}}$	(10) Изчислена концентрация на ФПЧ ₁₀ , дължаща се на зимно осоляване за пункт РИОСВ гр. В. Търново, $\mu g\ m^{-3}$ $C_{ФПЧ_{10\text{ осол}}}$	(11) Редуцирана концентрация на ФПЧ ₁₀ , за пункт РИОСВ гр. В. Търново, $\mu g\ m^{-3}$ $C_{ФПЧ_{10\text{ редуцирана}}}$
1	15	45.8	Да	100% NaCl	0.0085	Да	Да	0.0121	2.0082	43.79
1	16	62.9	Да	100% NaCl	0.0085	Да	Да	0.0615	10.1995	52.70
1	17	82.6	Да	100% NaCl	0.0085	Да	Да	0.0305	5.0497	77.55
					0.0085					
					0.0085					

Забележка: Записите в колона (6) са въз основа на химически анализи на проби от крайградски фоновок пункт „Копитото“.

Таблица 4.4. Форма на протокола със записи доказващи, че част от концентрацията на ФПЧ₁₀, измерена в МП „РИОСВ гр. Хасково“ се дължи на зимното осоляване на пътищата.

(1) Месец	(2) Ден от месеца	(3) Измерена концентрация на ФПЧ ₁₀ в РИОСВ гр. Хасково, $\mu g\ m^{-3}$	(4) Осоляване на пътната настилка	(5) Състав на използваните препарати	(6) Фонова концентрация на хлор, $\mu g\ m^{-3}$ $C_{Cl_{фон}}$	(7) $C_{Cl_{осол}} > C_{Cl_{фон}}?$	(8) Дни, отговарящи на условията за приспада не	(9) Концентрация на хлорни йони дължаща се на осоляване в пробата от ФПЧ ₁₀ в пункт РИОСВ гр. Хасково, $\mu g\ m^{-3}$ $C_{Cl_{осол}}$	(10) Изчислена концентрация на ФПЧ ₁₀ , дължаща се на зимно осоляване за пункт РИОСВ гр. Хасково, $\mu g\ m^{-3}$ $C_{ФПЧ_{10\ осол}}$	(11) Редуцирана концентрация на ФПЧ ₁₀ , за пункт РИОСВ гр. Хасково, $\mu g\ m^{-3}$ $C_{ФПЧ_{10\ редуцирана}}$
1	15	84.7	Да	100% NaCl	0.0085	Да	Да	0.0201	3.3306	81.37
1	16	131	Да	100% NaCl	0.0085	Да	Да	0.0398	6.5999	124.40
1	17	117.3	Да	100% NaCl	0.0085	Да	Да	0.0945	15.6619	101.64
					0.0085					
					0.0085					

Забележка: Записите в колона (6) са въз основа на химически анализи на проби от крайградски фонов пункт „Копитото“.

4.4.5 Модел за изчисляване на концентрацията на $\text{ФПЧ}_{2.5}$ по данни относно концентрацията на ФПЧ_{10}

За прилагането на методиката за определяне на приноса на зимното опесъчаване на пътищата към формиране на концентрацията на ФПЧ_{10} в атмосферния въздух е необходима информация относно стойностите на концентрацията на $\text{ФПЧ}_{2.5}$. Тъй като в България концентрацията на $\text{ФПЧ}_{2.5}$ се измерва само в 10 пункта за мониторинг, би било полезно да има друг вариант за получаване на достоверни данни относно нивата на този замърсител в атмосферния въздух.

Както беше показано по-горе в анализа на КАВ, нивата на ФПЧ_{10} са над съответните норми за дълги периоди от време в почти всички от разглежданите пунктове на територията на гр. София. Може да се предположи, че нивата на $\text{ФПЧ}_{2.5}$ биха били също високи при силна корелираност на двата замърсителя. Установено е наличие на корелация между концентрацията на $\text{ФПЧ}_{2.5}$ и тази на ФПЧ_{10} , измерени в АИС „Копитото“ и АИС „Хиподрума“ за периода 2010-2012 г. - в АИС „Копитото“ се наблюдава значителна, а в АИС „Хиподрума“ – много висока корелация между двете величини (табл. 4.5).

Таблица 4.5. Коефициент на корелация между концентрацията на $\text{ФПЧ}_{2.5}$ и концентрацията на ФПЧ_{10}

АИС	Коефициент на корелация		
	2010 г.	2011 г.	2012 г.
Копитото	0.46	0.57	0.68
Хиподрума	0.94	0.98	0.95

На основата на данните от „Хиподрума“ (7) и „Копитото“ (8) за периода 2010 -2012 г. са изведени следните модели:

$$C_{\text{ФПЧ}_{2.5}} = 0.7738C_{\text{ФПЧ}_{10}} - 5.707 \quad (7)$$

$$C_{\text{ФПЧ}_{2.5}} = 0.517C_{\text{ФПЧ}_{10}} - 1.1081 \quad (8)$$

където $C_{\text{ФПЧ}_{2.5}}$ и $C_{\text{ФПЧ}_{10}}$ представляват изчислените стойности на концентрацията на $\text{ФПЧ}_{2.5}$ и измерените стойности на концентрацията на ФПЧ_{10} , съответно.

Регресионният модел (8) се характеризира със сравнително ниска стойност на коефициента на детерминация - $R^2 = 0.4631$ (при доверителна вероятност 0.95). Това е очакван резултат поради относително ниските стойности на коефициента на корелация представени в таблица 4.5 и различните източници на замърсители, за разлика от резултатите за този показател за модела за „Хиподрума“ - $R^2 = 0.955$ (при доверителна вероятност 0.95). Ето защо, в рамките на изследването ще бъде анализиран моделът изведен по данни от „Хиподрума“.

Проверката на валидността на модела е направена по данни за концентрацията на $\text{ФПЧ}_{2.5}$ от пункт за мониторинг „Църква“ (гр. Перник). Моделът запазва високата си точност на предсказване и е приложим за изчисляването на $\text{ФПЧ}_{2.5}$ от измерените стойности на ФПЧ_{10} във всички градски фонови и транспортно ориентирани пунктове във вътрешността на страната, където липсват измервания на $\text{ФПЧ}_{2.5}$. Такава оценка е направена и по данни за концентрацията на $\text{ФПЧ}_{2.5}$ и ФПЧ_{10} от пункт за мониторинг „Ян Палах“, гр. Варна, но моделът е с ниска точност на предсказване. Близостта на Черно море е фактор, който силно влияе върху формирането на количествата на ФПЧ_{10} и $\text{ФПЧ}_{2.5}$ и съотношението между тях, регистрирани в АИС, което води до извода, че за крайбрежните райони е необходимо извеждането на нов модел.

За град София в мониторинговите пунктове „Павлово“, „Надежда“, „Младост“ и „Дружба“ не се следят нивата на $\text{ФПЧ}_{2.5}$, но има наблюдения за средноденоношните

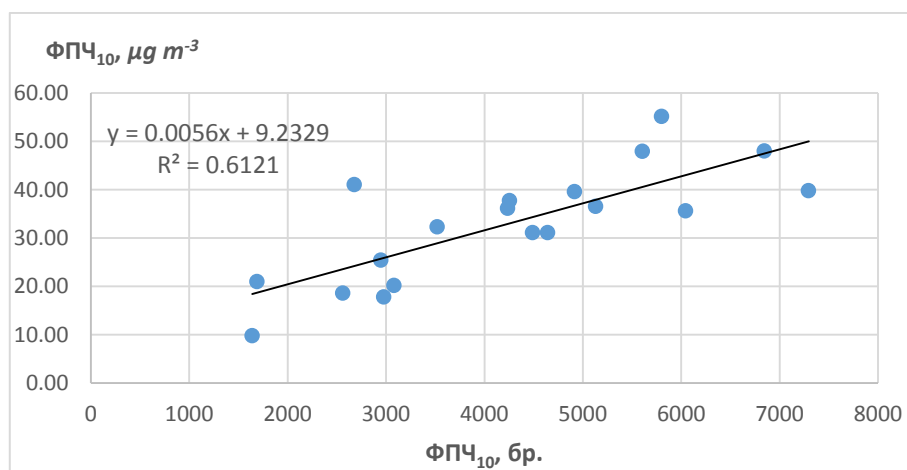
стойности на ФПЧ_{10} , което, имайки предвид местоположението им, означава че нивата на $\text{ФПЧ}_{2.5}$ могат да бъдат изчислявани по предложения модел. Това е особено важно, тъй като, както бе показано по-горе, двата замърсителя са в тясна взаимовръзка и би могло да се очаква превишение на нормата на $\text{ФПЧ}_{2.5}$ в тези пунктове.

Глава 5. Алтернативни методи за измерване и изчисляване на концентрацията на ФПЧ_{10} и $\text{ФПЧ}_{2.5}$

5.1. Модел за преобразуване на брой ФПЧ_{10} в масова концентрация на ФПЧ_{10} , $\mu\text{g m}^{-3}$

За целите на изследването Particle counter PC200 е разположен на около 50 m от АИС „Павлово“. С него са извършени 31 преброявания на ФПЧ_{10} , всяко от които с продължителност 60 минути. Дванадесет от 60-минутните преброявания са обявени за невалидни, поради възникнал технически проблем с апаратурата. При извеждането на модела са използвани останалите 19 60-минутни преброявания.

На фиг. 5.1 е представена зависимостта на концентрацията на ФПЧ_{10} от броя ФПЧ_{10} , регистрирани в района на АИС „Павлово“. На фигурата са представени още и коефициентите на линейния модел, и стойността на коефициента на детерминация (R^2). Представеният регресионен модел се характеризира със сравнително висока стойност на коефициента на детерминация - $R^2 = 0.6121$ (при доверителна вероятност 0.95), но за да бъде използван за превръщане на броя частици, преброени при други условия или на друго място, в масова концентрация е необходимо да бъде проверена валидността му.



Фигура 5.1. Стойностите на концентрацията на ФПЧ_{10} като функция от броя на ФПЧ_{10} , регистрирани в района на АИС „Павлово“

В таблица 5.1 са представени резултатите, получени при изчисляване на: стандартно отклонение на измерванията σ_0 , стандартно отклонение на резултатите от моделирането σ_p и средно квадратична грешка RMSE, извършено с цел проверка на адекватността на модела.

Таблица 5.1. Статистически анализ на модела

Параметър	Идеална стойност	Изчислена стойност
Стандартно отклонение на измерванията (σ_0)		11.76
Стандартно отклонение на резултатите от моделирането (σ_p)	Същата като σ_0	9.22
Средно квадратична грешка (RMSE)	0.0	7.13

Както се вижда, стойността на средно квадратичната грешка е сравнително ниска, а стандартното отклонение на резултатите от моделирането и стандартното отклонение на измерванията имат близки стойности, което означава, че моделът е адекватен.

5.2. Модел за изчисляване на концентрацията на ФПЧ₁₀ в проби от въздух, събрани върху филтри от полиуретанова пяна

В рамките на изследването е извършено следното:

- С помощта на автоматизиран универсален аспиратор тип А-40РG е определена средноденоношната концентрация на прахови частици с аеродинамичен диаметър до 10 μm в атмосферния въздух в 6 точки на територията на Столична община, както и 8-часовата им концентрация в района на сгр. „А“ на Химикотехнологичния и металургичен университет (ХТМУ). Общият брой пробовземания е 35 – 34 средноденонощни проби и 1 осемчасова проба. Общият брой на валидните измервания е 29, от които 28 средноденонощни и 1 осемчасово. Останалите проби са обявени за невалидни поради спиране на електрозахранването, повреда на апаратурата или нарушаване на цялостта на филтъра;
- Определена е средноденоношната концентрация на общ прах в атмосферния въздух в 6 точки на територията на Столична община с помощта на персонални пробовземни помпи TUFF 4 Plus I.S. Извършено е и осемчасово измерване на концентрацията му в района на ХТМУ, сгр. „А“, но то е обявено за невалидно, тъй като след пробовземане филтъра е тежал по-малко отколкото преди това. Някои от 24-часовите измервания също са обявени за невалидни по тази причина. Общият брой на валидните измервания е 23.

Измерванията с двата вида апаратура са извършвани паралелно, за да се установи дали има взаимовръзка между двете фракции прахови частици. За целите на изследването са използвани само валидните двойки измервания.

Изчислен е коефициентът на корелация (r) между двете фракции, като за целта експериментите са групирани в зависимост от метеорологичните условия, при които са проведени.

Таблица 5.2. Стойности на коефициента на корелация в зависимост от метеорологичните условия

№	Проби, използвани при изчислението на коефициента на корелация	Коефициент на корелация
1	Всички проби	0.33
2	Проби събрани при липса на вятър и/или валежи от дъжд	0.63
3	Само пробите, събрани при наличие на вятър и валежи от дъжд	0.39
4	Само пробите, събрани при наличие на мъгла	0.87

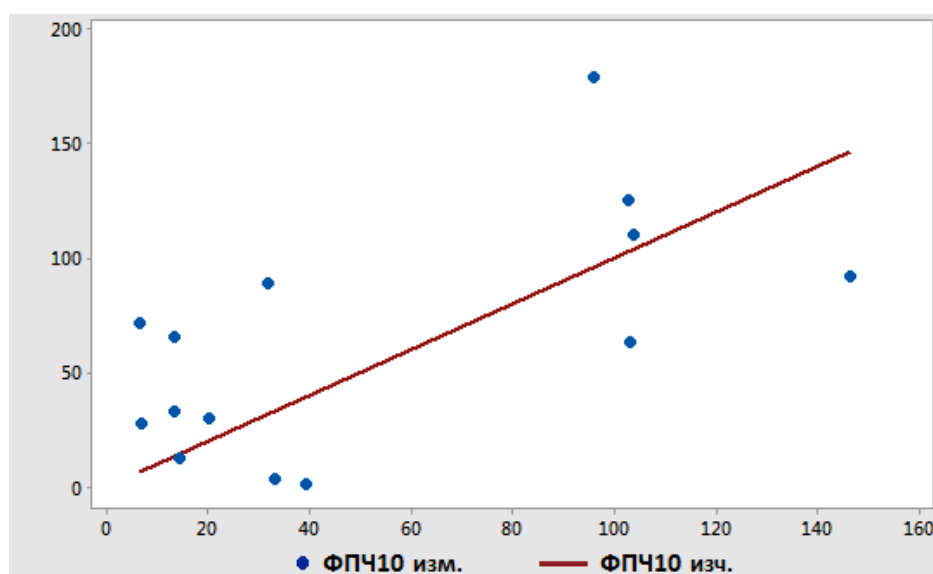
Както се вижда от представените в таблица 5.2 резултати, стойността на коефициента на корелация силно зависи от групирането на експериментите, но определено се наблюдава взаимовръзка между двете фракции прахови частици. С най-високи стойности са номер 4 ($r=0.87$) и номер 2 ($r=0.63$). Тези стойности показват наличие на значителна положителна корелация между двете величини. Броят на двойките измервания, при които е имало мъгла е твърде малък (4 броя) за извеждане на модел за изчисляване на стойностите на концентрацията на ФПЧ₁₀ от тези на общия прах, измерени с помощта на пробовземни

помпи TUFF 4 Plus I.S. Ето защо, изведеният модел се основава на резултатите от измерванията, проведени при липса на вятър и/или валежи от дъжд:

$$C_{\text{ФПЧ}_{10}} = 0.0638 * C_{\text{Общ прах}} \quad (17)$$

където $C_{\text{ФПЧ}_{10}}$ е предсказаната по модела стойност на концентрацията на ФПЧ₁₀, а $C_{\text{Общ прах}}$ е стойността на концентрацията на общ прах, измерена с помощта на пробовземни помпи TUFF 4 Plus I.S. Изпробвани са модели от 2-ра и 3-та степен, но е установено, че в тях има незначими коефициенти. По тази причина е изведен модел от първа степен. Според него фракцията ФПЧ₁₀ е приблизително 6 % от общия прах. Точността на модела е представена на фиг. 5.2. Изведеният модел се характеризира със сравнително висока стойност на коефициента на детерминация - $R^2 = 0.7247$ (при доверителна вероятност 0.95), но е валиден само за условията, за които е изведен.

В таблица 5.3 са представени резултатите, получени при изчисляване на: стандартно отклонение на измерванията σ_0 , стандартно отклонение на резултатите от моделирането σ_p и средно квадратична грешка RMSE, извършено с цел проверка на адекватността на модела.



Фигура 5.2. Точност на предсказване на модела

Таблица 5.3. Статистически параметри

Параметър	Идеална стойност	Изчислена стойност
Стандартно отклонение на измерванията (σ_0)		51.47
Стандартно отклонение на резултатите от моделирането (σ_p)	Същата като σ_0	47.34
Средно квадратична грешка (RMSE)	0.0	42.79

Стойностите на стандартното отклонение на резултатите от моделирането и на стандартното отклонение на измерванията са близки, но средно квадратичната грешка е с относително висока стойност, което означава, че моделът не е адекватен. Причина за неадекватност може да бъде това, че фракцията „общ прах“ включва разнородни по произход и размер частици, чието съотношение не е постоянно. Ето защо изчисляването на

концентрацията на ФПЧ_{10} в проби от въздух, събрани върху филтри от полиуретанова пяна може да се определи като ненадежден метод.

5.3. Коефициенти за корекция на стойностите на концентрацията на ФПЧ_{10} и $\text{ФПЧ}_{2.5}$ от частни измервателни станции

Освен чрез представените в предходните две точки модели, данни за концентрацията на ФПЧ_{10} , а и на $\text{ФПЧ}_{2.5}$, могат да се набавят и чрез т.нар. „частни станции“ (ЧС), които измерват прахови частици с помощта на сензори. Целта на изследването е да се провери дали данните от ЧС са достоверни и дали могат да се използват за мониторинг на атмосферния въздух.

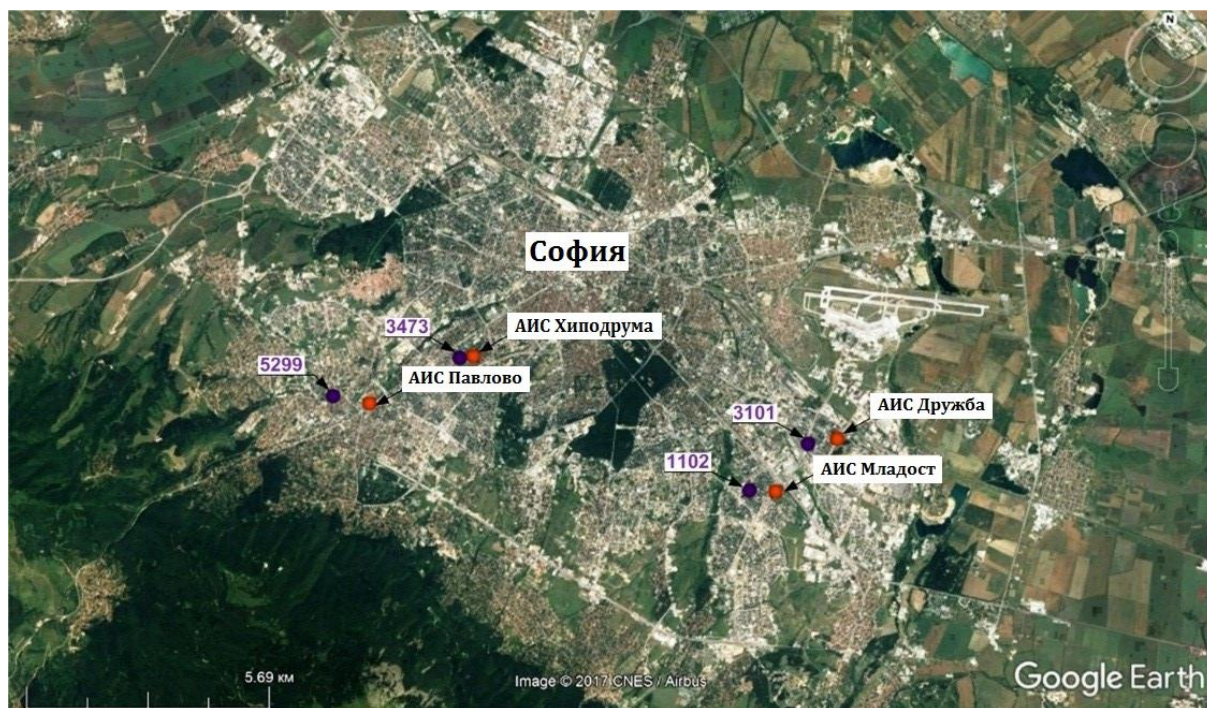
Използвани са данни от 4 АИС, а именно – „Младост“, „Дружба“, „Хиподрума“ и „Павлово“, и 4 ЧС, разположени в близост до тях. И четирите АИС предоставят данни за концентрацията на ФПЧ_{10} , но само една от тях – „Хиподрума“, може да измерва концентрацията на $\text{ФПЧ}_{2.5}$. Избраните АИС използват автоматизирана система за непрекъснато измерване основаваща се на затихването на бета-лъчи и като част от Националната система за мониторинг на КАВ на МОСВ са с доказана идентичност на използвания метод за измерване на ФПЧ . Директива 2008/50/ЕО относно КАВ и за по-чист въздух за Европа позволява използването на такива системи, ако данните от тях са еквивалентни на получените чрез референтния метод, т.е. след доказване на идентичност. Анализаторите за ФПЧ , базирани на β -абсорбция са скъпи и по тази причина не могат да бъдат прилагани на много места и с висока честота на измерване. ЧС са доста по-евтини, което означава, че те могат да бъдат добра алтернатива, ако точността им се окаже задоволителна. Позиционирането на много персонални станции, които покриват голяма част от територията на града може да помогне за идентифицирането на неизвестни до сега източници на прахови частици.

ЧС осигуряват записи за 240-секундни периоди. Тези данни са използвани за изчисляване на средноденоношните стойности на концентрацията на ФПЧ_{10} и $\text{ФПЧ}_{2.5}$. Идеалният вариант за целите на изследването е всяка ЧС да бъде разположена много близо до съответната АИС и да работи на същото разстояние от земната повърхност. Към момента тези изисквания не могат да бъдат удовлетворени и са избрани най-близко разположените ЧС. Параметрите на четирите двойки измервателни станции са поместени в табл. 5.4, а тяхното местоположение е представено на фиг. 5.3.

Таблица 5.4. Характеристики на двойките АИС и ЧС в Столична община

АИС	Координати на АИС	№ на ЧС	Координати на ЧС	Разстояние, m, АИС - ЧС	Период*	
					от	до
Хиподрума	42.680526° N 23.296797° E	3473	42.680000° N 23.293000° E	315	13.06.2017	12.09.2017
Павлово	42.669840° N 23.268299° E	5299	42.671000° N 23.258000° E	860	27.08.2017	12.09.2017
Дружба	42.666506° N 23.400075° E	3101	42.665221° N 23.391905° E	690	30.05.2017	12.09.2017
Младост	42.655134° N 23.383278° E	1102	42.655120° N 23.375916° E	600	13.03.2017	12.09.2017

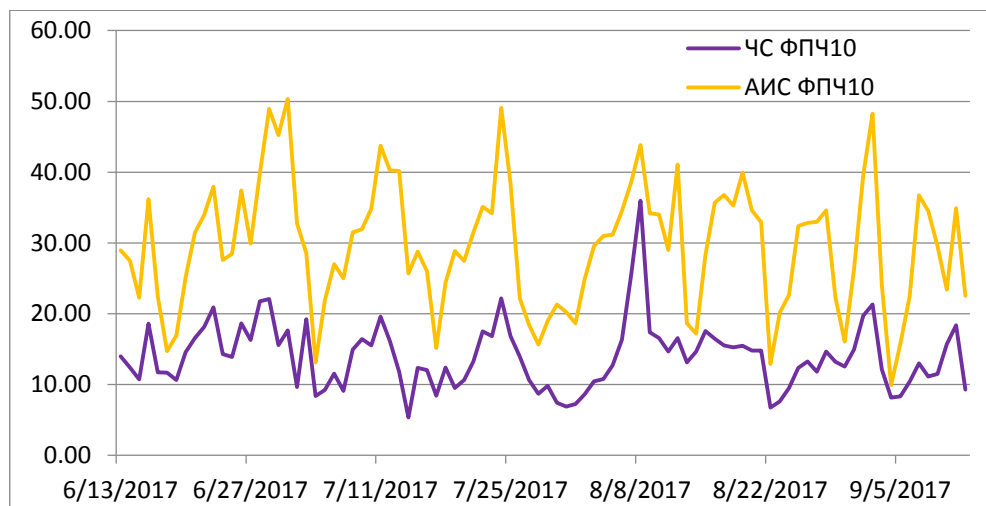
*Период, в който е работила ЧС.



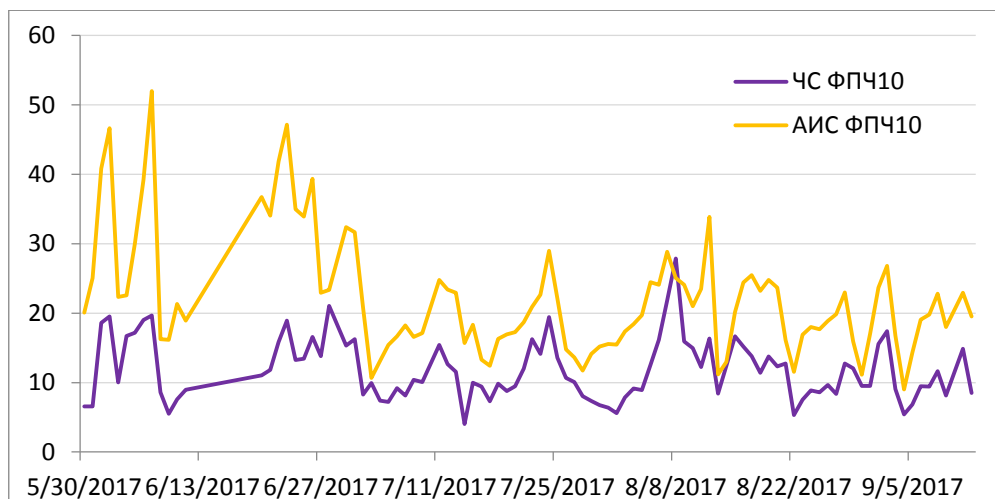
Фигура 5.3. Местоположение на АИС и ЧС

Софтуера, използван за превръщане на броя частици в масова концентрация, не трябва да се прилага преди верификация. Нещо повече, такава верификация и валидация трябва да бъде направена за всяко място, на което ще се разположи ЧС. Ето защо целта на изследването е да провери и оцени приложимостта и точността на тези измервания на територията на София чрез статистически анализ на сериите от данни от АИС и ЧС.

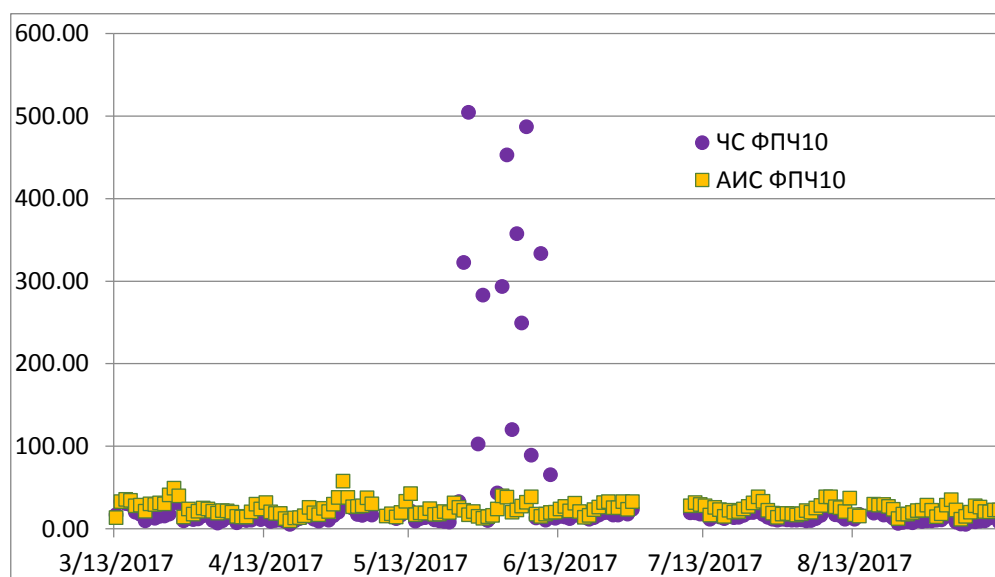
Средноденоношните стойности на концентрацията на ФПЧ_{10} от АИС и съответната ЧС са представени на фиг. 5.4-5.7. Фигура 5.8 представя сходна информация за стойностите на концентрацията на $\text{ФПЧ}_{2.5}$ в Хиподрума. Може да се види, че промените в концентрацията на прахови частици, измерена с ЧС и АИС имат сходен характер с едно изключение – концентрацията на ФПЧ_{10} в Младост (фиг. 5.6). Там ЧС е измерила твърде различни стойности в края на месец май и началото на месец юни 2017 г. Голямото отклонение може да се дължи на полени, замърсяване на кутията на станцията или неизвестен проблем със сензора. Като е взет предвид диапазона на изменение на концентрацията на ФПЧ_{10} при останалите измервания, споменатите необичайно високи стойности са изключени от по-нататъшния анализ (фиг. 5.9).



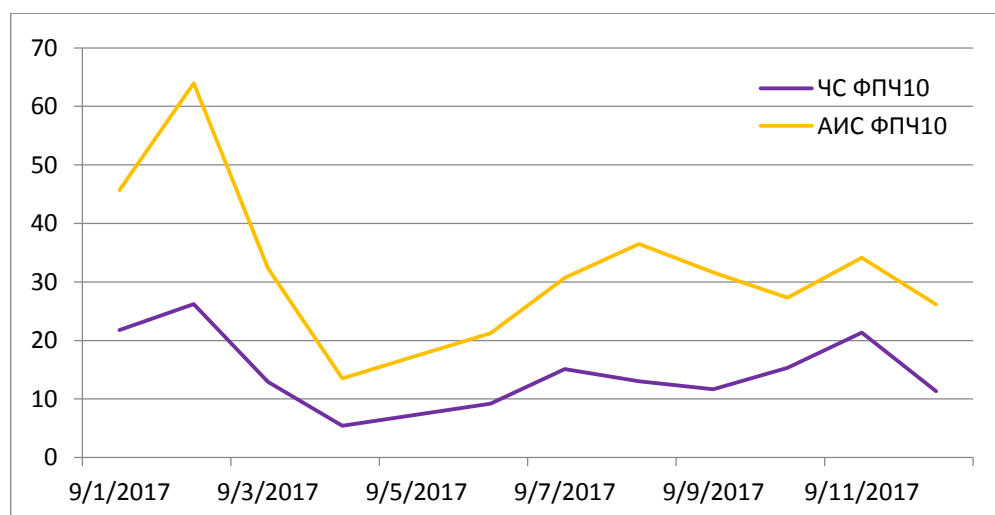
Фигура 5.4. Концентрация на ФПЧ_{10} в Хиподрума за периода 13.06-12.09.2017 г.



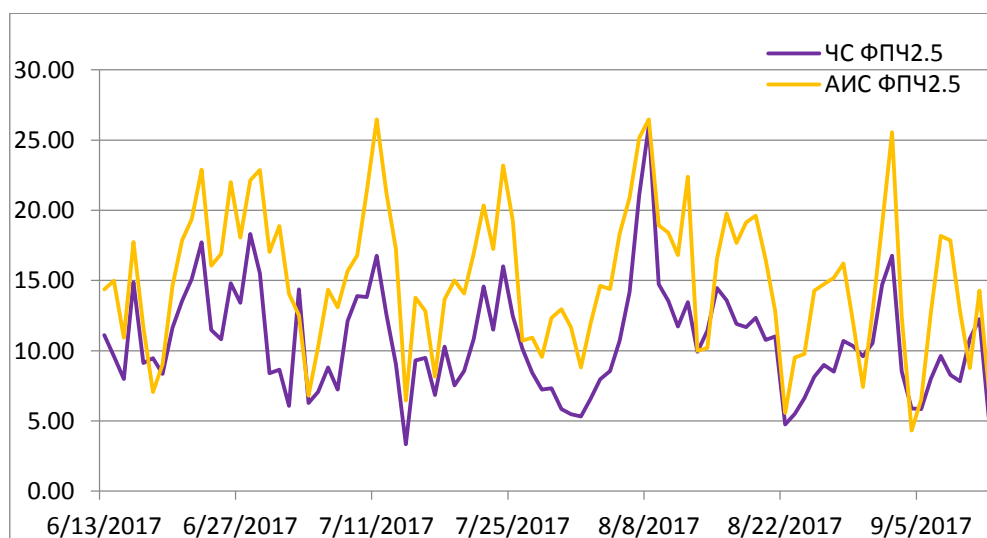
Фигура 5.5. Концентрация на ФПЧ₁₀ в Дружба за периода 30.05-12.09.2017 г.



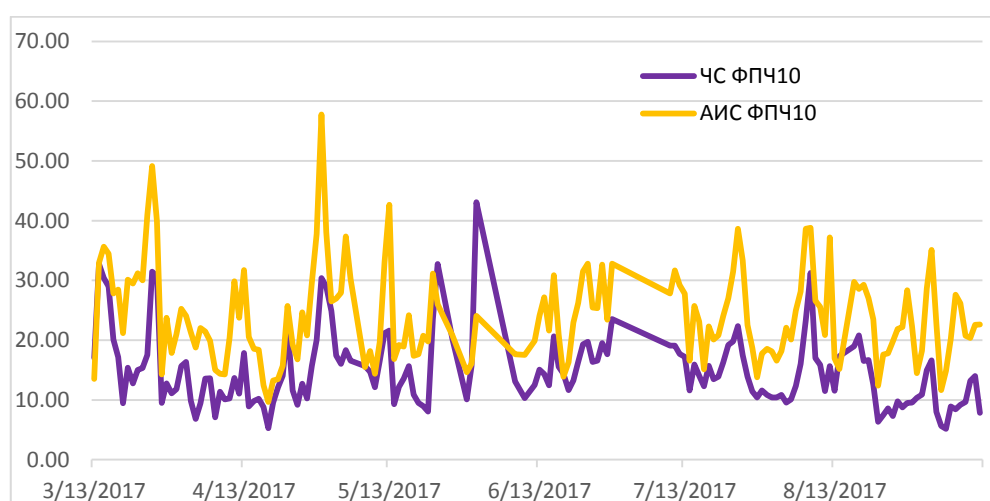
Фигура 5.6. Концентрация на ФПЧ₁₀ в Младост за периода 13.03-12.09.2017 г.



Фигура 5.7. Концентрация на ФПЧ₁₀ в Павлово за периода 01.09-12.09.2017 г.



Фигура 5.8. Концентрация на ФПЧ_{2.5} в Хиподрума за периода 13.06-12.09.2017 г.



Фигура 5.9. Концентрация на ФПЧ₁₀ в Младост за периода 13.03-12.09.2017 г. след премахване на необичайно високите стойности

В таблица 5.5 са поместени следните статистически характеристики на сериите от данни, представени на фигури 5.4, 5.5, 5.7, 5.8 и 5.9 - стандартно отклонение на измерванията от АИС, стандартно отклонение на измерванията от ЧС, средноквадратична грешка и коефициент на корелация.

Таблица 5.5. Статистически параметри

Параметър	Хиподрума	Хиподрума	Дружба	Младост	Павлово
	ФПЧ _{2.5}	ФПЧ ₁₀	ФПЧ ₁₀	ФПЧ ₁₀	ФПЧ ₁₀
σ_0	5.02	8.96	8.54	7.80	13.18
σ_p	3.81	4.68	4.41	6.20	6.09
RMSE	5.29	16.92	12.09	10.68	19.79
r	0.82	0.72	0.69	0.70	0.89

Анализът на данните показва сравнително силна положителна корелация между резултатите за ФПЧ₁₀ от АИС и ЧС (след премахване на необичайно високите стойности в Младост). В допълнение, стойностите на концентрацията на ФПЧ₁₀ и ФПЧ_{2.5}, регистрирани от ЧС са значително по-ниски от тези, измерени от АИС.

За да се подобри точността на измерване на ЧС, е необходимо да бъдат използвани корекционни коефициенти така че стойностите на концентрацията на ФПЧ₁₀ и ФПЧ_{2.5},

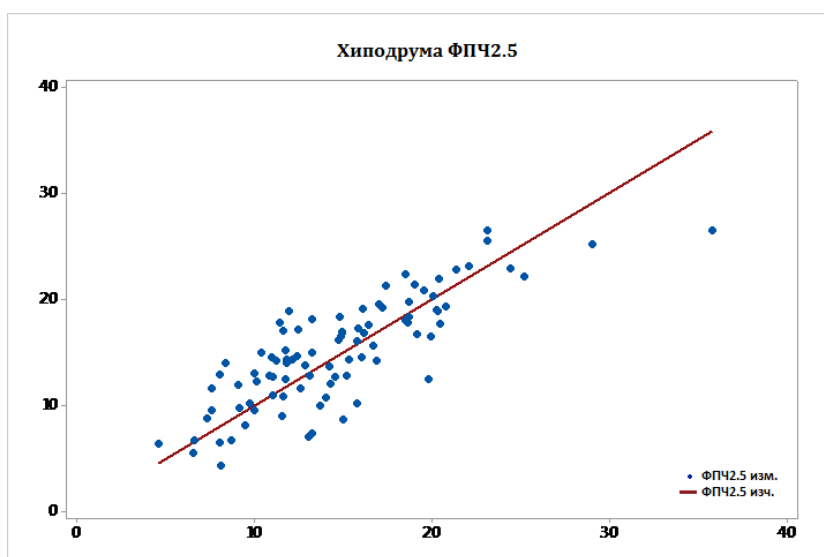
измерени в АИС и ЧС, да бъдат възможно най-близки. За тази цел е приложен методът на най-малките квадрати. Измерените стойности са коригирани според модела

$$y = bx, \quad (18)$$

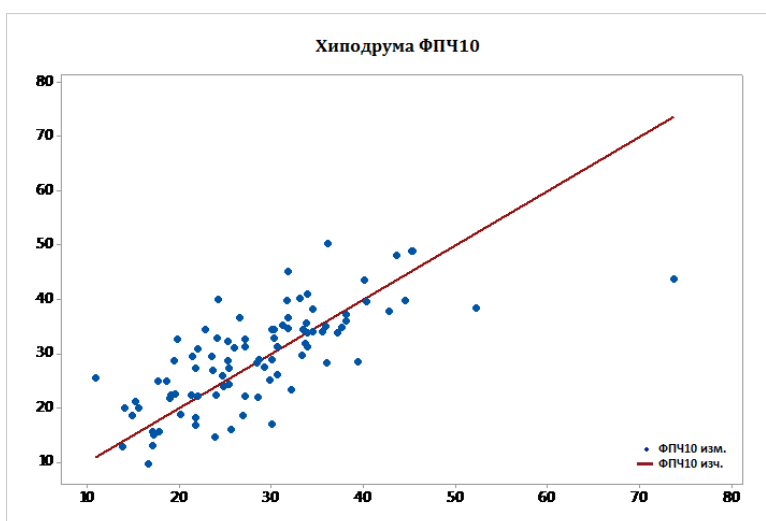
където y е изчислената, а x – измерената от ЧС стойност на концентрацията на ФПЧ₁₀ или ФПЧ_{2.5}. Стойностите на коефициента b за сензорните станции са дадени в таблица 5.6, а точността на модела е илюстрирана на фигури 5.10-5.14.

Таблица 5.6. Резултати за корекционния коефициент (b), коефициента на детерминация (R^2) и средноквадратичната грешка (RMSE)

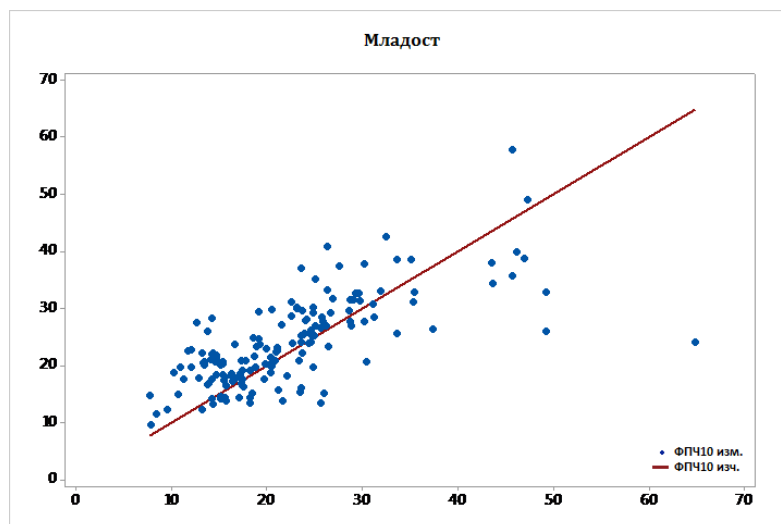
Станция	b	R^2	RMSE
Хиподрума, ФПЧ _{2.5}	1.37802	0.9617	3.11
Хиподрума, ФПЧ ₁₀	2.05095	0.9494	6.95
Младост, ФПЧ ₁₀	1.50440	0.9242	6.94
Павлово, ФПЧ ₁₀	2.18699	0.9728	5.82
Дружба, ФПЧ ₁₀	1.80771	0.9236	6.54



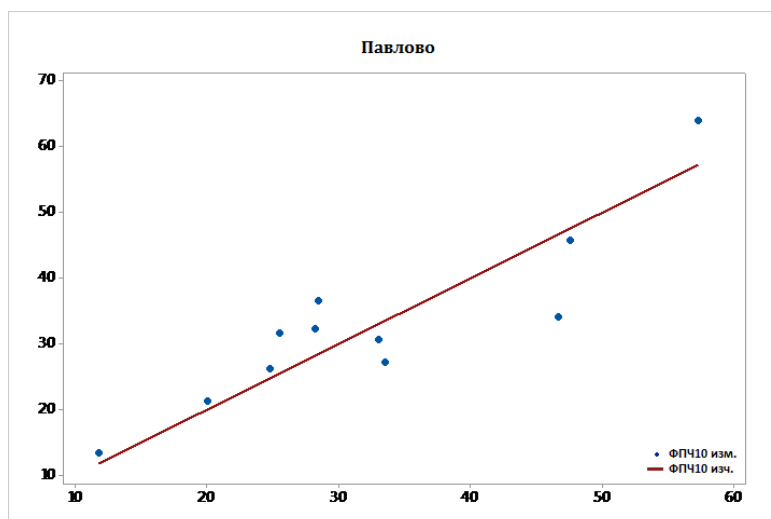
Фигура 5.10. Точност на модела за коригиране на измерваните с ЧС ФПЧ_{2.5} в Хиподрума



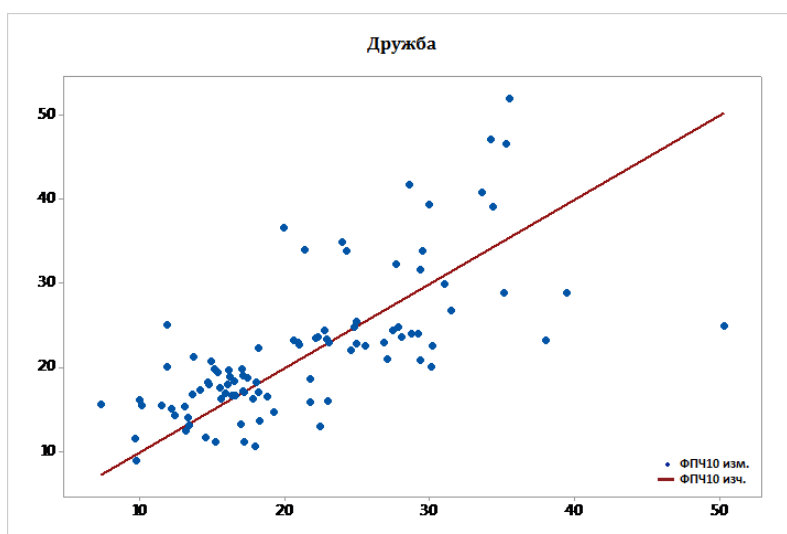
Фигура 5.11. Точност на модела за коригиране на измерваните с ЧС ФПЧ₁₀ в Хиподрума



Фигура 5.12. Точност на модела за коригиране на измерваните с ЧС ФПЧ₁₀ в Младост



Фигура 5.13. Точност на модела за коригиране на измерваните с ЧС ФПЧ₁₀ в Павлово



Фигура 5.14. Точност на модела за коригиране на измерваните с ЧС ФПЧ₁₀ в Дружба

В Дружба се наблюдават най-големи отклонения на изчислените от измерените стойности на концентрацията на ФПЧ. От представените фигури се вижда, че използването на корекционните коефициенти дава възможност за правдоподобно предсказване на стойностите на ФПЧ₁₀ и на ФПЧ_{2.5}.

Стойностите на концентрацията ФПЧ_{2.5}, измерени чрез ЧС, се характеризират с по-висока точност от тези на ФПЧ₁₀, поради което изведеният корекционен коефициент е с най-ниска стойност.

Според световната литература и настоящото изследване е важно да се отбележи, че точността на измерванията на ЧС и това дали измерените стойности ще бъдат по-високи или по-ниски в сравнение с измерените чрез референтния метод, зависи от метеорологичните условия и от произхода на частиците. Сензорите измерват по-ниски стойности на концентрацията на прахови частици през топлата част от годината и по-високи през студената в сравнение с референтния метод. По тази причина изведените коефициенти са валидни за топлото полугодие и е необходимо да се изведат други такива за студеното полугодие. Без корекция грешката на измерванията на ЧС е твърде голяма и данните от тях могат да бъдат подвеждащи.

Ако се изведат точни корекционни коефициенти, ЧС могат успешно да се използват за измерване на концентрацията на прахови частици в атмосферния въздух.

Необходимо е да се извършат допълнителни анализи на данни от ЧС, разположени по-близо до АИС. По този начин е възможно да се оцени по-добре точността на измерванията на ЧС.

Глава 6. Заключение

Настоящият дисертационен труд е посветен на проблема свързан с оценката на качеството на атмосферния въздух в София и използването на алтернативни методи за набавяне на информация относно нивата на ФПЧ в атмосферния въздух. Във връзка с това е извършено следното:

1. Направен е анализ на КАВ в София по отношение на ФПЧ₁₀ и ФПЧ_{2.5}, базиран на мониторингови данни за периода 2011-2016 г. Резултатите от този анализ показват, че в края на разглеждания период въздухът на София се характеризира с наднормено замърсяване единствено по отношение на фини прахови частици с размер до 10 μm . Много по-голям от допустимия е броят на превишенията на средноденоношната норма за този замърсител, но почти във всички пунктове се наблюдава тенденция за намаляване на броя на регистрираните превишения. Наблюдава се ясно изразена сезонност на измерените стойности на концентрацията на ФПЧ₁₀ за всички пунктове за мониторинг.
2. Направена е инвентаризация на емисиите на ФПЧ₁₀ за 2014 година, като са обхванати следните сектори: промишленост; транспорт; битово горене; строителни и ремонтни дейности; кариери, депа, хвостохранилища и насипища.
3. Направено е проучване на международния опит при определяне на влиянието на зимното опесъчаване или осоляване на пътищата върху измерените приземни концентрации на ФПЧ₁₀ и е оценена приложимостта на методите в България.
4. Направено е проучване на вида и количеството на използваните материали за опесъчаване и осоляване в България за периода 2009-2013 г. Установено е, че най-често използваните средства за зимна обработка на пътищата в България са сол и пясък. Освен тях, за тази цел често се употребяват и луга, Айсмелт, CaCl₂ и MgCl₂.

5. На основата на тези проучвания в дисертационния труд са разработени и предложени следните методики, които са утвърдени от Министъра на околната среда и водите:
- Методика за определяне на приноса на зимното опесъчаване на пътищата към формиране на концентрацията на ФПЧ_{10} в атмосферния въздух;
 - Методика за определяне на приноса на зимното осоляване на пътищата към формиране на концентрацията на ФПЧ_{10} в атмосферния въздух.
6. Изведен е модел за изчисляване на концентрацията на $\text{ФПЧ}_{2.5}$ по данни относно концентрацията на ФПЧ_{10} с цел подпомагане на прилагането на първата методика. Моделът се характеризира с висока точност на предсказване и е приложим за изчисляването на $\text{ФПЧ}_{2.5}$ от измерените стойности на ФПЧ_{10} във всички градски фонов и транспортно ориентирани пунктове във вътрешността на страната, където липсват измервания на $\text{ФПЧ}_{2.5}$. Изведеният модел не е валиден за крайбрежните райони, тъй като близостта на Черно море е фактор, който силно влияе върху формирането и количествата на ФПЧ_{10} и $\text{ФПЧ}_{2.5}$, както и върху съотношението между тях.
7. Направена е оценка на приложимостта на три алтернативни метода за измерване и изчисляване на концентрацията на ФПЧ_{10} и $\text{ФПЧ}_{2.5}$. Изведени са 2 модела и 5 корекционни коефициента:
- Модел за преобразуване на брой ФПЧ_{10} в масова концентрация на ФПЧ_{10} , $\mu\text{g m}^{-3}$, който се характеризира със сравнително висока стойност на коефициента на множествена корелация - $R^2 = 0.6121$ и е адекватен;
 - Модел за изчисляване на концентрацията на ФПЧ_{10} в проби от въздух, събрани върху филтри от полиуретанова пяна. Моделът е от първа степен и според него фракцията ФПЧ_{10} е приблизително 6 % от общия прах. Въпреки че се характеризира със сравнително висока стойност на коефициента на множествена корелация - $R^2 = 0.7247$, той е неадекватен. Причина за неадекватност може да бъде това, че фракцията „общ прах“ включва разнородни по произход и размер частици, чието съотношение не е постоянно. Ето защо изчисляването на концентрацията на ФПЧ_{10} в проби от въздух, събрани върху филтри от полиуретанова пяна може да се определи като ненадежден метод;
 - Коефициенти за корекция на стойностите на концентрацията на ФПЧ_{10} и $\text{ФПЧ}_{2.5}$ от частни измервателни станции. На базата на измервания на концентрацията на фини прахови частици с помощта на АИС и ЧС в 4 столични квартала (Хиподрума – ФПЧ_{10} и $\text{ФПЧ}_{2.5}$, Дружба, Младост и Павлово – ФПЧ_{10}) са изведени отделни корекционни коефициенти за всяка двойка станции. В Дружба се наблюдават най-големи отклонения на изчисленияте от измерените стойности на концентрацията на ФПЧ . Установено е, че използването на корекционните коефициенти дава възможност за правдоподобно предсказване на стойностите на ФПЧ_{10} и на $\text{ФПЧ}_{2.5}$. Сензорите измерват по-ниски стойности на концентрацията на прахови частици през топлата част от годината и по-високи през студената в сравнение с референтния метод. По тази причина изведените коефициенти са валидни за топлото полугодие и е необходимо да се изведат други такива за студеното полугодие. Без корекция грешката на измерванията на ЧС е твърде голяма и данните от тях могат да бъдат подвеждащи.

Научно-приложни приноси

1. Разработена е методика за определяне на приноса на зимното опесъчаване на пътищата към формирането на средноденоношната концентрация на ФПЧ_{10} , и евентуално редуциране на броя превишения на СДН.
2. Разработена е методика за определяне на приноса на зимното осоляване на пътищата към формирането на средноденоношната концентрация на ФПЧ_{10} , и евентуално редуциране на броя превишения на СДН.

Приложни приноси

3. Разработен е алгоритъм за приложение на методиката за определяне на приноса на зимното опесъчаване на пътищата към формиране на концентрацията на ФПЧ_{10} в атмосферния въздух.
4. Разработен е алгоритъм за приложение на методиката за определяне на приноса на зимното осоляване на пътищата към формиране на концентрацията на ФПЧ_{10} в атмосферния въздух.
5. Разработен е модел за изчисляване на концентрацията на $\text{ФПЧ}_{2.5}$ по данни относно концентрацията на ФПЧ_{10} , приложим във всички градски фонове и транспортно ориентирани пунктове във вътрешността на страната, където липсват измервания на $\text{ФПЧ}_{2.5}$.
6. Разработен е модел за преобразуване на брой ФПЧ_{10} в масова концентрация на ФПЧ_{10} , $\mu\text{g m}^{-3}$.
7. Установено е, че изчисляването на концентрацията на ФПЧ_{10} в проби от въздух, събрани върху филтри от полиуретанова пяна, е ненадежден метод.
8. Изведени са коефициенти за корекция на стойностите на концентрацията на ФПЧ_{10} и $\text{ФПЧ}_{2.5}$ от частни измервателни станции, валидни за топлото полугодие.

Списък на публикации по дисертацията

1. Y. Nikolova, N. Ilieva и E. Sokolovski, Modelling of Ambient Air $\text{PM}_{2.5}$ Concentration for Air Quality Assessment, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 50, 1, pp. 89-96, 2015
2. N. Ilieva, Y. Nikolova, I. Predyov, N. Kozarev, SENSORS APPLICABILITY FOR $\text{PM}_{2.5}$ AND PM_{10} AIR CONCENTRATION MEASUREMENTS, приета за печат в *Journal of Chemical Technology and Metallurgy* през 2018 г.

Научни конференции, на които са докладвани резултати свързани с дисертационния труд

1. В. Стефанова, П. Петкова, Я. Николова, Н. Илиева, Оценка на замърсяването на атмосферния въздух с фини прахови частици (ФПЧ_{10}) в района на ХТМУ, XIII научна постерна сесия на ХТМУ