

МИНИСТЕРСТВО НА ОБРАЗОВАНИЕТО И НАУКАТА
УНИВЕРСИТЕТ „ПРОФ. Д-Р АСЕН ЗЛАТАРОВ” - БУРГАС

инж. Стела Иванова Найденова

ИЗСЛЕДВАНЕ СЪДЪРЖАНИЕТО
НА ПОЛИЦИКЛИЧНИ АРОМАТНИ ВЪГЛЕВОДОРОДИ
В АТМОСФЕРЕН АЕРОЗОЛ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертационен труд, представен за присъждане на
образователна и научна степен “Доктор” по научна специалност:
„Екология и опазване на околната среда”,
Професионално направление: 4.2. Химически науки

Научни ръководители
Доц. д-р Ления Гонсалвеш
Доц. д-р Александър Димитров

Бургас, 2024 год.

МИНИСТЕРСТВО НА ОБРАЗОВАНИЕТО И НАУКАТА
УНИВЕРСИТЕТ „ПРОФ. Д-Р АСЕН ЗЛАТАРОВ” - БУРГАС

инж. Стела Иванова Найденова

ИЗСЛЕДВАНЕ СЪДЪРЖАНИЕТО
НА ПОЛИЦИКЛИЧНИ АРОМАТНИ ВЪГЛЕВОДОРОДИ
В АТМОСФЕРЕН АЕРОЗОЛ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертационен труд, представен за присъждане на образователна и научна степен “Доктор” по научна специалност: „Екология и опазване на околната среда”, Професионално направление: 4.2. Химически науки

Научни ръководители
Доц. д-р Ления Гонсалвеш
Доц. д-р Александър Димитров

Бургас, 2024 год.

Дисертационният труд е обсъден на разширен катедрен съвет при катедра „Екология и опазване на околната среда“, Университет „Проф. д-р Асен Златаров” – гр. Бургас, на заседание, състояло се на 19.11.2024 г. и е насочен за разкриване на процедура за защита пред жури, определено със заповед на Ректора на Университет „Проф. д-р Асен Златаров”.

Дисертационният труд съдържа 156 страници, 49 таблици и 66 фигури. В библиографията са включени 202 заглавия.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на2025 г.

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в катедра “Екология и опазване на околната среда”

СПИСЪК НА ИЗПОЛЗВАНИТЕ СЪКРАЩЕНИЯ

АИС – Автоматична измервателна станция
БДС – Български държавен стандарт
ДНК - Дезоксирибонуклеиновата киселина
ДОАС - Диференциална оптична автоматична система
ЕС – Европейски Съюз
ЕО – Европейска Общност
КАВ - Качество на атмосферния въздух
КФС - Комплексна фонова станция
НАСА - Национална администрация по аеронавтика и изследване на космическото пространство, САЩ
ПАВи - Полициклични ароматни въглеводороди
ПГЕЕ - Професионална гимназия по електротехника и електроника
РИОСВ – Регионална инспекция по околна среда и води
РОУКАВ – Райони за управление качеството на атмосферния въздух
СГН – Средногодишна норма
СГНОЧЗ – Средногодишна норма за опазване на човешкото здраве
СЗО – Световна здравна организация
СОУ – Средно общообразователно училище
ФПЧ₁ - Фини прахови частици с аеродинамичен диаметър 1 μm
ФПЧ_{2.5} – Фини прахови частици с аеродинамичен диаметър 2.5 μm
ФПЧ₁₀ – Фини прахови частици с аеродинамичен диаметър 10 μm
ЦГЧ – Централна градска част
ВС – Черен въглерод
CalEPA - California Environmental Protection Agency
CFC – Хлорфлуорвъглеводороди
СОМВ – Горивни полициклични ароматни въглеводороди
СRMs - certified multicomponents (сертифициран референтен материал)
DCM – Dichloromethane
ЕСR – Повишен риск от рак
ЕМЕР - European Monitoring and Evaluation Programme
GC-MS - Gas chromatography–mass spectrometry
GEOS - Geometry Engine, Open Source
НМW – сума от ПАВи с четири и повече пръстена
MEF – Мутагенен еквивалентен фактор
LMW – сума от ПАВи с два и три пръстена
РАHs - Полициклични ароматни въглеводороди
RSD - Относително стандартно отклонение
SD - Стандартно отклонение
TEF – Токсичен еквивалентен фактор
US EPA - United States Environmental Protection Agency
WHO - World Health Organization

ВЪВЕДЕНИЕ

В глобалната планетарна екосистема хората непрекъснато оказват влияние върху средата, която обитават, както и тя от своя страна оказва влияние върху тяхното съществуване. Нарастването на населението и икономическия растеж, свързан със задоволяването на нуждите през миналия и настоящия век, доведоха да все по-тежко натоварване на компонентите на околната среда със замърсяващи вещества, следствие на повишеното промишлено и енергийно производство, свързани с изгарянето на изкопаеми горива и биомаса и няколкократно нарастване на трафика по въздух, вода и суша. Развитието на науката и технологиите доведоха до появата на нови технологични процеси и вещества, които могат да имат неочаквано въздействие върху човека и околната среда в зоната на тяхното разпространение.

Според Европейската Комисия, замърсяването на въздуха крие най-голям риск за околната среда и за човешкото здраве и се възприема като втори най-голям проблем от европейците след климатичните промени, поради факта, че това е най-потребявания компонент на околната среда - за 1 минута всеки човек вдишва около 38 литра въздух. Неговото качество е от първостепенно значение, поради лесното и безпрепятствено разпространение на замърсителите. Източниците на замърсяване са различни, но емитирани в близко разположени райони те могат да доведат да рязко влошаване на качеството на въздуха. Изпускането на замърсители от големи промишлени предприятия с голяма височина на комина и висока температура на димните газове може да доведе до разпространение на замърсителите на стотици километри. Веществата, които се издигат в горните слоеве на атмосферата могат да изминат и хиляди километри, преди да попаднат отново в приземния слой въздух и да се смесят с локалното замърсяване. В допълнение, химичните реакции, които протичат между отделните вещества в атмосферата, водят до получаването на вторични замърсители.

Обикновено общините и малките агломерации оценят в доста добра степен замърсяването на въздуха от намиращите се на тяхна територия

обекти от комунално-битовия, промишления сектор, автомобилния трафик и други специфични източници на замърсяване.

На настоящия етап основните проблеми относно замърсяването на атмосферата са свързани с антропогенните източници, но освен чрез човешката дейност, атмосферата се замърсява и от редица природни процеси. Такива са например горските пожари, гниенето на растителността, пустинните бури, изригванията на вулканите и др. Независимо че голяма част от изхвърляните при тези процеси газове и частици се определят като замърсители, глобалното разпределение на тези източници и разсейването им помага да се достигнат ниски средни концентрации. За това допринасят и самопочистващите процеси в атмосферата за определен интервал от време, изразяващи се в утаяване, химични, каталитични и фотохимични реакции, мокро утаяване от дъждове и снегове и др. За възстановяване на равновесието допринасят и процеси на поглъщане от моретата и океаните, почвата, растителността и т.н. Следствие на това, глобалната оценка на качеството на атмосферния въздух изисква много усилия от страна на експерти в различни области.

Постигнат е голям напредък в борбата със замърсителите на въздуха като серен диоксид, олово, азотни оксиди, въглероден оксид и бензен. Нараства обществената ангажираност около предизвикателствата за замърсяване на въздуха в подкрепа мониторинг на качеството на въздуха и инициативи насочени към обществената информираност. Основният законодателен инструмент за постигане на целите за 2030 г. на Програмата за чист въздух за Европа е Директива 2016/2284 за намаляване на националните емисии на определени атмосферни замърсители, която влезе в сила на 31 декември 2016 г. Настоящата директива определя национални ангажименти за намаляване на пет основни замърсителя - серен диоксид, азотни оксиди, летливи органични съединения, амоняк и фини прахови частици, които водят до значителни отрицателни въздействия върху здравето на човека и околната среда. Ангажиментите за намаляване до 2020 г. са идентични с тези, които държавите-членки вече са договорили на международно ниво при преразглеждането на Протокола от Гьотеборг през 2012 г.

Ангажиментите за 2030 г. изискват значително по-големи намаления. Те ще помогнат за намаляване на трансграничното замърсяване и фоновите концентрации в цяла Европа.

Въпреки това, лошото качество на въздуха продължава да създава сериозни проблеми. Доста често те са свързани с наличието на фини прахови частици (ФПЧ) и това продължава да бъде голямо предизвикателство. Основната заплаха по отношение на този замърсител не е свързано единствено с аеродинамичния диаметър на частиците, а и с техния химичен състав. Съвременните измервателни апарати с годините стават все по-прецизни, и ако преди няколко десетилетия се измерваше единствено концентрацията на общ суспендиран прах по тегловен метод, сега съществуват множество възможности. Най-разпространени са апаратите, определящи концентрацията на частиците с диаметър 10 и 2.5 μm^3 но все по-често се използват и такива, позволяващи измерването на частици с диаметър до 1 μm^3 . Наличието на тези малки частици във въздуха, който дишаме, може да причини или изостри астма и да доведе до респираторни проблеми. Изясняването на механизма на въздействие на ФПЧ върху човешкото здраве и екосистемите се крие в изследването на техния състав, който е свързан с черен и кафяв въглерод, като продукти на горенето. Въглерод-съдържащите материали, особено черният въглерод, са известни със своята сложна порьозна структура, която значително увеличава тяхната специфична повърхност и ги прави изключително ефективни адсорбенти. Благодарение на тази особеност, черният въглерод има способността да улавя и задържа разнообразие от замърсители, сред които тежки метали, органични съединения и различни йони, които лесно проникват в порите му. Порьозността не само подобрява процесите на адсорбция, но и улеснява химическите взаимодействия с други вещества, което прави черния въглерод ключов фактор в атмосферната химия. Голям интерес за научните изследвания представлява анализът на различни фракции на ФПЧ за съдържание на полициклични ароматни въглеводороди (ПАВи), поради тяхната мутагенност и канцерогенност. Тези съединения се отделят в околната среда в резултат на непълно изгаряне на органичен материал, натрупват

се в биотата и хранителните вериги и могат да имат неблагоприятни ефекти върху живите организми и човека.

Цел на настоящата дисертационна работа е изследване на концентрациите и времевите вариации на ФПЧ_{2.5} и на асоциирани с тях биологично и екологично значими замърсители, в т.ч. полициклични ароматни въглеводороди (ПАВи) за гр. Бургас.

Основни задачи на настоящият дисертационен труд са:

1. Подготовка, организиране и провеждане на пробовземане на атмосферен аерозол (ФПЧ_{2.5}) за различни сезони и метеорологични условия в гр. Бургас, в периода 2020 - 2023 г. и определяне на масовата концентрация на ФПЧ_{2.5} в събраните проби.

2. Газ-хроматографски анализ с маспектрална детекция за качествен и количествен анализ на ПАВи в т.ч. *Acy, Ace, Flu, Ant, Phe, Fla, Pyr, BaA, Chr, BaP, BbF, BkF, BghiP, IndP, DahA, Crn, Per* и *BeP* и определяне концентрациите им в събраните ФПЧ_{2.5} проби.

3. Оценка на получените резултати по отношение на ФПЧ_{2.5} и на асоциираните с тях ПАВи. Изследване и установяване на модела на разпределение на ПАВи в изследваните ФПЧ_{2.5} проби.

4. Изследване на статистическите връзки и зависимости на нивата на ФПЧ_{2.5} и концентрацията на ПАВи във ФПЧ_{2.5} с метеорологичните елементи и други замърсители.

5. Оценка на здравния риск за хората чрез изчисляване на канцерогенната еквивалентна концентрация на всички анализирани ПАВи спрямо тази на *BaP* и рискът от рак при експозиция на ФПЧ асоциирани ПАВи (*Excess Cancer Risk*).

I. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

1. Пробонабиране

1.1. Пунктове за пробонабиране

Бургас е най-големият град в Югоизточна България и е административен център както на Община Бургас, така и на Бургаска област с население около 200 000 души. Той е определен като функционален градски район, според класификацията на Европейски градове и е важен индустриален, транспортен и туристически център. Основните структуриращи сектори са химическата, петролната, дърводобивната, хранително-вкусовата, корабостроителната, електрическата и електронната промишленост, както и машиностроенето и металообработването. На територията на гр. Бургас са разположени две големи промишлени зони, където са съсредоточени основните промишлени производствени и транспортни дейности. Това са промишлени зони "Север" и "Юг". Производствената площадка на "ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас" АД се намира на 2 км северозападно от кв. Долно Езерово.

Използваните пунктове за пробонабиране на ФПЧ на територията на гр. Бургас са:

- Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ – Бургас (42.3141N, 27.2647E) категоризиран като градски фонов пункт;
- Кръгово кръстовище Трапезица (42°30'20.1"N 27°27'44.7"E), Мобилна станция на Община Бургас;
- К-с Славейков, Плувен комплекс Арена (42°30'45.7"N 27°27'28.6"E), Мобилна станция на Община Бургас;
- К-с Зорница, Спортна зала Бойчо Брънзов (42°30'54.8"N 27°28'04.0"E), Мобилна станция на Община Бургас;
- Кв. Долно Езерово (42°31'11.7"N, 27°21'36.3"E), Мобилна станция на Община Бургас;
- К-с Лазур (42°29.621N, 27°28.331E), бул. Демокрация, Мобилна станция на Община Бургас;
- АИС Лазур, в подблоковото пространство на бл.73-75 в к-с „Лазур“ (42°30'18.2"N, 27°28'32.2"E).;
- К-с Възраждане - АИС Централна градска част (ЦГЧ), в двора на ПГЕЕ “К. Фотинов“ (42°29'50.4"N, 27°28'04.6"E).

1.2. Методология по пробонабиране

В рамките на периода 2020 – 2023 г. са организирани полеви кампании по събиране на проби от атмосферен аерозол с фракция ФПЧ_{2,5}, а през периода 2018 - 2019 г. и от фракция ФПЧ₁₀. Съгласно

заложените задачи и наличността на пробовземна апаратура, полевите кампании по пробонабиране на атмосферен аерозол са провеждани с различна продължителност за всеки един сезон. Пробите от ФПЧ са пробонабирани за 24 часа със стандартизирани устройства с нисък дебит ($2.3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), в съответствие със стандарт БДС EN 12341:2023:

- Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ – автоматизиран универсален аспиратор Hygitest, тип А-40PG, PM_x sampler DadoLab;
- Мобилна станция Община Бургас – SM200, OPSIS;
- АИС Лазур – SWAM 5a Dual Channel Monitor, FAI instruments;
- АИС (ЦГЧ) – SWAM 5a Dual Channel Monitor, FAI instruments.

Всички пробовземачи устройства, съгласно препоръките във вече споменатия стандарт, са поставени върху затревена площ с глави за вземане на проби, намиращи се на разстояние 2 m от повърхността. Пробите от ФПЧ са събирани всеки ден в 9:00 LST (местно стандартно време). За пробонабиране ФПЧ₁₀ са използвани 47 mm, кварцово-влакнести филтри (Whatman®, QMA). Тъй като в рамките на проект CARBOAEROSOL основна цел за събиране на проби от ФПЧ_{2.5} е последващ анализ за Black carbon (BC) и ПАВи, съгласно прилаганите стандарти са използвани два вида филтри:

- за определяне масовата концентрация на ФПЧ_{2.5} – 47 mm тефлонова мембрана (Whatman®), в случаите с последващ анализ на BC и кварцово-влакнест (Whatman®, QMA) във останалите случаи заради по-ниската цена на филтрите;

- за анализ на ПАВи – 47 mm, кварцово-влакнест (Whatman®, QMA).

В зависимост от вида анализ за който са предназначени филтрите е следвана различна подготовка. Тефлоновите филтри са кондиционирани при постоянни условия на околния въздух спазвайки Европейския стандарт EN 14907:2005. Кварцовите филтри – Whatman QMA използвани за анализ на ПАВи изискват следните специфични процедури:

- почистване на филтри при 500°C за 6-8 часа в муфелна пещ за премахване на следи от органични вещества (EPA Method TO-13) непосредствено преди експонирането им с атмосферен аерозол;

- всички експонирани филтри се предпазват от външно замърсяване по време на съхранение и транспортиране в чисти стъклени блюда на Петри;

- стъклените петрита с филтрите се съхраняват обвити с алуминиево фолио при ниски температури (-10°C);

– транспортирането на филтрите се извършва в покрити и изолирани съдове, за да се предотврати външно замърсяване и прекомерно нагриване;

– събраните филтърни проби се екстрахират до 7 дни от деня на пробонабирането;

– анализът на ПАВи във филтърните проби се провежда в рамките на 40 дни след екстракция.

2. Определяне на масовата концентрация на ФПЧ

Масовата концентрация на ФПЧ е определена чрез гравиметричен анализ с използването на аналитична везна KERN & Sohn GmbH, ABT 100-5M, спазвайки Европейския стандарт EN 14907:2005 „Стандартен метод за гравиметрично измерване за определяне на масата на фракции ФПЧ_{2.5} на суспендирани прахови частици“. С цел да се сведе до минимум загубата на летливи и полуетливи съединения, както и кондензация на други вещества върху филтрите са създадени подходящи условия за кондициониране и теглене на филтрите преди и след натоварването им с ФПЧ (постоянна температура на въздуха ($20^{\circ}\text{C} \pm 2$) и постоянна влага в помещението ($50\% \pm 5$)). Масовата концентрация на ФПЧ_{2.5} е определена от разликата на теглата преди и след пробонабиране, разделена на количеството въздух преминал през филтъра за 24 часа.

3. Качествено и количествено определяне на ПАВи във ФПЧ

3.1. Пробоподготовка и анализ

Поради сложността на матрицата на пробите от въздух и ниските концентрации на ПАВи, предварителната обработка на пробите е много важна стъпка за точното определяне на концентрациите на ПАВи. От направения преглед на литературата става ясно, че най-подходящ подход за пробоподготовка на ФПЧ асоциирани ПАВи е екстракция с органични разтворители, последващо концентриране и пречистване на екстрактите, а за анализ на ПАВи газова хроматография с маспектрална детекция (GC-MS). В тази връзка, вземайки пример от добрите практики в литературата в настоящият дисертационен труд се използва метод основаващ се на ултразвукова екстракция с подходящи органични разтворители, отличаващ се с нисък разход на разтворител и кратки времена на екстракция, и газ-хроматографски анализ с маспектрална детекция в SIM режим, отличаващ се с висока селективност при ултраниски и следови концентрации, каквито са концентрациите на ПАВи във ФПЧ.

Пробоподготовка на експонираните филтри. Към пробонабраните проби от ФПЧ се добавят двата сурогата (концентрация $20 \mu\text{g}\cdot\mu\text{l}^{-1}$) за оценка на добива и се подлагат на минитюаризирана ултразвукова екстракция с 10 ml DCM в продължение на 30 min. Получените екстракти се пречистват чрез колонна хроматография. Пречистените екстракти се концентрират чрез продухване с азот до около 300-500 μl . Към концентрираните екстракти се добавят вътрешни стандарти и DCM до точно 1000 μl . Получените крайни екстракти са готови за анализ. Анализът на ПАВи във филтърните проби се провежда в рамките на до 40 дни след екстракция.

Анализ на ФПЧ асоциирани ПАВи екстракти. Разглежданите ПАВи са анализирани посредством апарат Thermo Scientific Trace 1300/TSQ 8000. За разделянето на ПАВи е използвана капилярна хроматографска колона с неполярна неподвижна фаза (5% дифенил, 95% диметилполисилоксан) и размери $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$. Използваната подвижна фаза е хелий с висока чистота (99.999%), с постоянна скорост на потока $1.2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Инжектира се 1 μl от пробата в предварително нагрят до 280°C инжектор, в режим без разделяне на потока при следната програма на хроматографската пещ: Начална температура – 60°C със задържане 1 min, повишаване до 120°C със скорост $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, задържане 1 min и последващо повишаване до 300°C със скорост $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ и задържане 15 min при крайната температура. Йонизационната техника, при която оперира маспектрометърът е йонизация с електронен удар (EI) с енергия на електроните 70 eV. Температурата на йонния източник е 250°C , а температурата на трансферната линия е 270°C . За количествен анализ на ПАВи е разработен SIM режим на маспектрометъра. С цел определяне на времената на задържане и характерните йони, които да се използват в SIM режим, е проведен анализ при пълно сканиране ($m/z=40-350$) и за всеки ПАВ, три характерни йона с най-висок интензитет са избрани за SIM режим, в т.ч. един за количествено определяне и два за качествена идентификация.

4. Оценка на здравния риск

За оценка на токсичния еквивалент (TEQ) за сумарната концентрация на ПАВи, канцерогенните потенции на отделните ПАВи се изразяват спрямо действието на *BaP*, като концентрацията на всяко индивидуално ПАВи съединение се умножава по специфичен токсичен коефициент на еквивалентност, както следва:

$$TEQ = \sum_{i=1}^{n-1} BaP_{TEQ} = \sum_{i=1}^{n-1} C_i \times TEF_i \quad (1)$$

където C_i е концентрацията на i -то целево съединение ($ng.m^{-3}$), TEF_i е факторът на токсичен еквивалент на i -тото целево съединение. Стойности на TEF_i за *Crn*, *Per* и *BeP* са взети от изследванията на Malcolm and Dobson, докато съответните TEF_i за останалите ПАВи са взети от Nisbet и LaGoy. Общата мутагенност (MEQ) на смес от ПАВи се оценя по формулата:

$$MEQ = \sum_{i=1}^{n-1} BaP_{MEQ} = \sum_{i=1}^{n-1} C_i \times MEF_i \quad (2)$$

където C_i е концентрацията на i -то целево съединение ($ng.m^{-3}$), MEF_i е мутагенният еквивалентен фактор на i -тото целево съединение. В допълнение, повишения риск от рак (ECR) от вдишване може се изчислява с помощта на уравнението:

$$ECR = TEQ \times UR_{BaP} \quad (3)$$

където UR_{BaP} е единичният рисков фактор за заболяване от рак при инхалиране с *BaP*. Дефинира се като броя на хората, изложени на риск от заразяване с рак при вдишване на *BaP* еквивалентна концентрация от 1 ng m^{-3} в рамките на живот от 70 години. Стойността на UR_{BaP} определена от Световната здравна организация (WHO UR_{BaP}) е 8.7×10^{-5} , а стойността от изчисления по US-EPA (USEPA UR_{BaP}) е $1,1 \times 10^{-6}$.

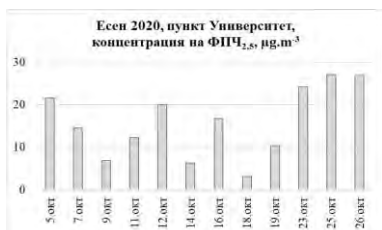
II. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

1. Атмосферни нива, разпределение, източници, корелация с метеорологични параметри и други замърсители на ПАВи, свързани във ФПЧ_{2.5} в Бургас

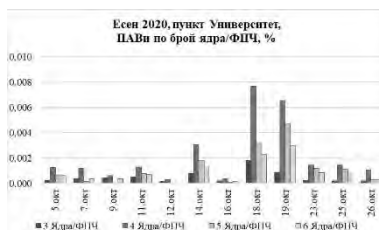
Концентрациите на ПАВи, открити в двете фракции ФПЧ_{2.5} и ФПЧ₁₀ са сравними, което е показателно за това, че ПАВи са изцяло свързани с ФПЧ_{2.5}. Поради тази причина и поради факта, че по-малката фракция прониква по-дълбоко в дихателните пътища и съответно оказва по-силно негативно влияние върху организмите, последващите анализи са фокусирани върху фракцията от ФПЧ_{2.5}.

1.1. Есен 2020 – пункт Университет

Тази пробовземна кампания бе организирана в периода 5 – 26 октомври 2020 година. Пункта може да бъде класифициран като градски фонов пункт, подложен на въздействието на пътния трафик, земеделските обработваеми земи, строително-ремонтни дейности и по-малка степен от промишлените предприятия - ЛУКОйл – Нефтохим - Бургас, Кроношпан България ЕООД, неорганизираните обемни източници на емисии при товарно-разтоварната дейност на Пристанище Бургас и Летище Бургас. Регистрираните концентрации на ФПЧ_{2.5} са представени на фиг. 1.



Фиг. 1. Средноденоношни концентрации на ФПЧ_{2.5}, µg.m⁻³

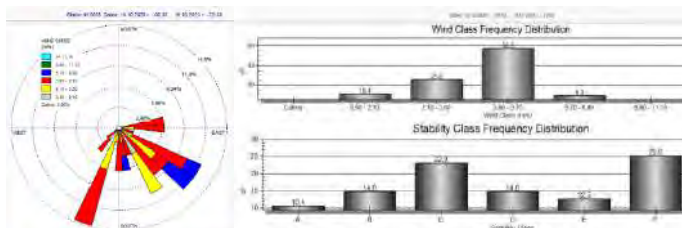


Фиг. 2. Разпределение на ПАВи по брой ядра/ФПЧ, %

Отчетените концентрации на ФПЧ_{2.5} са доста нееднородни и се движат в границите от 3,27 µg.m⁻³ до 27,09 µg.m⁻³, като средната концентрация за периода е 15,88 ± 8,2 µg.m⁻³. В четири от дните (5, 23, 25 и 26 октомври) е превишена средногодишна норма за опазване на човешкото здраве за ФПЧ_{2.5}, която съгласно Наредба № 12, в сила от 8.10.2019 г. е 20 µg.m⁻³. Наблюдава се покачване на концентрацията през първия ден на работната седмица – понеделник за целия изследван период, което е свързано с намаления трафик през почивните дни. Поради факта, че края на октомври започва отоплителния сезон и

характерните за него температурни инверсии, които предполагат задържане и концентриране на замърсители в приземния слой въздух, последните дни с взети проби отчитат завишена концентрация на фината фракция частици.

Концентрации и разпределение на ПАВи в ФПЧ_{2.5}. Средната обща концентрация на ПАВи, открити във фракциите ФПЧ_{2.5} за изследвания период, е $0,55 \pm 0,41 \text{ ng.m}^{-3}$ и представлява около $0,0048 \pm 0,0049\%$ от концентрацията на ФПЧ_{2.5}. По отношение на отделните ПАВи съединения, най-високите концентрации са на *Pyr*, *BbF*, *BkF*, *DahA*, *Chr*, *Phe*, *Fla*, *BghiP*, а сред тях *Chr* е най-разпространения канцероген за изследвания период. Регистрираните профили на ПАВи предполагат замърсяване с ПАВи от източник на изгаряне, което е допълнително потвърдено от стойностите на горивните ПАВи (СОМРАН), представляващи средно $65,76 \pm 3,49\%$ от общата концентрация на ПАВи. Моделът на разпределение на ПАВи по брой ароматни ядра е сходен за целия изследван период и преобладаващите ПАВи във ФПЧ_{2.5} са с 4 пръстена – $0,25 \pm 0,18\%$. Единствено на 12 октомври са регистрирани ПАВи само с 3- и 4-ядра. Въпреки че на 18 октомври е отчетена най-ниската концентрация на ФПЧ_{2.5}, на същата дата концентрациите на ПАВи са най-високи, особено на 4-ядрените, което е показателно за източник от изгаряне на биомаса (фиг. 2). Същото се отнася и за следващия ден, когато концентрациите са съизмерими, с покачване на концентрацията на 5-ядрените ПАВи, характерни за пирогенни източници.



Фиг. 3. Метеопараметри, 18-19 октомври 2020 г.

Представените на фиг. 3 роза на вятъра, скоростни профили и категории на устойчивост на атмосферата, показват, че източника на замърсяване е от посока югозапад-югоизток, което предполага близкоразположения интензивен автомобилен трафик, Северна промишлена зона и евентуално Пристанище Бургас, предвид преобладаващия скоростен интервал $3,6 - 5,7 \text{ m.s}^{-1}$. В допълнение 25%

от записите с устойчива атмосфера предполага задържане на замърсителите в града, което е характерно за температурно-инверсионните явления в есенния период.

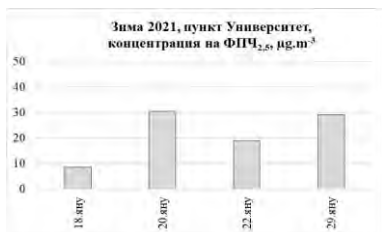
Изследване на взаимовръзките на ФПЧ_{2.5} и асоциирани ПАВи със метеорологичните параметри и други замърсители. Ниските стойности на корелационни коефициенти на ПАВи с различен брой ядра с ФПЧ_{2.5} показват, че източниците им са с различен произход, т.е. ФПЧ_{2.5} са по-скоро получени вследствие на вторични атмосферни процеси на кондензиране на ПАВи в частици, което се доказва и от ниските стойности на корелационни коефициенти със скоростта на вятъра. Значителна и отрицателна е корелацията между ПАВи и точката на роса и в умерена до значителна с относителната влажност на въздуха, което обяснява условията на кондензиране на съединенията с 4 и повече ядра. Умерена е корелационната зависимост с температурата, предвид преходността на сезона, което показва, че източниците на замърсяване са разположени на сравнително близко разстояние (в рамките на града). За изследвания период от атмосферните замърсители бензена показва значителна отрицателна корелационна зависимост с температурата, а озона – умерена положителна зависимост. Това потвърждава твърдението, че ПАВи, както и озона са получени вследствие на атмосферни химични процеси. Умерено отрицателна е корелацията с количеството на валежите, което причинява мокро отлагане на частиците и съответно намаля концентрацията на асоциираните в тях ПАВи. Корелацията на атмосферното налягане и свързани ПАВи с различен брой ядра е силна, което предполага кондензация на водни пари в микрокапчици, поради по-ниските температури (особено през нощта), което предполага по-висока адсорбция на ПАВи. За изследвания период се наблюдават едновременно високи температури, умерена скорост на вятъра, високо атмосферно налягане и ясно време. В допълнение се наблюдават и температурни инверсии.

Оценка на риска за човешкото здраве. Средната обща стойност на VaP_{eq} е $0,11 \pm 0,10 \text{ ng m}^{-3}$. Наблюдаваните вариации, и по-конкретно повишаването на токсичните потенци, се дължи на по-високите концентрации на ПАВи, свързани с по-интензивните емисии и по-чести устойчиви метеорологични условия през изследвания период. В нито една от пробите ФПЧ_{2.5}, сумата от VaP_{eq} не надвишава годишната пределно допустима стойност от 1 ng.m^{-3} , зададен за VaP . ECR осреднен за изследвания период е $9,3 \times 10^{-6}$ (WHO) и $1,2 \times 10^{-7}$ (CalEPA), тези стойности не се считат за сериозни и с висок приоритет.

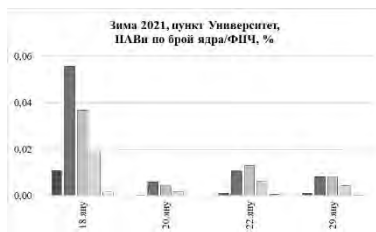
1.2. Зима 2021

1.2.1. Пункт Университет

Тази пробовземна кампания бе организирана в периода 18 – 29 януари 2021 година в дните понеделник, сряда и петък, общо 4 проби на територията на Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ – Бургас. Регистрираните концентрации на ФПЧ_{2.5} от пункт Университет са представени на фиг. 4. Отчетените концентрации са доста нееднородни и се движат в границите от 8,54 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ до 30,42 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, като средната концентрация за периода е $21,71 \pm 10,19 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. В два от дните (20 и 29 януари) е превишена СГНОЧЗ за ФПЧ_{2.5} от 20 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

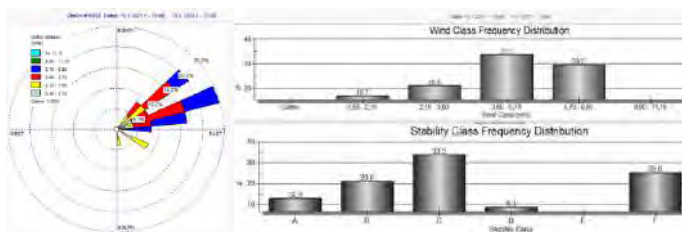


Фиг. 4. Средноденонощни концентрации на ФПЧ_{2.5}, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$



Фиг. 5. Разпределение на ПАВи по брой ядра/ФПЧ, %

Концентрации и разпределение на ПАВи в ФПЧ_{2.5}. Средните общи концентрации на ПАВи, открити във фракциите ФПЧ_{2.5} за пробовземната кампания зима 2021 са $0,35 \pm 0,18 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, представляващи около $0,0024 \pm 0,0007\%$ от концентрацията на ФПЧ_{2.5}. По отношение на отделните ПАВи съединения, най-високите концентрации са на *Pyr*, *Phe*, *BbF*, *BkF*, *DahA*, *Fla*, *BghiP*, *Chr*, *BaA*, *BeP* и *BaP*. Регистрираните профили на ПАВи предполагат замърсяване с ПАВи от източник на изгаряне, което е допълнително потвърдено от стойностите на така наречените горивни ПАВи (СОМРАН), включващи *Fla*, *Pyr*, *Chr*, *BbF*, *BkF*, *BaA*, *BeP*, *BaP*, *IndP* и *BghiP* и представляващи средно $62,94 \pm 4,08\%$ от общата концентрация на ПАВи. Моделът на разпределение на ПАВи по брой кондензирани ароматни ядра е сходен за целия изследван период и преобладаващите ПАВи във ФПЧ_{2.5} са с 4 пръстена. Въпреки че на 18 януари е отчетена най-ниската концентрация на ФПЧ_{2.5}, на същата дата концентрациите на ПАВи са най-високи, особено на 4-ядрените, което е показателно за източник, показващ изгаряне на биомаса (фиг. 5). В двата дни с най-висока концентрация на ФПЧ_{2.5}, концентрациите на ПАВи са най-ниски, като 4- и 5-ядрените са съизмерими.

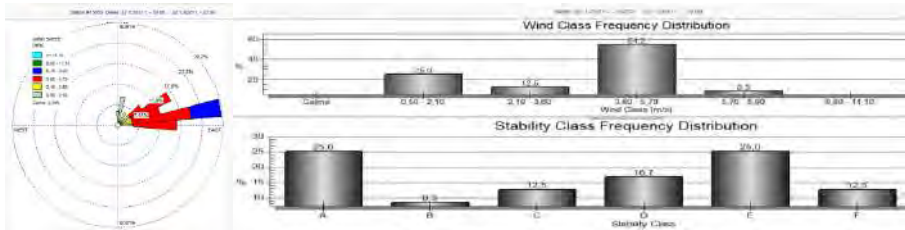


Фиг. 6. Метеопараметри, 18 януари 2021 г.

Представените на фиг. 6 роза на вятъра, скоростни профили и категории на устойчивост на атмосферата, показват, че източника на замърсяване е от посока североизток, което предполага близкоразположения интензивен автомобилен трафик, предвид преобладаващия скоростен интервал $3,6 - 5,7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (33,3% от записите). Най-често са регистрирани часове с неутрална атмосфера (C – 33,3%), което не предполага задържане на замърсителите над града.

Изследване на взаимовръзките на ФПЧ_{2.5} и асоциирани ПАВи със метеорологичните параметри и други замърсители. Високите стойности на корелационни коефициенти на ПАВи с различен брой ядра с ФПЧ_{2.5} показват, че източниците им са с еднакъв произход, т.е. ФПЧ_{2.5} са по-скоро получени следствие на вторични атмосферни процеси на кондензиране на ПАВи в частици, което се доказва и силната отрицателна корелационна зависимост с температурата, особено за 3- и 4- ядрените ПАВи. Силно отрицателна е корелацията между ПАВи и точката на роса и относителната влажност на въздуха отново за 3- и 4- ядрените ПАВи, което обяснява условията на кондензиране на тези съединения следствие на фотолиза и изпарение, както и нарастването на частиците, респективно тяхната концентрация. Значителна до силна е корелационната зависимост между ПАВи с 5-, 6- и 7-ядра и скоростта на вятъра, което показва, че източниците на замърсяване са разположени на сравнително близко разстояние (в рамките на града). За изследвания период атмосферните замърсители показват слаба отрицателна корелационна зависимост с температурата, точката на роса, скоростта на вятъра и относителната влажност на въздуха. Единствено атмосферното налягане много силно корелира с газовите атмосферни замърсители, което е характерно и за нискотемпературния период. За изследвания период не са регистрирани валежи. За изследвания период се наблюдават едновременно ниски температури, висока скорост на вятъра, умерена относителна влажност на въздуха, ясно време и неутрална атмосфера. В допълнение се наблюдават и температурни инверсии.

концентрация на горивните ПАВи е висока, което предполага, че битовото отопление е основния източник на емисии. Концентрацията им (СОМРАН), включващи *Fla*, *Pyr*, *Chr*, *BbF*, *BkF*, *BaA*, *BeP*, *BaP*, *IndP* и *BghiP* е $83,74 \pm 1,2\%$. Моделът на разпределение на ПАВи по брой кондензирани ароматни ядра е сходен за целия изследван период и преобладаващите ПАВи във ФПЧ_{2,5} са с 4 пръстена – $10,51 \pm 6,41\%$. Интересна е тенденцията за съдържание на асоциирани ПАВи във ФПЧ_{2,5}. При увеличаваща се тенденция за концентрацията на частиците, намаля концентрацията на ПАВи и обратно – с намаляване концентрацията на частиците, нараства концентрацията на ПАВи. Това може да бъде обяснено със сезонната специфика, поради факта, че през зимата ПАВи са по-устойчиви и се задържат по-дълго в частичковата фаза. Отново най-високо е съдържанието на 4 ядрените ПАВи, което е показателно за източник, показващ изгаряне на биомаса (фиг. 8).



Фиг. 9. Метеопараметри, 22 януари 2021 г.

Представените на фиг. 9 роза на вятъра, скоростни профили и категории на устойчивост на атмосферата, показват, че източника на замърсяване е от посока изток-североизток, което предполага близкоразположения интензивен автомобилен трафик по ул. Христо Ботев, предвид преобладаващия скоростен интервал $3,6 - 5,7 \text{ m.s}^{-1}$ (54,2% от записите). Еднаква е честотата на регистрирани часове с неустойчива атмосфера (A – 25%) и устойчива (E – 25%), което определя съизмеримите концентрации на ПАВи в следващите два дни (фиг. 28).

Изследване на взаимовръзките на ФПЧ_{2,5} и асоциирани ПАВи със метеорологичните параметри и други замърсители. Резултатите от линейния регресионен анализ да изследване на взаимовръзките на ФПЧ_{2,5}, асоциираните в тях ПАВи с различен брой ядра, концентрацията на газообразните замърсители и метеорологични параметри през януари 2021 г. са представени в табл. 19. Високите стойности на корелационни коефициенти на ПАВи с различен брой ядра с ФПЧ_{2,5} показват, че източниците им са с еднакъв произход, т.е. ФПЧ_{2,5} са по-скоро получени следствие на вторични атмосферни процеси на кондензиране на ПАВи в

частици, което се доказва и високата отрицателна корелационна зависимост с температурата за всички ПАВи. Силна отрицателна е корелацията между ПАВи и точката на роса, особено за 3- и 4-ядрените и относителната влажност на въздуха отново за 3- и 4-ядрените ПАВи, обяснява условията на кондензиране на тези съединения, както и нарастването на частиците, респективно тяхната концентрация. С нарастване на молекулната маса на ПАВи нараства и отрицателната им корелационна зависимост със скоростта на вятъра, което показва, че източниците на замърсяване са разположени на сравнително близко разстояние, в рамките на квартала. За изследвания период атмосферните замърсители показват слаба отрицателна корелационна зависимост с температурата, точката на роса, скоростта на вятъра и относителната влажност на въздуха. Отново единствено атмосферното налягане силно корелира с газовите атмосферни замърсители, което е характерно и за нискотемпературния период. Денят с най-интензивен валеж е 27 януари (28,3 mm), което оказва положително влияние върху намалената концентрация на ПАВи във следващите дни, въпреки нарастването на концентрацията на $\text{ФПЧ}_{2,5}$, което показва, че праховите емисии се дължат на ресуспендиране на прах от земната повърхност, а не на конкретни източници на емисии. За изследвания период са регистрирани големи температурни разлики през светлата и тъмната част на денонощието, което е силна предпоставка за температурни инверсии и задържане на атмосферни замърсители над града. Високите скорости на вятъра (до $32,40 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$) са допълнителен фактор, свързан с вдигането на частици, отложени по градските повърхности. За тази пробовземна точка е особено характерно наличието на т.нар. „градски каньони“, свързани с тесни улици и близкоразположени около тях високи жилищни сгради. Това е причината, емитираните от автотранспорта ПАВи, поради високата си молекулна маса и поради факта, че са много по-тежки от въздуха да се наслояват близо до земната повърхност. Емитираните от жилищата, следствие на изгаряне на биомаса за отопление замърсители поради по-високата си температура, особено през зимата се издигат на голяма височина в сравнение с превозните средства, които буквално са на земната повърхност и по тази причина изгарянето на въглища не е толкова определящо за концентрациите с ПАВи в сравнение с интензивния автотранспорт и близкоразположените пътни артерии до пункт Възраждане.

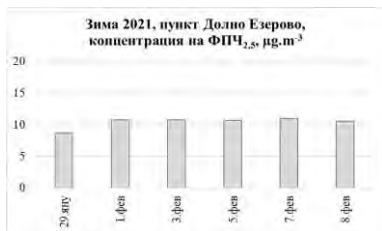
Оценка на риска за човешкото здраве. Нивата на VaP_{eq} са $3,59 \pm 2,41 \text{ ng m}^{-3}$. Само в един от дните не е превишена СГНОЧЗ за ВаР (24 януари

– първият ден с регистриран, макар и слаб валеж), а най-високата стойност за *[BaP]eq* е за предния ден – 7,69 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$. Наблюдаваното повишаване на токсичните потенции се дължи на по-високите концентрации на ПАВи, свързани с по-интензивните емисии от автотранспорта и ниските температури на въздуха през изследвания период. ECR осреднен за изследвания период е $3,1 \times 10^{-4}$ (WHO) и $4,0 \times 10^{-6}$ (CalEPA), тези стойности се считат за нисък приоритет.

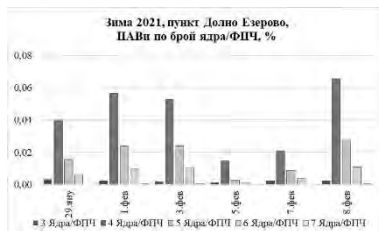
1.2.3. Пункт Долно Езеро

Пробонабирането в пункт Долно Езеро през зимата на 2021-ва година включва периода 29 януари – 8 февруари, с общо 6 броя проби. Пункт Долно Езеро може да бъде класифициран като промишлено ориентиран пункт, тъй като станцията бе разположена в края на квартала, където няма домакинства, които се отопляват локално, няма автомобилен трафик, а производствената площадка на ЛУКОйл – Нефтохим е разположена на разстояние от само 1,2 км. В пункт Долно Езеро отчетените концентрации на ФПЧ_{2,5} са в диапазона 8,71 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ до 11,04 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, като средната концентрация за периода е $10,42 \pm 0,85 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, без дни с превишаване на СГНОЧЗ (фиг. 10).

По време на зимната пробовземна кампания пункт Долно Езеро е с най-ниски регистрирани концентрации на ФПЧ_{2,5}. Отчетените концентрации са съизмерими и се движат около 10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Въпреки, че квартал Долно Езеро не е топлофициран и е изцяло на локално отопление на жилищата, там са отчетени най-ниските концентрации, което показва, че и производствената площадка на ЛУКОйл – Нефтохим не оказва негативно влияние върху качеството на въздуха по отношение на ФПЧ_{2,5} и асоциираните в тях ПАВи.



Фиг. 10. Средноденоношни концентрации на ФПЧ_{2,5}, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$



Фиг. 11. Разпределение на ПАВи по брой ядра/ФПЧ, %

Концентрации и разпределение на ПАВи в ФПЧ_{2,5}. Средните общи концентрации на ПАВи, открити във фракциите ФПЧ_{2,5} за пункт Долно Езеро - зима 2021 са $7,11 \pm 3,71 \text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, представляващи около 0,07 ±

0,03% от масата на ФПЧ_{2.5}. По отношение на отделните ПАВи съединения, най-високите концентрации са на *Pyr*, *Chr*, *Fla*, *BbF*, *BkF*, *BaA*, *BaP* и *DahA*. Интересен факт за този пункт е, че общата концентрация на горивните ПАВи е доста висока, въпреки ниските концентрации на ФПЧ_{2.5}, което предполага, че основните източници не са свързани с емитиране на механичен прах или ресуспендиране от околните повърхности, а почти изцяло от кондензиране на ПАВи в частици, което предполага, че отоплението е основния източник на емисии. Концентрацията им (СОМРАН), включващи *Fla*, *Pyr*, *Chr*, *BbF*, *BkF*, *BaA*, *BeP*, *BaP*, *IndP* и *BghiP* е със значимата стойност от $86,65 \pm 1,29\%$ от общата концентрация на ПАВи. Отново се забелязва интересна тенденция относно съдържанието на асоциирани ПАВи във ФПЧ_{2.5}. Въпреки ниските и постоянни концентрации на праховите частици, концентрациите на ПАВи варират в широки граници (фиг. 11).

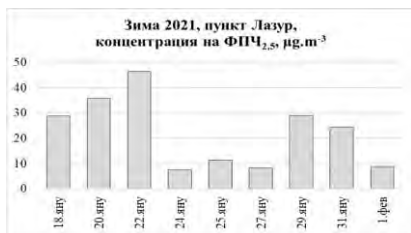
Изследване на взаимовръзките на ФПЧ_{2.5} и асоциирани ПАВи с метеорологичните параметри и други замърсители. И този анализ потвърждава интересната информация за съдържанието на асоциираните ПАВи в праховите частици. Очаквано зависимостта на ПАВи с NO₂ е отрицателна, поради факта, че ПАВи се емитират при нискотемпературни процеси, докато NO₂ са характерни за високотемпературните. Значима и положителна е корелацията на ПАВи със скоростта на вятъра, което показва, че източниците на емисии не са локални и потвърждава, че пункта може да се класифицира като извънградски фон. Силно отрицателна е корелацията с атмосферното налягане, което е характерно и за нискотемпературния период и инверсии. Интересна е също корелацията с температурата и точката на роса, които за 3-ядрените ПАВи са отрицателни, а за тези с по-висока молекулна маса са положителни, т.е. леките остават във въздушна фаза, а по-тежките кондензират в частици. Силно отрицателна е корелацията между газовете замърсители и температурата, поради факта, че при ниски температури те повишават своята плътност. В нито един ден от изследвания период не е регистриран валеж. Температурната разлика през деня и през нощта е 13°C, което е силна предпоставка за температурни инверсии и задържане на атмосферни замърсители над града. Високите скорости на вятъра (до 20,00 km.h⁻¹) са допълнителен фактор, свързан с преноса на замърсители от по-големи разстояние и ресуспендиране на частици от околните повърхности. За тази пробовземна точка е характерно отсъствието на високи сгради, близост до големи открити площи, което не възпрепятства атмосферната

дисперсия. Това е причината отчетените концентрации да са доста по-ниски, отколкото в другите пунктове за мониторинг.

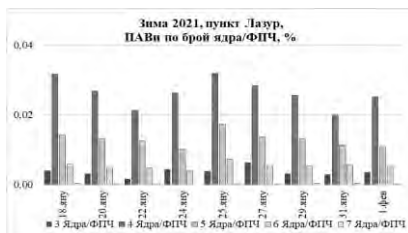
Оценка на риска за човешкото здраве. Нивата на BaP_{eq} са $1,25 \pm 0,74$ $ng\ m^{-3}$. В половината от дните е превишена СГНОЧЗ за BaP , а най-високата стойност за $[BaP]_{eq}$. Наблюдаваните нива на токсичните потенцици се дължи на ниските концентрации на ПАВи, свързани с интензивните дисперсионни процеси и ниските температури на въздуха през изследвания период. ECR осреднен за изследвания период е $1,1 \times 10^{-4}$ (WHO) и $1,4 \times 10^{-6}$ (CalEPA), тези стойности се считат за нисък приоритет.

1.2.4. Пункт Лазур

Пробонабирането в пункт Лазур през зимата на 2021-ва година включва периода 29 януари – 8 февруари, с общо 9 броя проби. Пунктът е разположен на територията на парк в квартал Лазур и е подложен на емисиите от трафика и изгарянето на въглища в близкоразположеното заведение. Концентрациите на ФПЧ_{2.5} са представени на фиг. 12.



Фиг. 12. Средноденоношни концентрации на ФПЧ_{2.5}, µg·m⁻³



Фиг. 13. Разпределение на ПАВи по брой ядра/ФПЧ, %

Най-високата концентрация е на 22 януари – $46,5\ \mu g \cdot m^{-3}$, а най-ниската на 24 януари – $7,6\ \mu g \cdot m^{-3}$, средната е $22,32 \pm 14,03\ \mu g \cdot m^{-3}$. Ниските концентрации са отчетени след почивните дни, а за ФПЧ_{2.5} е характерно задържане на постоянна концентрация за няколко дни. В 5 от 9 проби е превишена СГНОЧЗ за ФПЧ_{2.5} от $20\ \mu g \cdot m^{-3}$.

Концентрации и разпределение на ПАВи в ФПЧ_{2.5}. Средните общи концентрации на ПАВи във ФПЧ_{2.5} за пункт Лазур - зима 2021 са $10,61 \pm 6,19\ ng \cdot m^{-3}$ - около $0,0489 \pm 0,0071\%$ от масата на ФПЧ_{2.5}. Най-високите концентрации са на *Chr*, *Pyr*, *BbF*, *BkF*, *Fla*, *BaP*, *BaA*, *DahA*, *Phe*, *BghiP*, *BeP*, *Per*, *IndP* и *Ant*. Концентрацията на горивните ПАВи е висока - характерно за градските пунктове. Концентрацията на СОМРАН, включващи *Fla*, *Pyr*, *Chr*, *BbF*, *BkF*, *BaA*, *BeP*, *BaP*, *IndP* и *BghiP* е $81,86 \pm 1,67\%$ от концентрацията на ПАВи. Наблюдава се тенденция, в дните с ниски концентрации на ФПЧ_{2.5} да са регистрирани завишени

концентрации на асоциираните в тях ПАВи. Отново най-високо е съдържанието на 4 ядрените ПАВи, което е показателно за източник, показващ изгаряне на биомаса (фиг. 13).

Изследване на взаимовръзките на ФПЧ_{2.5} и асоциирани ПАВи със метеорологичните параметри и други замърсители. Високите стойности на корелационни коефициенти на ПАВи с различен брой ядра с ФПЧ_{2.5} показват, че източниците им са с еднакъв произход, т.е. ФПЧ_{2.5} са по-скоро получени следствие на вторични атмосферни процеси на кондензиране на ПАВи в частици, което се доказва и високата отрицателна корелационна зависимост с температурата за всички ПАВи. Силна отрицателна е корелацията между ПАВи с температурата и точката на роса и относителната влажност на въздуха особено за 3-ядрените ПАВи, обяснява условията на кондензиране на тези съединения следствие на фотолиза и изпарение, както и нарастването на частиците, респективно тяхната концентрация. С нарастване на молекулната маса на ПАВи нараства и корелационната им зависимост със скоростта на вятъра, което показва, че източниците на замърсяване са разположени на сравнително близко разстояние, в рамките на квартала. За изследвания период атмосферните замърсители показват слаба отрицателна корелационна зависимост с температурата, точката на роса, скоростта на вятъра и относителната влажност на въздуха. Отново единствено атмосферното налягане силно корелира с газовите атмосферни замърсители, което е характерно и за нискотемпературния период. Денят с най-интензивен валеж е 27 януари (28,3 mm), което оказва леко положително влияние върху намаляващата концентрацията на ПАВи във следващите дни, въпреки нарастването на концентрацията на ФПЧ_{2.5}, което показва, че праховите емисии се дължат на ресуспендиране на прах от земната повърхност, а не на конкретни източници на емисии. За изследвания период са регистрирани големи температурни разлики през светлата и тъмната част на денонощието, което е силна предпоставка за температурни инверсии и задържане на атмосферни замърсители над града. Високите скорости на вятъра (до 32,40 km.h⁻¹) са допълнителен фактор, свързан с вдигането на частици, отложени по градските повърхности. За тази пробовземна точка е особено характерно свободно пространство между сградите и наличие на парк, което спомага по-доброто атмосферно диспергиране и това е причината в този пункт, концентрациите на асоциираните ПАВи да са по-ниски от тези, в пункт Възраждане.

Оценка на риска за човешкото здраве. Нивата на BaP_{eq} са $2,09 \pm 1,29$ ng m^{-3} . В два от дните не е превишена СГНОЧЗ за BaP (24 януари – първият ден с регистриран, макар и слаб валеж) и 27-ми януари, а най-високата стойност за $[BaP]_{eq}$ е на 22 януари – $4,16$ ng. m^{-3} . ECR осреднен за изследвания период е $1,8 \times 10^{-4}$ (WHO) и $2,3 \times 10^{-6}$ (CalEPA), тези стойности се считат за нисък приоритет.

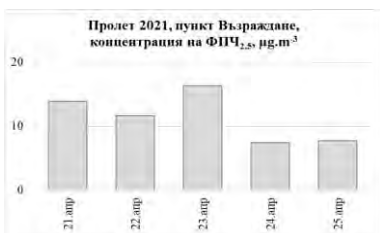
1.3. Пролет 2021

1.3.1. Пункт Университет

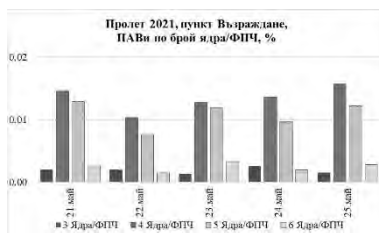
По време на тази пробовземна кампания, по технически причини бяха анализирани само две проби (от 12-ти (сряда) и 14-ти май (петък) 2021 г.), което не налага много задълбочен анализ на получените резултати. Отчетените концентрации на ФПЧ_{2,5} са доста ниски $6,36$ и $10,01$ $\mu g.m^{-3}$ съответно. Средните общи концентрации на ПАВи, открити във фракциите ФПЧ_{2,5} са $0,48 \pm 0,09$ ng. m^{-3} , представляващи около $0,006 \pm 0,0008\%$ от концентрацията на ФПЧ_{2,5}. Регистрираните профили на ПАВи предполагат замърсяване с ПАВи от източник на изгаряне, което е допълнително потвърдено от стойностите на така наречените горивни ПАВи (СОМРАН), включващи *Fla*, *Pyr*, *Chr*, *BbF*, *BkF*, *BaA*, *BeP*, *BaP*, *IndP* и *BghiP* и представляващи средно $72,79 \pm 2,01\%$ от общата концентрация на ПАВи. Нивата на BaP_{eq} $0,07 \pm 0,006$ ng m^{-3} . И в двете проби средните концентрации на BaP_{eq} не надвишават годишната пределно допустима стойност от 1 ng. m^{-3} , зададен за BaP . ECR осреднен за изследвания период е $6,8 \times 10^{-6}$ (WHO) и $8,5 \times 10^{-8}$ (CalEPA), тези стойности се считат за незначителни.

1.3.2. Пункт Възраждане

Пробонабирането в пункт Възраждане през пролетта на 2021-ва година включва периода 21 – 25 април, с общо 5 броя проби, включително почивните дни. Регистрираните концентрации на ФПЧ_{2,5} от пункт Възраждане са представени на фиг. 14. Най-високата концентрация е регистрирана на 23 април – $16,3$ $\mu g.m^{-3}$, а най-ниската на 24-ти април – $7,4$ $\mu g.m^{-3}$. Средната концентрация в този пункт през анализирания период е $11,38 \pm 3,87$ $\mu g.m^{-3}$. Ниските концентрации са отчетени през почивните дни и нито една от пробите не превишена СГНОЧЗ за ФПЧ_{2,5} от 20 $\mu g.m^{-3}$.



Фиг. 14. Средноденонощни концентрации на ФПЧ_{2.5}, µg.m⁻³



Фиг. 15. Разпределение на ПАВи по брой ядра/ФПЧ, %

Концентрации и разпределение на ПАВи в ФПЧ_{2.5}. Средните общи концентрации на ПАВи, открити във фракциите ФПЧ_{2.5} за пункт Възраждане - пролет 2021 са $3,27 \pm 1,26$ ng.m⁻³, представляващи около $0,0287 \pm 0,0044\%$ от масата на ФПЧ_{2.5}. По отношение на отделните ПАВи съединения, най-висока е концентрацията на Асу, следвана от *BaA*, *Fla*, *BbF*, *BkF*, *Chr*, *IndP*, *DahA*, *Ant*, *Ace* и *Pyr*. Характерен факт за този пункт и за този период е, че общата концентрация на горивните ПАВи е висока, което е характерно за края на отоплителния сезон. Концентрацията им (СОМРАН), включващи *Fla*, *Pyr*, *Chr*, *BbF*, *BkF*, *BaA*, *BeP*, *BaP*, *IndP* и *BghiP* е $85,65 \pm 0,64\%$ от общата концентрация на ПАВи. Преобладаващите ПАВи във ФПЧ_{2.5} са с 4 пръстена. Интересна е тенденцията за съдържание на асоциирани ПАВи във ФПЧ_{2.5}. През почивните дни, когато концентрациите на частиците са най-ниски е регистрирано високо съдържание на асоциираните ПАВи. Това може да бъде обяснено със сезонната специфика, свързана с температурните инверсии и задържане на устойчивите замърсители в атмосферата. Отново най-високо е съдържанието на 4 ядрените ПАВи, което е показателно за източник, показващ изгаряне на биомаса (фиг. 15).

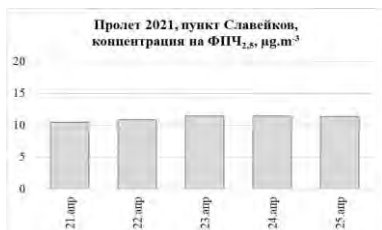
Изследване на взаимовръзките на ФПЧ_{2.5} и асоциирани ПАВи със метеорологичните параметри и други замърсители. Високите стойности на корелационни коефициенти на ПАВи с различен брой ядра с ФПЧ_{2.5} показват, че източниците им са с еднакъв произход, като особено силна е корелацията с ПАВи с по-висока молекулна маса. С нарастване на молекулната маса на ПАВи нараства и отрицателната корелационна зависимост със скоростта на вятъра, което показва, че източниците на замърсяване са разположени на сравнително близко разстояние, в рамките на квартала. Денят с валеж е 22 април (6,8 mm), което оказва положително влияние върху концентрацията на ПАВи през същия ден, но на следващия ден концентрациите се покачват. За изследвания период са регистрирани незначителни температурни

разлики през светлата и тъмната част на денонощието. Високите скорости на вятъра (до 18,20 km.h⁻¹) са фактор, свързан със ресуспендиране на частици, отложени по градските повърхности.

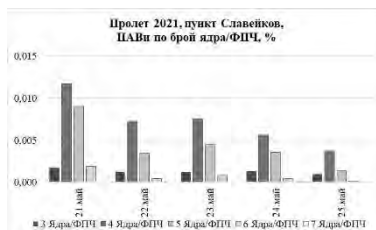
Оценка на риска за човешкото здраве. Нивата на VaP_{eq} са $9,33 \pm 3,61$ ng.m⁻³. Във всички дни е превишена СГНОЧЗ за VaP , а най-високата стойност за $[VaP]_{eq}$ е на 23 април – 13,62 ng.m⁻³. ECR осреднен за изследвания период е $1,1 \times 10^{-3}$ (WHO) и $1,4 \times 10^{-5}$ (CalEPA), тези стойности се считат за висок приоритет.

1.3.3. Пункт Славейков

Пробонабирането в пункт Славейков през пролетта на 2021-ва година включва също периода 21 – 25 април, с общо 5 броя проби, включително почивните дни. Регистрираните концентрации на ФПЧ_{2,5} от пункт Славейков са представени на фиг. 16.



Фиг. 16. Средноденоношни концентрации на ФПЧ_{2,5}, µg.m⁻³



Фиг. 17. Разпределение на ПАВи по брой ядра/ФПЧ, %

Този пункт е транспортно ориентиран и се намира в непосредствена близост до Северна промишлена зона. Регистрираните концентрации са с устойчива тенденция. Средната концентрация в този пункт през анализирания период е $11,13 \pm 0,43$ µg.m⁻³ и нито една от пробите не превишена СГНОЧЗ за ФПЧ_{2,5} от 20 µg.m⁻³.

Концентрации и разпределение на ПАВи в ФПЧ_{2,5}. Средните общи концентрации на ПАВи, във ФПЧ_{2,5} за пункт Славейков - пролет 2021 са $1,50 \pm 0,68$ ng.m⁻³, около $0,0137 \pm 0,0067\%$ от масата на ФПЧ_{2,5}. По отношение на отделните ПАВи съединения, значима е концентрацията на *Ant*, *Pyr*, *Chr*, *VaP* и *VaA*. Интересен факт за този пункт и за този период е, че общата концентрация на горивните ПАВи е ниска, предвид интензивния автомобилен трафик в непосредствена близост. Концентрацията им (СОМРАН), включващи *Fla*, *Pyr*, *Chr*, *BbF*, *BkF*, *VaA*, *VeP*, *VaP*, *IndP* и *VghiP* е $84,81 \pm 3,33\%$ от общата концентрация на ПАВи. Преобладаващите ПАВи във ФПЧ_{2,5} са с 4 пръстена – 0,79 ± 0,29%. Разпределението на ПАВи по брой ароматни ядра, е регистриран следния намаляващ ред: 4-ядра ($0,79 \pm 0,29\%$), 5-ядра ($0,48 \pm 0,29\%$), 3-

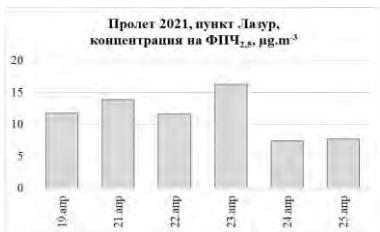
ядра ($0,14 \pm 0,03\%$) и 6-ядра ($0,08 \pm 0,07\%$). Въпреки, че концентрацията на ФПЧ_{2.5} е постоянна през изследвания период, това не важи за концентрациите на асоциираните в тях ПАВи, която е най-висока през първия ден и постепенно намля, което показва намаляне на влиянието на източника емитиращ ПАВи. Отново най-високо е съдържанието на 4 ядрените ПАВи, което е показателно за източник, показващ изгаряне на биомаса (фиг. 17).

Изследване на взаимовръзките на ФПЧ_{2.5} и асоциирани ПАВи със метеорологичните параметри и други замърсители. Високите отрицателни стойности на корелационни коефициенти на ПАВи с различен брой ядра с ФПЧ_{2.5} показват, че източниците им са с различен произход. С нарастване на молекулната маса на ПАВи нараства и отрицателната корелационна зависимост със скоростта на вятъра, което показва, че източниците на замърсяване са разположени на сравнително близко разстояние. Денят с валеж е 22 април (6,8 mm), което води до понижаване на концентрацията на ПАВи през следващите дни, макар и концентрацията на частиците леко да се покачва.

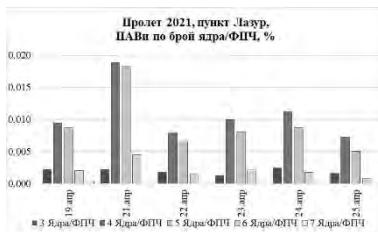
Оценка на риска за човешкото здраве. Нивата на BaP_{eq} са $0,17 \pm 0,13$ $ng.m^{-3}$. В нито един от дните не е превишена СГНОЧЗ за BaP . ECR осреднен за изследвания период е $1,5 \times 10^{-5}$ (WHO) и $1,8 \times 10^{-7}$ (CalEPA), тези стойности се считат за незначителен приоритет.

1.3.4. Пункт Лазур

Пробонабирането в пункт Лазур през пролетта на 2021-ва година включва също периода 19 – 25 април, с общо 6 броя проби, включително почивните дни, с един ден повече от останалите пунктове, но в същия период. Регистрираните концентрации на ФПЧ_{2.5} от пункт Лазур са представени на фиг. 18. В пункт Славейков концентрациите през почивните дни са по-ниски, от тези в работните. Средната концентрация в този пункт през анализирания период е $11,45 \pm 3,47$ $\mu g.m^{-3}$ и нито една от пробите не превишена СГНОЧЗ за ФПЧ_{2.5} от $20 \mu g.m^{-3}$.



Фиг. 18. Средноденонощни концентрации на ФПЧ_{2.5}, $\mu g.m^{-3}$



Фиг. 19. Разпределение на ПАВи по брой ядра/ФПЧ, %

Концентрации и разпределение на ПАВи в ФПЧ_{2.5}. Средните общи концентрации на ПАВи, открити във фракциите ФПЧ_{2.5} за пункт Лазур - пролет 2021 са $2,89 \pm 1,78 \text{ ng.m}^{-3}$, представляващи около $0,0245 \pm 0,0115\%$ от масата на ФПЧ_{2.5}. По отношение на отделните ПАВи съединения, значима е концентрацията на *Ant, BaP, Chr, Pyr, IndP, BghiP, Ace, BaA* и *Crn*. В през този пробовземен период, въпреки ниските концентрации на частиците и асоциираните в тях ПАВи, общата концентрация на горивните ПАВи е висока, предвид интензивния автомобилен трафик в непосредствена близост. Концентрацията им (СОМРАН), включващи *Fla, Pyr, Chr, BbF, BkF, BaA, BeP, BaP, IndP* и *BghiP* е $84,25 \pm 2,72\%$ от общата концентрация на ПАВи. Преобладаващите ПАВи във ФПЧ_{2.5} са с 4 пръстена – $1,28 \pm 0,75\%$. Въпреки, че концентрацията на ФПЧ_{2.5} на 23-ти април е най-висока, в този ден концентрацията на ПАВи е ниска. Най-високо е съдържанието на 4- и 5-ядрените ПАВи, които са съизмерими и това е показателно за източник на изгаряне на биомаса (фиг. 19).

Изследване на взаимовръзките на ФПЧ_{2.5} и асоциирани ПАВи със метеорологичните параметри и други замърсители. Между ПАВи с 4, 5 и 6 ядра и NO₂ е отчетена силна корелационна зависимост, което показва високотемпературни източници на емисии. Денят с валеж е 22 април (6,8 mm), което оказва положително влияние върху концентрацията на ПАВи през същия и през следващите дни.

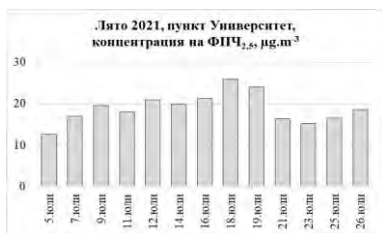
Оценка на риска за човешкото здраве. Нивата на *BaP_{eq}* са $0,54 \pm 0,38 \text{ ng.m}^{-3}$. Единствения ден, в който е превишена СГНОЧЗ за *BaP* е 21 април. ECR осреднен за изследвания период е $4,7 \times 10^{-5}$ (WHO) и $6,0 \times 10^{-7}$ (CalEPA), тези стойности се считат за незначителен приоритет.

1.4. Лято 2021

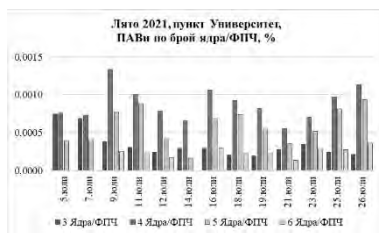
1.4.1. Пункт Университет

Пробонабирането в пункт Университет през лятото на 2021-ва година включва периода 5 – 26 юли, с общо 13 броя проби през дните понеделник, сряда, петък и неделя. Регистрираните концентрации на ФПЧ_{2.5} от пункт Университет са представени на фиг. 20.

Най-високата концентрация е регистрирана на 18 юли – $25,84 \text{ }\mu\text{g.m}^{-3}$, а най-ниската на 5-ти юли – $12,74 \text{ }\mu\text{g.m}^{-3}$. Средната концентрация в този пункт през анализирания период е $19,89 \pm 3,57 \text{ }\mu\text{g.m}^{-3}$. Четири от пробите превишават СГНОЧЗ за ФПЧ_{2.5} от $20 \text{ }\mu\text{g.m}^{-3}$.



Фиг. 20. Средноденоношни концентрации на ФПЧ_{2.5}, µg.m⁻³



Фиг. 21. Разпределение на ПАВи по брой ядра/ФПЧ, %

Концентрации и разпределение на ПАВи в ФПЧ_{2.5}. Средните общи концентрации на ПАВи, открити във фракциите ФПЧ_{2.5} за пункт Университет - лято 2021 са $0,39 \pm 0,12$ ng.m⁻³, представляващи около $0,0020 \pm 0,0004\%$ от масата на ФПЧ_{2.5}. По отношение на отделните ПАВи съединения, те са подредени по намаляща концентрация в следния ред: *Ant, BaP, Chr, Pyr, IndP, Ace, BaA, Crn, Flu* и *BghiP*. Стандартно общата концентрация на горивните ПАВи е над 50%. Концентрацията им (СОМРАН), включващи *Fla, Pyr, Chr, BbF, BkF, BaA, BeP, BaP, IndP* и *BghiP* е $76,68 \pm 5,81\%$ от всички ПАВи. Преобладаващите ПАВи във ФПЧ_{2.5} са с 4 пръстена. Тенденцията в промяната на концентрацията на ФПЧ_{2.5} е идентична с тази на асоциираните в тях ПАВи. Отново най-високо е съдържанието на 4 ядрените ПАВи, което е показателно за източник, показващ изгаряне на биомаса (фиг. 21).

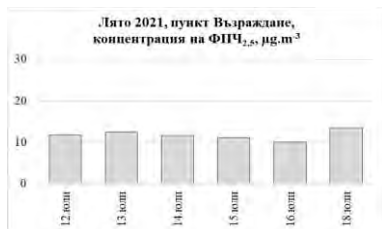
Изследване на взаимовръзките на ФПЧ_{2.5} и асоциирани ПАВи със метеорологичните параметри и други замърсители. Високите стойности на корелационни коефициенти на ПАВи с различен брой ядра с ФПЧ_{2.5} показват, че източниците им са с еднакъв произход, като особено силна е корелацията с ПАВи с по-висока молекулна маса. Дните с валеж са 7-ми (3,2 mm) и 9-ти юли (0,7 mm), което през първия ден оказва положително влияние чрез понижаване на концентрацията на ПАВи, но през втория и заради по-малкото количество валеж не оказва влияние, напротив – концентрацията на ПАВи нараства.

Оценка на риска за човешкото здраве. Нивата на BaP_{eq} са $0,09 \pm 0,03$ ng.m⁻³. В нито един от дните не е превишена СГНОЧЗ за *BaP*. ЕСР осреднен за изследвания период е $7,6 \times 10^{-6}$ (WHO) и $9,6 \times 10^{-8}$ (CalEPA), тези стойности се считат за нисък приоритет.

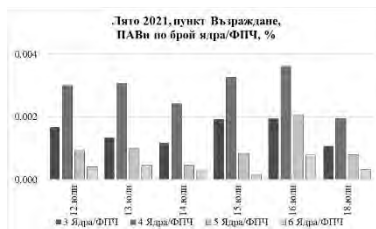
1.4.2. Пункт Възраждане

Пробонабирането в пункт Възраждане през лятото на 2021-ва година включва периода 12 – 18 юли, с общо 7 броя проби през дните понеделник, вторник, сряда, четвъртък, петък и неделя. Регистрираните

концентрации на ФПЧ_{2.5} от пункт Възраждане са представени на фиг. 22. Концентрациите на ФПЧ_{2.5} са сравнително постоянни. Средната концентрация в този пункт през анализирания период е $17,99 \pm 2,96 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Нито една от пробите превишава СГНОЧЗ за ФПЧ_{2.5} от $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.



Фиг. 22. Средноденонощни концентрации на ФПЧ_{2.5}, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$



Фиг. 23. Разпределение на ПАВи по брой ядра/ФПЧ, %

Концентрации и разпределение на ПАВи в ФПЧ_{2.5}. Средните общи концентрации на ПАВи, открити във фракциите ФПЧ_{2.5} за пункт Възраждане - лято 2021 са $0,67 \pm 0,12 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, представляващи около $0,0039 \pm 0,0011\%$ от масата на ФПЧ_{2.5}. По отношение на отделните ПАВи съединения, те са подредени по намаляща концентрация в следния ред: *Chr*, *BaA*, *BaP*, *Pyr*, *Ant*, *Ace*, *IndP*, *Crn*, *BbF*, *BkF*, *BghiP*, *Flu*, *Per*, *BeP*, *Acy* и *DahA*. Стандартно общата концентрация на горивните ПАВи е над 50%. Концентрацията им (СОМРАН), включващи *Fla*, *Pyr*, *Chr*, *BbF*, *BkF*, *BaA*, *BeP*, *BaP*, *IndP* и *BghiP* е $69,46 \pm 1,72\%$. Преобладаващите ПАВи във ФПЧ_{2.5} са с 4 пръстена. За този изследван период прави впечатление, че денят с най-висока концентрация на ФПЧ_{2.5} е денят с най-ниски концентрации на асоциираните в тях ПАВи, което показва, че източниците са различни, т.е. концентрацията на частиците е по-скоро от ресуспендиране от околните повърхности, а не от директни свежи източници на емисии. Отново най-високо е съдържанието на 4 ядрените ПАВи, което е показателно за източник, показващ изгаряне на биомаса (фиг. 23).

Изследване на взаимовръзките на ФПЧ_{2.5} и асоциирани ПАВи със метеорологичните параметри и други замърсители. Стойностите на корелационни коефициенти на ПАВи с различен брой ядра с ФПЧ_{2.5} показват, че източниците им са с различен произход, което е характерно за летния период поради факта, че ПАВи са неустойчиви на слънчева радиация, а сухото време допълнително предполага ресуспендиране на прах от околните повърхности. В нито едни от дните не е регистриран валеж.

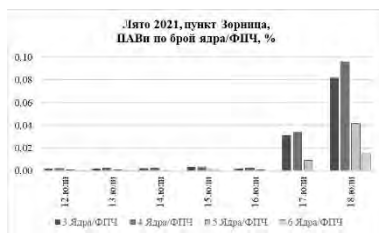
Оценка на риска за човешкото здраве. Нивата на BaP_{eq} са $0,07 \pm 0,03$ $ng.m^{-3}$. В нито един от дните не е превишена СГНОЧЗ за BaP . ECR осреднен за изследвания период е $2,7 \times 10^{-6}$ (WHO) и $7,9 \times 10^{-8}$ (CalEPA), тези стойности се считат за нисък приоритет.

1.4.3. Пункт Зорница

Пробонабирането в пункт Зорница през лятото на 2021-ва година включва периода 12 – 18 юли, с общо 7 броя проби през дните понеделник, вторник, сряда, четвъртък, петък и неделя. Регистрираните концентрации на ФПЧ_{2.5} от пункт Възраждане са представени на фиг. 24.



Фиг. 24. Среднонощни концентрации на ФПЧ_{2.5}, $\mu g.m^{-3}$



Фиг. 25. Разпределение на ПАВи по брой ядра/ФПЧ, %

Концентрациите на ФПЧ_{2.5} са изключително нееднородни, като през почивните дни падат драстично. Средната концентрация в този пункт през анализирания период е $5,28 \pm 3,57$ $\mu g.m^{-3}$. Нито една от пробите превишава СГНОЧЗ за ФПЧ_{2.5} от $20 \mu g.m^{-3}$.

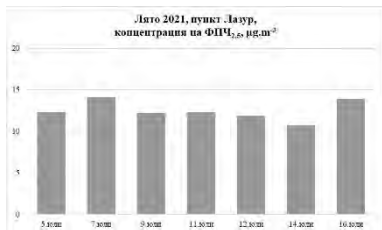
Концентрации и разпределение на ПАВи в ФПЧ_{2.5}. Средните общи концентрации на ПАВи, открити във фракциите ФПЧ_{2.5} за пункт Възраждане - лято 2021 са $0,39 \pm 0,04$ $ng.m^{-3}$, представляващи около $0,0484 \pm 0,0861\%$ от масата на ФПЧ_{2.5}. Отделните ПАВи съединения са подредени по намаляща концентрация в следния ред: *BaA*, *Chr*, *Pyr*, *BaP*, *Ant*, *IndP*, *Crn*, *Ace*, *Per*, *Flu*, *DahA*, *Acy* и *BghiP*. Общата концентрация на горивните ПАВи е над 50%. Концентрацията им (СОМРАН), включващи *Fla*, *Pyr*, *Chr*, *BbF*, *BkF*, *BaA*, *BeP*, *BaP*, *IndP* и *BghiP* е $58,42 \pm 3,28\%$. Преобладаващите ПАВи във ФПЧ_{2.5} са с 4 пръстена. За този изследван период прави впечатление, че почивните дни, през които е отчетена най-ниска концентрация на ФПЧ_{2.5} е денят с драстично високи концентрации на асоциираните в тях ПАВи, което показва, че в тези дни механичните прахови частици изцяло отсъстват и съдържанието е изключително се дължи на кондензируеми частици. Отново най-високо е съдържанието на 4 ядрените ПАВи, което е показателно за източник, показващ изгаряне на биомаса (фиг. 25).

Изследване на взаимовръзките на ФПЧ_{2.5} и асоциирани ПАВи със метеорологичните параметри и други замърсители. Стойностите на корелационни коефициенти на ПАВи с 3- и 4-ядра с ФПЧ_{2.5} показват, че източниците им са с еднакъв произход, а тези с 5- и 6-ядра са в отрицателна зависимост, т.е. в частиците се намират само нискомолекулните ПАВи. В нито едни от дните не е регистриран валеж.

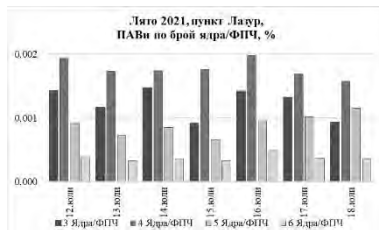
Оценка на риска за човешкото здраве. Нивата на VaP_{eq} са $0,32 \pm 0,02$ $ng.m^{-3}$. В нито един от дните не е превишена СГНОЧЗ за VaP . ЕСР осреднен за изследвания период е $2,6 \times 10^{-6}$ (WHO) и $3,3 \times 10^{-8}$ (CalEPA), тези стойности се считат за изключително нисък приоритет.

1.4.4. Пункт Лазур

Пробонабирането в пункт Лазур през лятото на 2021-ва година също включва периода 12 – 18 юли, с общо 7 броя проби през дните понеделник, вторник, сряда, четвъртък, петък и неделя. Регистрираните концентрации на ФПЧ_{2.5} от пункт Възраждане са представени на фиг. 26. Концентрациите на ФПЧ_{2.5} са изключително еднородни. Средната концентрация в този пункт през анализирания период е $12,49 \pm 1,18$ $\mu g.m^{-3}$. Нито една от пробите превишава СГНОЧЗ за ФПЧ_{2.5} от $20 \mu g.m^{-3}$.



Фиг. 26. Средноденонощни концентрации на ФПЧ_{2.5}, $\mu g.m^{-3}$



Фиг. 27. Разпределение на ПАВи по брой ядра/ФПЧ, %

Концентрации и разпределение на ПАВи в ФПЧ_{2.5}. Средните общи концентрации на ПАВи, открити във фракциите ФПЧ_{2.5} за пункт Лазур - лято 2021 са $0,53 \pm 0,05$ $ng.m^{-3}$, представляващи около $0,0043 \pm 0,0004\%$ от масата на ФПЧ_{2.5}. По отношение на отделните ПАВи съединения, те са подредени по намаляща концентрация в следния ред: *BaA*, *Chr*, *BaP*, *Pyr*, *Ant*, *Ace*, *IndP*, *BbF*, *BkF*, *Crn*, *Flu*, *Per*, *BeP*, *Acy*, *BghiP*, *Fla* и *DahA*. Стандартно общата концентрация на горивните ПАВи е над 50%. Концентрацията им (СОМРАН), включващи *Fla*, *Pyr*, *Chr*, *BbF*, *BkF*, *BaA*, *BeP*, *BaP*, *IndP* и *BghiP* е $64,86 \pm 3,58\%$. Преобладаващите ПАВи във ФПЧ_{2.5} са с 4 пръстена. За този изследван период прави впечатление, че както концентрациите на ФПЧ_{2.5} са доста постоянни, така и концентрации на асоциираните в тях ПАВи също, което показва, че

източните на емисии за двата замърсителя са еднакви. Отново най-високо е съдържанието на 4 ядрените ПАВи, което е показателно за източник, показващ изгаряне на биомаса (фиг. 27).

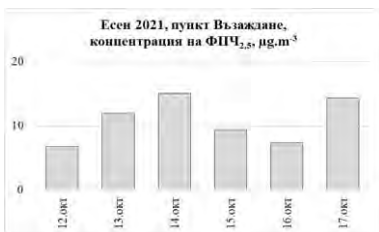
Изследване на взаимовръзките на ФПЧ_{2.5} и асоциирани ПАВи със метеорологичните параметри и други замърсители. Стойностите на корелационни коефициенти единствено на ПАВи с 4-ядра с ФПЧ_{2.5} показват, че източниците им са с еднакъв произход, а тези с 3-ядра са с отрицателна зависимост.

Оценка на риска за човешкото здраве. Нивата на VaP_{eq} са $0,08 \pm 0,01$ $ng.m^{-3}$. В нито един от дните не е превишена СГНОЧЗ за VaP . ЕСР осреднен за изследвания период е $6,7 \times 10^{-6}$ (WHO) и $8,5 \times 10^{-8}$ (CalEPA), тези стойности се считат за изключително нисък приоритет.

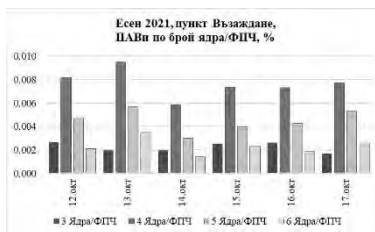
1.5. Есен 2021

1.5.1. Пункт Възраждане

Пробонабирането в пункт Възраждане през есента на 2021-ва година включва периода 12 – 17 октомври, с общо 6 броя проби през дните вторник, сряда, четвъртък, петък, събота и неделя. Регистрираните концентрации на ФПЧ_{2.5} от пункт Възраждане са представени на фиг. 28. Най-високата концентрация е регистрирана на 14 октомври – $15,10 \mu g.m^{-3}$, а най-ниската на 12-ти октомври – $6,80 \mu g.m^{-3}$. Средната концентрация в този пункт през анализирания период е $10,82 \pm 3,51 \mu g.m^{-3}$. Нито една от пробите не превишава СГНОЧЗ за ФПЧ_{2.5} от $20 \mu g.m^{-3}$.



Фиг. 28. Средноденонощни концентрации на ФПЧ_{2.5}, $\mu g.m^{-3}$



Фиг. 29. Разпределение на ПАВи по брой ядра/ФПЧ, %

Концентрации и разпределение на ПАВи в ФПЧ_{2.5}. Средните общи концентрации на ПАВи, открити във фракциите ФПЧ_{2.5} за пункт Възраждане, есен 2021 са $1,79 \pm 0,59$ $ng.m^{-3}$, представляващи около $0,0167 \pm 0,0028\%$ от концентрацията на ФПЧ_{2.5}. По отношение на отделните ПАВи съединения, те са подредени по намаляща концентрация в следния ред: *Chr*, *Pyr*, *Ant*, *VaP*, *VaA*, *Ace*, *IndP*, *Flu*, *BghiP*, *DahA*, *Crn*, *Fla*, *BbF*, *BkF*, *Per*, *Acy*, *BeP* и *Phe*. Отново общата концентрация на горивните ПАВи е преобладаваща, като в конкретния

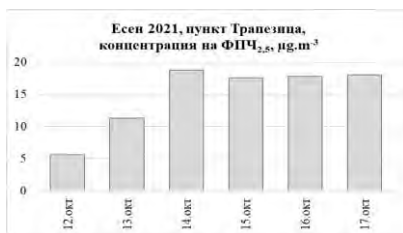
случай е над 70%. Концентрацията им (СОМРАН), включващи *Fla*, *Pyr*, *Chr*, *BbF*, *BkF*, *BaA*, *BeP*, *BaP*, *IndP* и *BghiP* е $75,91 \pm 2,26\%$. Преобладаващите ПАВи във ФПЧ_{2.5} са с 4 пръстена. Тенденцията в промяната на концентрацията на ФПЧ_{2.5} е противоположна на тази на асоциираните в тях ПАВи – в дните с по-ниска концентрация на частици, концентрацията на асоциираните ПАВи е по-висока. Най-високо е съдържанието на 4 ядрените ПАВи, което е показателно за източник, показващ изгаряне на биомаса (фиг. 29).

Изследване на взаимовръзките на ФПЧ_{2.5} и асоциирани ПАВи със метеорологичните параметри и други замърсители. Високите стойности на корелационни коефициенти на ПАВи с различен брой ядра с ФПЧ_{2.5} показват, че източниците им са с еднакъв произход, като особено силна е корелацията с ПАВи с по-ниска молекулна маса. През целия пробовземен период има валежи, като най-интензивни са на 13-ти (64,4 mm), а през останалите дни до 4,4 mm. Въпреки това, концентрацията на ФПЧ_{2.5} на 13-ти е по-висока от тази на 12-ти и на 14-ти продължава да се покачва. При асоциираните ПАВи не е така, на 14-ти тяхната концентрация е по-ниска от предходния ден. Силно отрицателна е корелационната зависимост с температурата и точката на роса, поради факта, че при интензивно слънчево греене ПАВи са нестабилни, което от своя страна показва, че техния източник не е близкоразположен, т.е. дълго време са изложени на слънчева радиация. Този факт се потвърждава и от високите стойности за скоростта на вятъра.

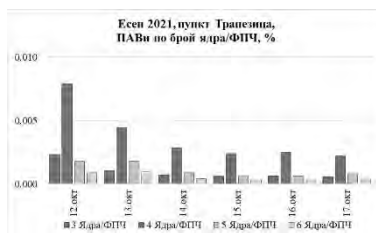
Оценка на риска за човешкото здраве. Нивата на *BaP_{eq}* са $0,34 \pm 0,14$ ng.m⁻³. В нито един от дните не е превишена СГНОЧЗ за *BaP*. ECR осреднен за изследвания период е $2,9 \times 10^{-5}$ (WHO) и $3,7 \times 10^{-7}$ (CalEPA), тези стойности се считат за нисък приоритет.

1.5.2. Пункт Трапезица

Пробонабирането в пункт Трапезица през есента на 2021-ва година включва периода 12 – 17 октомври, с общо 6 броя проби през дните вторник, сряда, четвъртък, петък, събота и неделя. Регистрираните концентрации на ФПЧ_{2.5} от пункт Трапезица са представени на фиг. 30. Най-високата концентрация е регистрирана на 14 октомври – $18,78 \mu\text{g.m}^{-3}$, а най-ниската на 12-ти октомври – $5,61 \mu\text{g.m}^{-3}$. Средната концентрация в този пункт през анализирания период е $14,85 \pm 5,29 \mu\text{g.m}^{-3}$. Нито една от пробите не превишава СГНОЧЗ за ФПЧ_{2.5} от $20 \mu\text{g.m}^{-3}$.



Фиг. 30. Средноденоношни концентрации на ФПЧ_{2.5}, µg.m⁻³



Фиг. 31. Разпределение на ПАВи по брой ядра/ФПЧ, %

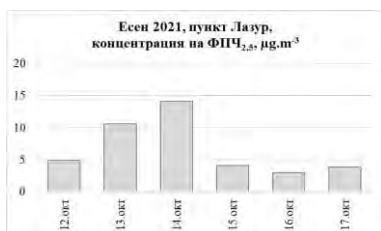
Концентрации и разпределение на ПАВи в ФПЧ_{2.5}. Средните общи концентрации на ПАВи, открити във фракциите ФПЧ_{2.5} за пункт Трапезица, есен 2021 са $0,11 \pm 0,02 \text{ ng.m}^{-3}$, представляващи около $0,0065 \pm 0,0037\%$ от концентрацията на ФПЧ_{2.5}. По отношение на отделните ПАВи съединения, те са подредени по намаляща концентрация в следния ред: *Phe*, *Pyr*, *Fla*, *Phe*, *BbF*, *BkF*, *Chr*, *DahA*, *IndP*, *BaP*, *BghiP*, *BaA*, *Flu*, *Ant*, *Acu* и *BeP*. Отново общата концентрация на горивните ПАВи е преобладаваща, като в конкретния случай е над 70%. Концентрацията им (СОМРАН), включващи *Fla*, *Pyr*, *Chr*, *BbF*, *BkF*, *BaA*, *BeP*, *BaP*, *IndP* и *BghiP* е $78,86 \pm 1,08 \%$. Тенденцията в промяната на концентрацията на ФПЧ_{2.5} е противоположна на тази на асоциираните в тях ПАВи – в дните с по-ниска концентрация на частици, концентрацията на асоциираните ПАВи е най-висока. Най-високо е съдържанието на 4 ядрените ПАВи, което е показателно за източник, показващ изгаряне на биомаса (фиг. 31).

Изследване на взаимовръзките на ФПЧ_{2.5} и асоциирани ПАВи със метеорологичните параметри и други замърсители. Липсва корелационна зависимост между концентрацията на ФПЧ_{2.5} и асоциираните в тях ПАВи, което е показателно за различни източници на емисии. Силно отрицателна е корелацията между 5- и 6-ядрените ПАВи с температурата и точката на роса, предвид, че са фоточувствителни. Значима е корелацията между 3-ядрените ПАВи с относителната влажност на въздуха, което показва, че те кондензират в частиците от газовата фаза.

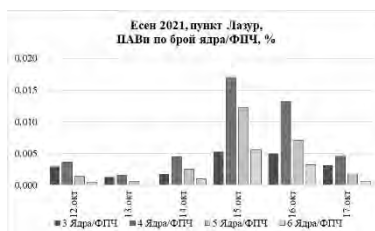
Оценка на риска за човешкото здраве. Нивата на *BaP_{eq}* са $0,11 \pm 0,02 \text{ ng.m}^{-3}$. В нито един от дните не е превишена СГНОЧЗ за *BaP*. ЕСР осреднен за изследвания период е $9,4 \times 10^{-6}$ (WHO) и $1,2 \times 10^{-7}$ (CalEPA), тези стойности се считат за нисък приоритет.

1.5.3. Пункт Лазур

Пробонабирането в пункт Лазур през есента на 2021-ва година включва периода 12 – 17 октомври, с общо 6 броя проби през дните вторник, сряда, четвъртък, петък, събота и неделя. Регистрираните концентрации на ФПЧ_{2,5} от пункт Трапезица са представени на фиг. 32.



Фиг. 32. Средноденонощни концентрации на ФПЧ_{2,5}, µg.m⁻³



Фиг. 33. Разпределение на ПАВи по брой ядра/ФПЧ, %

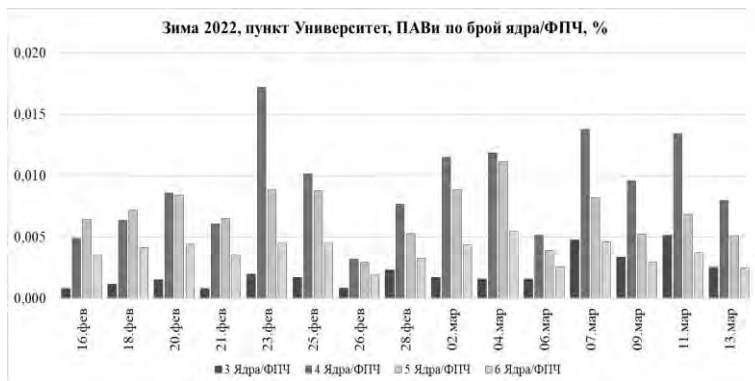
Най-високата концентрация е регистрирана на 14 октомври – 14,10 µg.m⁻³, а най-ниската на 16-ти октомври – 4,51 µg.m⁻³. Средната концентрация в този пункт през анализирания период е 6,77 ± 4,51 µg.m⁻³. Нито една от пробите не превишава СГНОЧЗ за ФПЧ_{2,5} от 20 µg.m⁻³.

Концентрации и разпределение на ПАВи в ФПЧ_{2,5}. Средните общи концентрации на ПАВи, открити във фракциите ФПЧ_{2,5} за пункт Лазур, есен 2021 са 0,86 ± 0,54 ng.m⁻³, представляващи около 0,0170 ± 0,0141% от концентрацията на ФПЧ_{2,5}. По отношение на отделните ПАВи съединения, те са подредени по намаляща концентрация в следния ред: *Pyr, Fla, Phe, BbF, BkF, Chr, DahA, BaP, IndP, Flu, BaA, BghiP, Ant, Per, BeP, Acy* и *Ace*. Общата концентрация на горивните ПАВи е преобладаваща, като в конкретния случай е над 50%. Концентрацията им (СОМРАН), включващи *Fla, Pyr, Chr, BbF, BkF, BaA, BeP, BaP, IndP* и *BghiP* е 66,95±7,35% от общата концентрация на ПАВи. Тенденцията в промяната на концентрацията на ФПЧ_{2,5} е противоположна на тази на асоциираните в тях ПАВи – в дните с по-ниска концентрация на частици, концентрацията на асоциираните ПАВи е най-висока. Най-високо е съдържанието на 4 ядрените ПАВи, което е показателно за източник, показващ изгаряне на биомаса (фиг. 33).

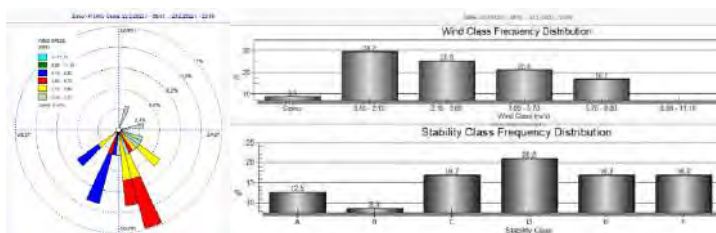
Изследване на взаимовръзките на ФПЧ_{2,5} и асоциирани ПАВи със метеорологичните параметри и други замърсители. Значителна е корелационната зависимост единствено между концентрацията на ФПЧ_{2,5} и 3-ядрените асоциирани в тях ПАВи, което е показателно, че само техните източници са близко до пробовземния пункт. Спрямо другите ПАВи корелацията е слаба. Естествено, отрицателна е

промяната на концентрацията на ФПЧ_{2.5} и на тази на асоциираните в тях ПАВи, поради дългия период и променливите условия. И все пак, на 23-ти февруари, когато са най-високите концентрации на ПАВи, концентрацията на ФПЧ_{2.5} не е висока. Най-високо е съдържанието на 4 ядрените ПАВи, което е показателно за източник, показващ изгаряне на биомаса (фиг. 35).

Представените на фиг. 36 роза на вятъра, скоростни профили и категории на устойчивост на атмосферата, показват, че източника на замърсяване е от посока югоизток за по-ниските скорости на вятъра и югозапад за по-силните ветрове, което предполага близкоразположения интензивен автомобилен трафик от югоизточна посока (при ниска скорост на вятъра – до 5,7 m.s⁻¹) и евентуално Северна промишлена зона и Пристанище Бургас като по-далечни източници на емисии, предвид преобладаващия скоростен интервал 5,7 – 8,8 m.s⁻¹.



Фиг. 35. Разпределение на ПАВи по брой ядра/ФПЧ, %



Фиг. 36. Метеопараметри, 23 февруари 2022 г.

Предвид, че преобладаващия скоростен интервал е 0,5 – 2,1 m.s⁻¹, с висока вероятност източник на ПАВи да е автомобилния трафик по натоварените пътни артерии до Университет „Проф. д-р Асен Златаров“.

В допълнение на този ден е регистриран валеж от 8,8 mm, който възпрепятства дисперсията на замърсителите на големи разстояния.

Изследване на взаимовръзките на ФПЧ_{2.5} и асоциирани ПАВи със метеорологичните параметри и други замърсители. Значителна е корелационната зависимост единствено между концентрацията на ФПЧ_{2.5} и 5- и 6-ядрените асоциирани в тях ПАВи. Отрицателната зависимост с 3-ядрените показва, че макар и ниските температури те остават в газова фаза и вероятно източника им на емисии е различен. Силна и отрицателна е зависимостта със скоростта на вятъра, особено за по-тежкомолекулните ПАВи, което показва, че техните източници са близкоразположени, което не предполага пренос от големи разстояния. Единствения ден с валеж и 28 февруари (23,3 mm), което понижава концентрациите на ФПЧ_{2.5} в този и следващия ден, но концентрациите на ПАВи нарастват в следващите дни, което също потвърждава, че източниците са локални.

Оценка на риска за човешкото здраве. Нивата на VaP_{eq} са $0,83 \pm 0,43$ $ng.m^{-3}$. В пет от дните на изследвания период е превишена СГНОЧЗ за VaP . ECR осреднен за изследвания период е $7,3 \times 10^{-5}$ (WHO) и $9,2 \times 10^{-7}$ (CalEPA), тези стойности се считат за нисък приоритет.

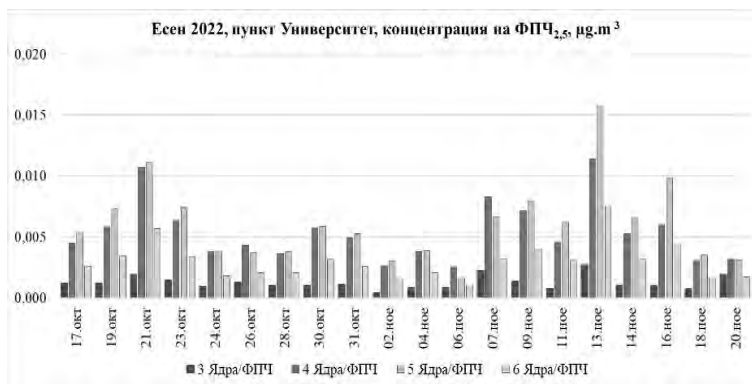
1.7. Есен 2022

През кампания есен 2022 пробонабирането отново бе проведено само в пункт Университет в периода 17 октомври – 20 ноември, с общо 20 броя проби. Регистрираните концентрации на ФПЧ_{2.5} са представени на фиг. 37. Най-високата концентрация е регистрирана на 2-ри ноември (сряда) – 23,27 $\mu g.m^{-3}$ и е единствената, превишаваща СГНОЧЗ за ФПЧ_{2.5} от 20 $\mu g.m^{-3}$. Най-ниската отчетена концентрация е на 20 ноември (неделя) - 3,7 $\mu g.m^{-3}$.



Фиг. 37. Средноденонощни концентрации на ФПЧ_{2.5}, $\mu g.m^{-3}$

Концентрации и разпределение на ПАВи в ФПЧ_{2.5}. Средните общи концентрации на ПАВи, открити във фракциите ФПЧ_{2.5} за пункт Университет, есен 2022 са $1,68 \pm 0,67 \text{ ng.m}^{-3}$, представляващи около $0,0157 \pm 0,0076\%$ от концентрацията на ФПЧ_{2.5}. По отношение на отделните ПАВи съединения, те са подредени по намаляща концентрация в следния ред: *BbF*, *BkF*, *DahA*, *Chr*, *BaP*, *Pyr*, *Fla*, *BghiP*, *BaA*, *BeP*, *Phe*, *IndP*, *Per*, *Flu*, *Ant*, *Acy* и *Ace*. Общата концентрация на горивните ПАВи е преобладаваща, като в конкретния случай е над 70%. Концентрацията им (СОМРАН), включващи *Fla*, *Pyr*, *Chr*, *BbF*, *BkF*, *BaA*, *BeP*, *BaP*, *IndP* и *BghiP* е $77,24 \pm 3,90\%$ от общата средна концентрация на ПАВи. Не може да се определи постоянна тенденция в промяната на концентрацията на ФПЧ_{2.5} и на тази на асоциираните в тях ПАВи, поради дългия период и променливите условия. И все пак, на 23-ти февруари, когато са най-високите концентрации на ПАВи, концентрацията на ФПЧ_{2.5} не е висока. Най-високо е съдържанието на 4 ядрените ПАВи, което е показателно за източник, показващ изгаряне на биомаса (фиг. 38).



Фиг. 38. Разпределение на ПАВи по брой ядра/ФПЧ, %

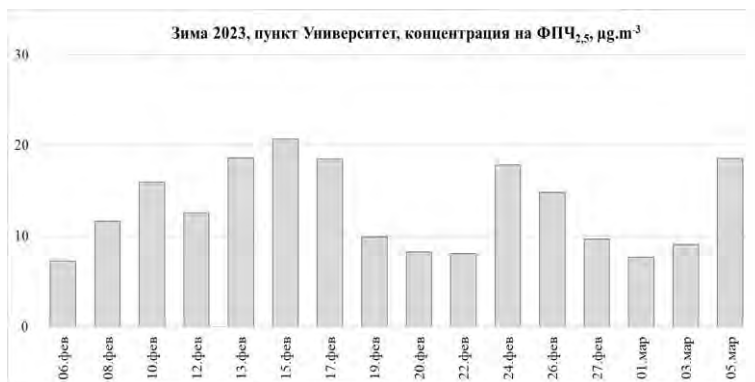
Изследване на взаимовръзките на ФПЧ_{2.5} и асоциирани ПАВи със метеорологичните параметри и други замърсители. Корелационната зависимост между концентрацията на ФПЧ_{2.5} и асоциираните в тях ПАВи е слаба, което показва, че източниците им на емисии са различни. По-тежките ПАВи са в значителна корелация с NO₂, което е показателно, че автотранспорта е силно вероятен източник на емисии. Положителните температура и точка на роса са показателни за силна слънчева радиация, което влияе негативно върху фоточувствителните

ПАВи. Единствения ден с регистриран валеж е 18-ти ноември (1,1 mm), което повлиява положително върху качеството на атмосферния въздух – концентрациите и на ФПЧ_{2,5} и на асоциираните в тях ПАВи намалят в следващия ден с анализ.

Оценка на риска за човешкото здраве. Нивата на VaP_{eq} са $0,43 \pm 0,19$ ng.m⁻³. В пет от дните на изследвания период е превишена СГНОЧЗ за VaP . ECR осреднен за изследвания период е $3,7 \times 10^{-5}$ (WHO) и $4,7 \times 10^{-7}$ (CalEPA), тези стойности се считат за нисък приоритет.

1.8. Зима 2023

През кампания зима 2023 пробонабирането бе проведено отново само в пункт Университет в периода 6 февруари – 5 март, с общо 16 броя проби. Регистрираните концентрации на ФПЧ_{2,5} са представени на фиг. 39. Най-високата концентрация е регистрирана на 15-ти февруари (сряда) – $20,66 \mu\text{g.m}^{-3}$, а най-ниската на 6-ти февруари (понеделник) – $7,21 \mu\text{g.m}^{-3}$. Средната концентрация е $13,04 \pm 4,72 \mu\text{g.m}^{-3}$. Само една от пробите (15-ти февруари) превишава СГНОЧЗ за ФПЧ_{2,5} от $20 \mu\text{g.m}^{-3}$.

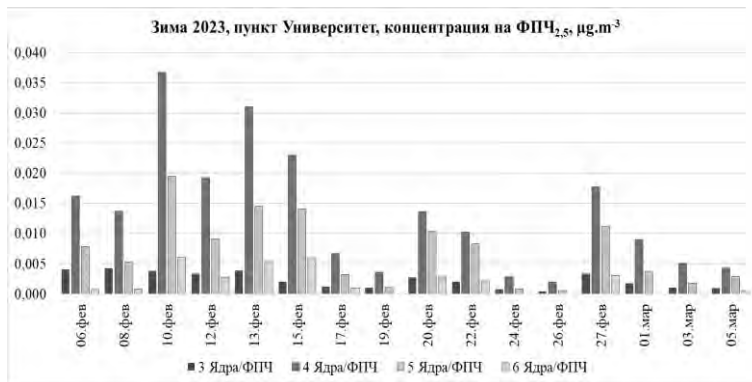


Фиг. 39. Средноденонощни концентрации на ФПЧ_{2,5}, µg.m⁻³

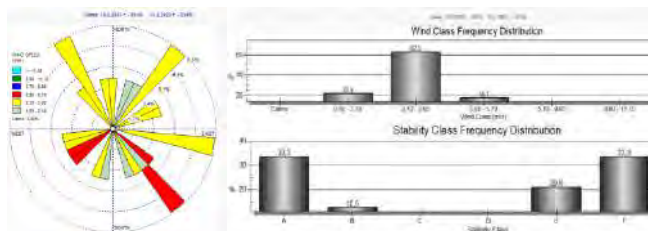
Концентрации и разпределение на ПАВи в ФПЧ_{2,5}. Средните общи концентрации на ПАВи, открити във фракциите ФПЧ_{2,5} за пункт Университет, зима 2023 са $3,39 \pm 3,46$ ng.m⁻³, представляващи около $0,0248 \pm 0,0189\%$ от концентрацията на ФПЧ_{2,5}. По отношение на отделните ПАВи съединения, те са подредени по намаляща концентрация в следния ред: *Chr*, *Fla*, *Pyr*, *BbF*, *BkF*, *VaP*, *VaA*, *Phe*, *DahA*, *BghiP*, *BeP*, *Per*, *Acy*, *Flu*, *Ant*, *Ace* и *IndP*. Общата концентрация на горивните ПАВи е преобладаваща, като в конкретния случай е над 77%. Концентрацията им (СОМРАН), включващи *Fla*, *Pyr*, *Chr*, *BbF*,

BkF, *BaA*, *BeP*, *BaP*, *IndP* и *BghiP* е $82,72 \pm 2,35\%$ от общата средна концентрация на ПАВи. Не може да се определи постоянна тенденция в промяната на концентрацията на ФПЧ_{2,5} и на тази на асоциираните в тях ПАВи, поради дългия период и променливите условия. И все пак, на 10-ти февруари, когато са най-високите концентрации на ПАВи, концентрацията на ФПЧ_{2,5} не е висока. Най-високо е съдържанието на 4 ядрените ПАВи, което е показателно за източник, показващ изгаряне на биомаса (фиг. 40).

Представените на фиг. 41 роза на вятъра, скоростни профили и категории на устойчивост на атмосферата са изключително интересни – непостоянна посока на вятъра, ниска скорост на вятъра, силно неустойчива атмосфера през светлата част на денонощието и силно устойчива през тъмната. Това описание на метеорологичните условия е показателно за локален източник, изключително близко разположен до пробовземния пункт за мониторинг. И все пак, възможен е пренос на емисии от по-големи разстояния от посока югоизток, която се характеризира с по-високи скорости на вятъра. Тази посока съвпада с близкоразположената силно натоварена пътна артерия.



Фиг. 40. Разпределение на ПАВи по брой ядра/ФПЧ, %



Фиг. 41. Метеопараметри, 10 февруари 2023 г.

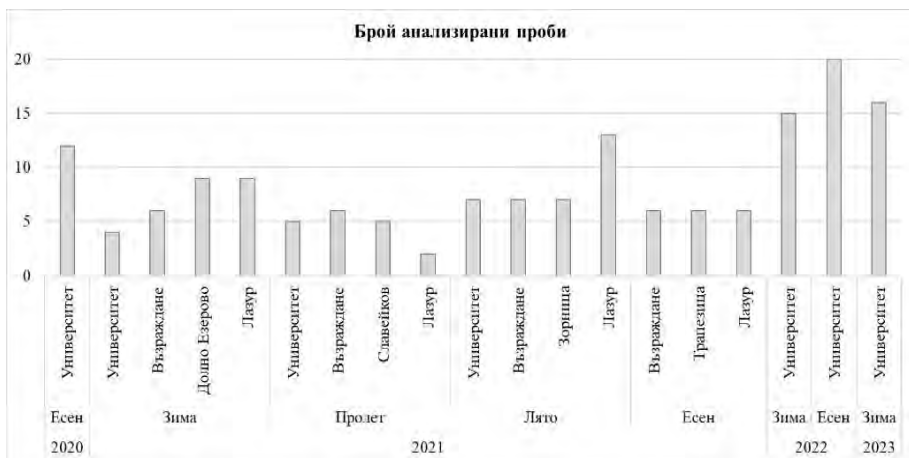
Изследване на взаимовръзките на ФПЧ_{2.5} и асоциирани ПАВи със метеорологичните параметри и други замърсители. Значителна е корелационната зависимост единствено между концентрацията на ФПЧ_{2.5} и 4-, 5- и 6-ядрените асоциирани в тях ПАВи. Отрицателната зависимост с 3-ядрените показва, че макар и при относително ниски температури те остават в газова фаза и вероятно източника им на емисии е различен. Силната отрицателна зависимост с температурата и точката на роса дава информация за чувствителността на ПАВи към слънчевата радиация и понижаване на техните концентрации. Единствения ден с валеж е 1 март (3,4 mm), което понижава концентрациите на ПАВи, но не повлиява, напротив, увеличават се концентрациите на ФПЧ_{2.5} в следващите дни.

Оценка на риска за човешкото здраве. Нивата на VaP_{eq} са $0,69 \pm 0,75$ ng.m⁻³. В три от дните на изследвания период е превишена СГНОЧЗ за VaP . ECR осреднен за изследвания период е $6,0 \times 10^{-5}$ (WHO) и $7,5 \times 10^{-7}$ (CalEPA), тези стойности се считат за нисък приоритет.

1.9. Обобщение на резултатите по пунктове и по сезони.

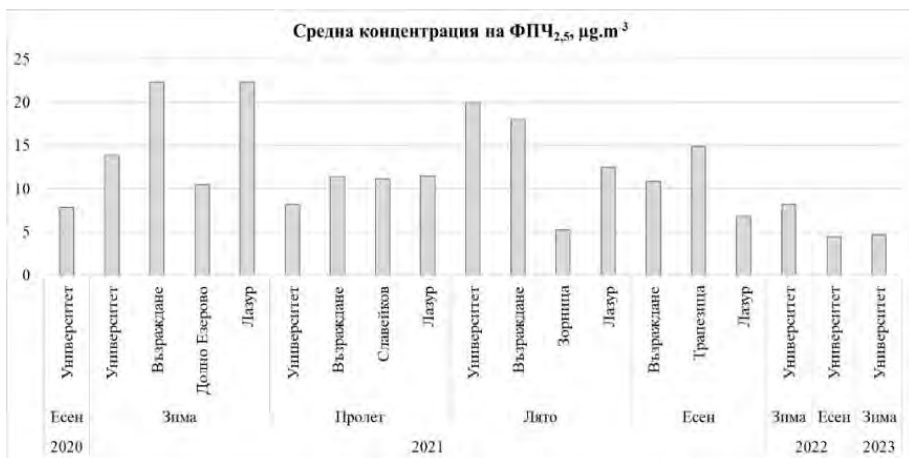
По време на пробовземните кампании, свързани с определяне на масовата концентрация на ФПЧ_{2.5} и асоциираните в тях ПАВи бяха анализирани 161 проби. Тяхното разпределение по години, сезони и пунктове е представено на фиг. 42. По сезони, най-много филтри са анализирани от зимно пробонабиране (58 бр.), поради по-интензивното изпускане на емисии от комунално-битовия сектор, след това от есенните пробовземни кампании (50 бр.), които представляват интерес поради нестабилната атмосфера и големите температурни разлики през светлата и тъмната част на денонощието. През летния сезон са анализирани 34 проби, а през пролетния – 18 бр. Пунктът с най-много анализирани проби е Университет (82 бр.), следван от Лазур (28 бр.), Възраждане (27 бр.), в пункт Зорница – 7 проби, Долно Езерово и Трапезица са с по 6 анализирани проби ФПЧ_{2.5} и на последно място е пункт Славейков с 5 бр. проби.

На следващите фигури са представени изследваните показатели по пунктове, сезони и години за целия пробовземен период.



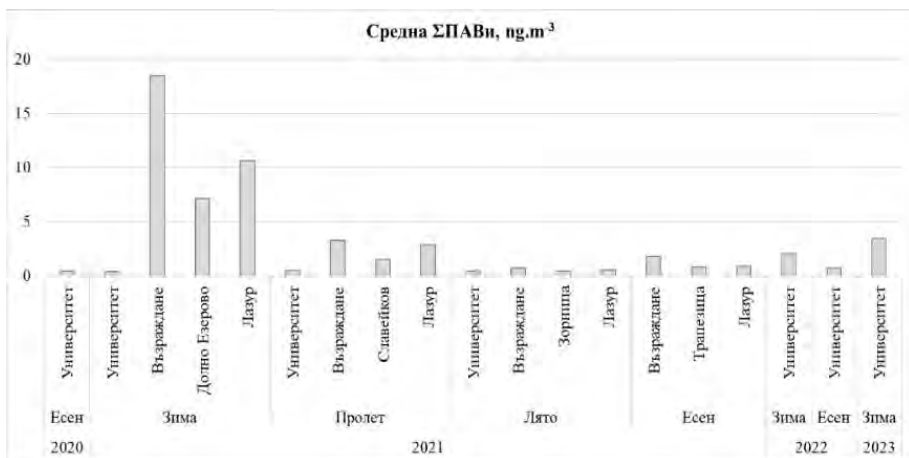
Фиг. 42. Брой анализирани проби ФПЧ_{2.5} за съдържание на ПАВи

На фиг. 43 е представена средната концентрация на ФПЧ_{2.5}, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Най-високите отчетени концентрации са през зимата в пунктовете Възраждане и Лазур, които са типични градски пунктове, повлияни от отоплението на домашни печки, характерни с нискотемпературното си горене, следвани от пункт Университет, който е близкоразположен до голяма пътна артерия, свързваща града с кварталите и магистрала А-4. През лятото най-високи концентрации са регистрирани в пунктовете Университет и Възраждане, като за втория освен интензивния пътен трафик са характерни и „градски каньони“ – тесни улици с високи сгради, по повърхността на които се натрупват и концентрират атмосферните замърсители (всички са с по-висока молекулна маса и плътност, от тази на въздуха). Това не позволяват свободна циркулация на въздуха и дисперсия на замърсителите, както и смесването им със свеж въздух и последващо понижаване на концентрациите. През есента най-високи са концентрациите в пункт Трапезица, който свързва най-големия квартал на града – Меден Рудник с останалата част на града и през него преминава основния поток от пътни превозни средства.



Фиг. 43. Средна концентрация на ФПЧ_{2.5}, µg.m⁻³

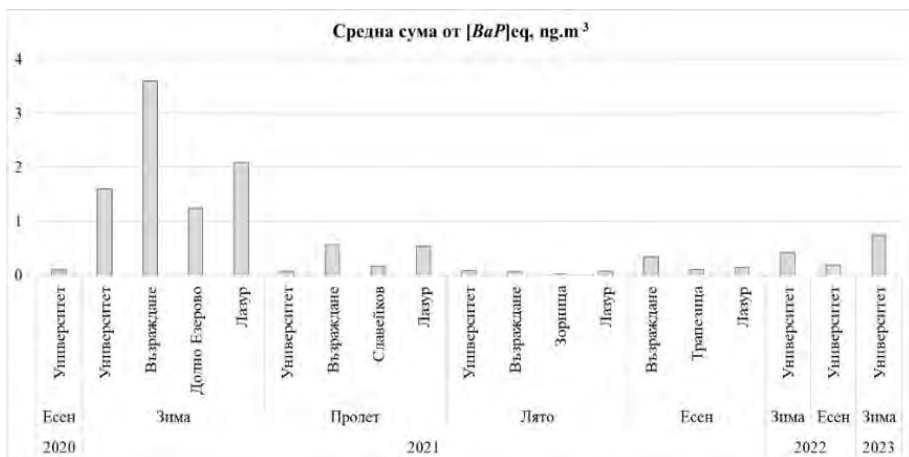
На фиг. 44 е представена средната сума от ПАВи, ng.m⁻³. Най-високите отчетени концентрации са през зимата в пунктовете Възраждане и Лазур, за които вече споменахме, че са повлияни от нискотемпературните отоплителни жилищни печки, докато пункт Долно Езерово е с доста по-ниски стойности, поради по-малкото количество емисии от площния източник и по-добрата възможност за разсейване на замърсителите, свързана с по-ниските сгради и по-голямото разстояние между тях. В пункт Университет са регистрирани повишени концентрации на ПАВи през зимата на 2022-ра и 2023-та година, но те са много по-ниски от тези в пунктове Възраждане и Лазур през зимата на 2021-ва година. През пролетта, отново в пунктове Възраждане и Лазур са отчетени най-високите концентрации на ПАВи. Въпреки, че през лятото в пунктове Университет и Възраждане са отчетени високи концентрации на ФПЧ_{2.5}, концентрациите на ПАВи са ниски и това може да се дължи на факта, че те се намират в газова, а не в частичкова фаза (поради високите температури), освен това силната слънчева радиация влияе негативно на ПАВи, които са фоточувствителни. Друга причина може да се дължи на факта, че частиците не са продукт на горене, а механично разпрашаване и ресуспендиране от околните повърхности, особено характерно за сухия летен сезон, също съпроводен от съдържание на морски соли в крайбрежния аерозол.



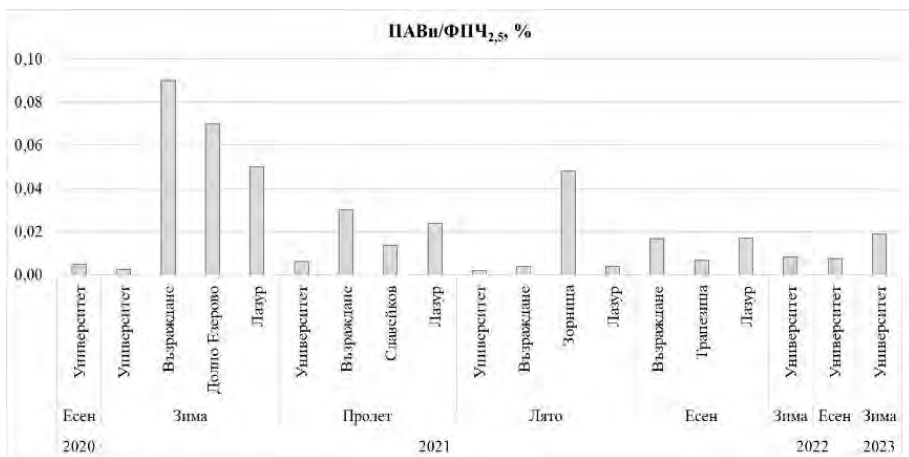
Фиг. 44. Средна концентрация на ΣПАВи, ng.m⁻³

Фиг. 45 представя средната сума от [BaP]eq, ng.m⁻³. През зимата на 2021-ва година, във всички пунктове стойностите превишават годишната пределнодопустима норма от 1 ng.m⁻³, зададена за BaP. Повече от три пъти е превишението, регистрирано в пункт Възраждане, малко повече от два пъти в пункт Лазур, следван от пункт Университет и най-малко е в пункт Долно Езерово. През останалите години, дори и през зимата не са регистрирани превишения в нито един от пунктовете.

На фиг. 46 е представено процентното съдържание на ПАВи във ФПЧ_{2.5}. Отново най-високо е съдържанието през зимата на 2021-ва година в пункт Възраждане, като изненадващо на второ място е пункт Долно Езерово. Причина за това вероятно е по-ниската концентрация на ФПЧ_{2.5} и факта, че в тях преобладават ПАВи, а не механичен прах. Трети по съдържание е пункт Лазур, в който концентрациите на ФПЧ_{2.5} са два пъти по-високи, от тези в Долно Езерово и е нормално количеството ПАВи да е по-ниско. Изненадващо е високото количество в пункт Зорница през лятото на 2021-ва година, като целия пробовземаен период в този пункт се характеризира с високи скорости на вятъра (над 10 m.s⁻¹) във всеки от дните, което води до понижаване на концентрациите на ФПЧ_{2.5} и вероятно асоциираните в тях ПАВи са емитирани от близкоразположени източници и не са прекарвали дълго време във въздуха, за да се повлияят от силната слънчева радиация през летните дни.



Фиг. 45. Средна сума от [BaP]eq, ng.m³



Фиг. 46. Процентно съдържание на ПАВи във ФПЧ_{2,5}, %

ИЗВОДИ

За първи път е извършено детайлно изследване на съдържанието на 17 ПАВи, асоциирани във ФПЧ_{2.5} и ФПЧ₁₀ на територията на Община Бургас. Анализът обхваща седем пункта, в различни сезони в периода 2020-2023 г. Прилагането на комплексен подход, обхващащ детайлното разпределение на 17 ПАВи съединения в комбинация с анализ на корелация с метеорология и други замърсители, индикира основните източници на изследваните замърсители в атмосферните аерозоли, като разкрива сложното взаимодействие между различните фактори, допринасящи за замърсяването.

На базата на получените данни и проведените анализи са формулирани следните основни изводи:

1. Най-високите концентрации на ФПЧ_{2.5} са регистрирани през зимата в пунктовете Възраждане и Лазур – над $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Основната причина е високият интензитет на емисиите, генерирани от комунално-битовия сектор през отоплителния сезон и автотранспорта. През лятото и есента, най-високи стойности са отчетени в пунктовете Университет, Възраждане и Трапезица, които се характеризират с повишено влияние на емисии от автомобилния трафик.

2. Доказано е, че пункт Възраждане е с най-високи отчетени концентрации на ПАВи през всички сезони на 2021-ва година, следван от пункт Лазур. През зимния пробовземен период, в пункт Възраждане, най-високата отчетена е $34 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, средната концентрация - $18,47 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, а най-ниската - $5,48 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, която превишава с над 5 пъти средногодишната целева норма за *Benzo(a)pyrene (BaP)* от $1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$.

3. Резултатите от анализа на ФПЧ_{2.5} са съдържание на 17 ПАВи са обработени по разпределение на брой ядра за всяка от 161-те проби. В почти всички преобладават 4-ядрените ПАВи, което е индикация за изгарянето на биомаса, като вероятен източник на емисии.

4. Изчислен е $[BaP]_{eq}$ за 17-те анализирани ПАВи във всяка от пробите. Средната сума от във всички пунктове, през зимата на 2021 г., надвишава средногодишната целева норма за *BaP*, като най-висока е в

пункт Възраждане – $3,59 \text{ ng.m}^{-3}$, а най-ниска в пункт Долно Езерово – $1,24 \text{ ng.m}^{-3}$.

5. Процентроно съдържание на ПАВи във ФПЧ_{2,5} е най-високо през зимния отоплителен сезон, с изключение на градския фонов пункт Университет, който е разположен далеч от зони, с преобладаващо влияние на комунално-битовия сектор.

6. За първи път, за дните, в които сумата от ПАВи превишава 1 ng.m^{-3} са обработени метеорологични данни, съставена е роза на вятъра, разпределение на скоростните профили и категориите на устойчивост на атмосферата, което показва най-вероятната посока на източниците на емисии и условията, които спомагат за натрупването или разсейването им в градска среда.

7. За първи път е направена оценка на концентрациите на горивните ПАВи във всички проби. Установено е, че те са средно 58,97% във всички анализирани проби, а максимална им стойност е 87,06%.

8. За първи път е изследвана взаимовръзката на концентрацията на ФПЧ_{2,5}, асоциираните в тях ПАВи с различен брой ядра, NO₂, O₃, SO₂ и метеорологични параметри, чрез корелационен анализ за определяне на условията, които спомагат за самопочистващата способност на атмосферата.

9. Доказано е, че за нито една от анализираниите проби, повишеният риск от рак (ЕСР), не се счита за сериозен и с висок приоритет.

НАУЧНИ И НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

1) Научни приноси

➤ *Първото детайлно изследване на концентрациите на ПАВи в различни фракции прахови частици за Община Бургас.* Изследването предоставя уникален анализ на концентрациите и разпределението на 17 ПАВ съединения в атмосферни аерозоли, като включва както ФПЧ_{2,5}, така и по-грубите фракции ФПЧ₁₀. Това е първото по рода си проучване, което обхваща различни квартали на Бургас и предоставя важни данни за пространственото и сезонното разпределение на ПАВи, което не е изследвано досега в региона.

➤ *Разкриване на връзката между ПАВи, метеорологични фактори и други атмосферни замърсители.* Проучването изследва и анализира корелацията между концентрациите на изследваните ФПЧ асоциирани ПАВи, ключови метеорологични параметри и други атмосферни замърсители, и предоставя нови данни за сложните взаимодействия в атмосферата. Тези резултати имат принос към разбирането на механизма на разпределение, трансформация и задържане на ПАВи в различни метеорологични условия и среда.

➤ *Оценка на здравните рискове, свързани с експозицията на ПАВи.* Изследването оценява въздействието на ПАВи върху човешкото здраве, като прилага количествена оценка на риска за здравето. Резултатите показват, че нивата на ПАВи, особено през зимните месеци, могат да представляват значителен риск за здравето, въпреки че изчисленият допълнителен риск от рак (ESR) не се счита за висок приоритет.

2) Научно-приложни приноси

➤ *Подобряване на управлението на качеството на въздуха и регулаторните политики.* Резултатите от изследването предоставят ценна основа за разработване на регулаторни политики, насочени към ограничаване на замърсяването в градски райони с висока концентрация на атмосферни ПАВи и за подобряване на качеството на околната среда и свързания с него здравен статус на населението.

➤ Реализираната методология, включваща съвременни техники за пробонабиране и анализ, е приложима и за други изследвания и програми за екологичен мониторинг. Тя може да бъде използвана за оценка на нивата на замърсяване на въздуха в различни региони и условия, установяване на вероятните източниците на емисии, тяхното влияние върху качеството на въздуха според спецификата на региона, както и за оценка на здравните им въздействия.

Списък на научните публикации по темата на дисертацията

А. Научни публикации

- **Naydenova, S.**, Gonsalvesh, L. (2018). PM_{2.5} – selection of sampling points on the territory of Burgas Municipality, Annual of Assen Zlatarov University, Burgas, Bulgaria, Vol. 47-1, p. 126-130
- **Naydenova, S.**, Veli, A., Mustafa, Z., Hristova, E., Gonsalvesh-Musakova, L. (2020). PM-Associated PAHs during winter in Burgas, Bulgaria, 20th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2020, Vol. 20, p. 457-464. **SJR 10**
- **St. Naydenova**, A. Veli, Z. Mustafa, S. Hudai, E. Hristova & L. Gonsalvesh-Musakova (2022). Atmospheric levels, distribution, sources, correlation with meteorological parameters and other pollutants and health risk of PAHs bound in PM_{2.5} and PM₁₀ in Burgas, Bulgaria – a case study, Journal of Environmental Science and Health, Part A, 57:4, 306-317, DOI: 10.1080/10934529.2022.2060669 **Q3 15**
- **Naydenova, S.**, Veli, A., Mustafa, Z., Dimitrov, A., Gonsalvesh., Seasonal variations in PAHs (BaPeq) content in particulate matter under urban conditions, Journal of Environmental Protection and Ecology 25, No 6, 1775-1784 (2024), ISSN 1311-5065 **Q3 15**

Б. Участия в Международни научни конференции

- Naydenova, S., Veli, A., Mustafa, Z., Hristova, E., Gonsalvesh-Musakova, L. (2021). PM_{2.5} PAHs in large urban agglomerations in Bulgaria, 3rd Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration (EMCEI-2021), 10.06 – 13.06.2021, Sousse, Tunisia
- **S. Naydenova**, A. Veli, Z. Mustafa, E. Hristova³, L. Gonsalvesh (2023). Ambient Air PM_{2.5} and Associated PAHs Assessment at Urban Background Sites in Bulgaria, International Conference on Chemistry and the Environment – ICCE 2023, Venice, Italy - 11.06. – 15.06.2023
- **S. Naydenova**, A. Veli, Z. Mustafa, E. Hristova³, L. Gonsalvesh (2023). PM_{2.5}, black carbon and PAHs distribution in Bulgaria, 49th IUPAC World Chemistry Congress, Hague, Netherlands, 20.08 – 25.08.2023

В. Участия в научни проекти

- Договор НИХ 344, 2015/17 г.: “Изследване на слънчева радиация, концентрации на озон и ФПЧ₁₀ за Община Бургас”, Възложител фонд “НИХТД” към НИС;

- Договор НИХ 407, 2018-2020 г. “Изследване на качеството на атмосферния въздух в Община Бургас по отношение на ФПЧ_{2,5} и съдържание на ПАВ във ФПЧ_{2,5}”, Възложител фонд “НИХТД” към НИС;
- Договор НИХ-408, 2018/2020 на тема: „Оценка на замърсяването на транспортни артерии с пътен нанос в градски условия”. Възложител фонд “НИХТД” към НИС;
- Проект КП-06-ПН-34/4 към ФНИ-2019, „Изследване на въглерод и някои значими въглеводороди в атмосферен аерозол в градска среда“ – Национален Институт по Метеорология и Хидрология и Университет „Проф. д-р асен Златаров“, Бургас.
- Проект НИХ 474, 2022 – 2023 г. – Изследване влиянието на концентрацията на ФПЧ и относителната влажност на въздуха върху заболяванията на горните дихателни пътища в детско-юношеска възраст, Възложител фонд “НИХТД” към НИС.