

Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași

Facultatea de Fizică

Rezumatul tezei de doctorat

***Contribuții la dezvoltarea unor tehnici cu
aplicații în monitorizarea și analiza
compoziției troposferei***

DOCTORAND:

COJOCARU (RUSU) Oana

COORDONATOR ȘTIINȚIFIC

Prof. dr. habil. Leontie Liviu

-IAȘI, 2018-

Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași

Facultatea de Fizică

În atenția:

Vă facem cunoscut că în data de **14 septembrie 2018**, ora **11**, în Sala **L1**, D-na **Oana Cojocar** (căs. **Rusu**) va susține în ședință publică, teza de doctorat intitulată:

Contribuții la dezvoltarea unor tehnici cu aplicații în monitorizarea și analiza compoziției troposferei

în vederea obținerii titlului științific de Doctor în domeniul fundamental Științe Exacte, domeniul Fizică.

Comisia de doctorat are următoarea componență:

Președinte:

Prof. Univ. Dr. Diana Mihaela Mardare

Director al Școlii Doctorale, Facultatea de Fizică

Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași

Conducător științific

Prof. dr. habil. Leontie Liviu

Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, Facultatea de Fizică

Referenți:

Prof. Univ. Dr. Emerit **Viorica Simon**, Universitatea “Babeș Bolyai” Cluj Napoca

Prof. Univ. Dr. **Irina Radinchi**, Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași

Conf. Univ. Dr. **Silviu Gurlui**, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași

Vă invităm să participați la ședința publică de susținere a tezei

Teza poate fi consultată la Biblioteca Facultății de Fizică

CUPRINS

CAPITOLUL 1. ASPECTE TEORETICE PRIVIND MONITORIZAREA AEROSOLULUI ATMOSFERIC.....	1
1.1 Introducere	1
1.2 Aerosolul atmosferic	1
1.3 Importanța utilizării tehnicilor moderne de monitorizare a aerosolilor atmosferici.....	2
1.3.1 <i>Variația concentrațiilor gazelor cu efect de seră raportate în literatura de specialitate.....</i>	<i>2</i>
1.3.2 <i>Schimbările climatice și impactul aerosolilor atmosferici asupra bugetului radiativ</i>	<i>3</i>
CAPITOLUL 2. TEHNICI DE MONITORIZARE ȘI CARACTERIZARE A AEROSOLULUI ATMOSFERIC.....	6
2.1 Tehnici pasive și active de teledeteție	6
2.2.1 <i>Adâncimea optică a aerosolului (AOD) determinată utilizând tehnici de teledeteție.....</i>	<i>6</i>
2.2.2 <i>Sistemul LIDAR</i>	<i>7</i>
2.2.3 <i>Fotometrul Solar – AERONET, punct de monitorizare Iasi – LOASL</i>	<i>7</i>
2.2.4 <i>Teledeteția Raman pentru caracterizarea compușilor atmosferici cu rezolvare spațio - temporală – sistemul DARLIOES</i>	<i>8</i>
2.2.4.1. <i>Descrierea fizico-tehnică a noului sistem DARLIOES</i>	<i>9</i>
CAPITOLUL 3. STUDIUL AEROSOLILOR TROPOSFERICI CU AJUTORUL TEHNICILOR MODERNE DE TELEDETEȚIE ȘI MONITORIZARE A CALITĂȚII AERULUI.....	11
3.1 Observarea capacității atmosferei de autocurățare în condiții de umiditate ridicată. Studiu de caz – Iași – LOASL utilizând sistemul modern DARLIOES	11
3.1.1 <i>Investigații spectroscopice. Rezultate și discuții</i>	<i>11</i>
3.2 Clasificarea speciilor chimice ca răspuns al deplasărilor spectrale de tip Raman	12
3.3 Evaluarea integrată a stării mediului în urma poluării cauzate de traficul auto în municipiul Iași, Romania	15
3.3.1 <i>Rezultate și discuții.....</i>	<i>15</i>
3.3.1.1. <i>Modelarea poluării cu modelul de dispersie gaussian CALINE4.....</i>	<i>18</i>

CAPITOLUL 4. STUDIUL PROCESELOR DE TRANSPORT PE DISTANȚE MARI AL AEROSOLILOR TROPOSFERICI ÎN CAZUL EVENIMENTELOR DE INTRUZIUNE A PRAFULUI SAHARIAN	23
4.1 Rezultate și discuții privind proprietățile optice ale aerosolilor sub influența prafului saharian	24
CAPITOLUL 5. PERSPECTIVE PRIVIND DEZVOLTAREA DE TEHNICI CU APLICAȚII ÎN MONITORIZAREA ȘI ANALIZA COMPUȘILOR TROPOSFERICI	27
5.1 Studiul proprietăților structurale și al sensibilității la umiditate a straturilor subțiri de ferită de cobalt dopată cu pământuri rare depuse prin ablație laser	27
5.1.1 <i>Detalii experimentale</i>	27
5.1.2 <i>Rezultate și discuții.....</i>	28
5.1.2.1 <i>Răspunsul la umiditate</i>	28
5.1.3 <i>Concluzii privind straturile subțiri de ferită de cobalt</i>	30
5.2 Studii privind concentrațiile unor compuși chimici din apă, sol și din depuneri ale particulelor aflate în suspensie	30
5.2.1 <i>Studiu de caz: analiza arealului Ciric, Iași</i>	30
5.2.2 <i>Studii privind evaluarea gradului de poluare a aerului exterior cu perspective de evaluare colorimetrică a unor suprafețe poroase expuse.....</i>	33
CAPITOLUL 6. CONCLUZII ȘI PERSPECTIVE.....	37
BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ.....	39
ACTIVITATE ȘTIINȚIFICĂ.....	44

CAPITOLUL 1.

ASPECTE TEORETICE PRIVIND MONITORIZAREA AEROSOLULUI ATMOSFERIC

1.1 Introducere

Termenul de aerosol se referă la un ansamblu de particule în stare lichidă sau solidă aflate în suspensie într-un mediu gazos un timp suficient de lung pentru a putea fi observate sau măsurate. Ca o parte importantă a atmosferei, troposfera conține cea mai mare parte a vaporilor de apă, aerosolilor, nucleelor de gheață, distribuția spațială de sarcini pozitive sau negative ale particulelor, majoritatea norilor, atât la nivel global cât și local. Aerosolii sunt recunoscuți pentru ca joacă un rol important în schimbările climatice, în particular prin interacțiunea lor cu radiațiile solare și terestre [1]. Aerosolii au un impact semnificativ asupra furtunii convective severe (ex: intensitatea, localizarea sau tipul de ploaie sau grindină), precum și asupra fenomenelor electrice. Fenomenele electrice atmosferice s-au dovedit a fi sensibile la norul convectiv, ceață, ploaie și zăpadă [2]. Comportamentul complex al troposferei include o mulțime de factori: aerosoli chimici, compuși organici și anorganici, condițiile meteorologice, bugetul radiativ, norii și formarea nucleelor de gheață [1].

1.2 Aerosolul atmosferic

Compoziția și complexitatea proceselor care au loc în atmosferă fac din aceasta cel mai studiat sistem, a cărui înțelegere permite estimări ale variabilității și schimbărilor climatice. Aerosolul atmosferic este o componentă importantă a atmosferei Pământului, datorită influenței sale majore asupra bilanțului radiativ. Studiul microfizicii aerosolului este foarte important atât pentru a demonstra rolul aerosolului în procesul de răcire al vremii, cât și pentru a înțelege schimbările climatice [3]. Aerosolul atmosferic, inclusiv norii, joacă un rol important în bugetul radiativ al Pământului. În literatura de specialitate, aerosolii sau particulele de aerosol sunt denumite și particule materiale în suspensie. Cu toate acestea, comunitatea cercetătorilor din domeniul efectelor climatice inclină să utilizeze termenul de particule de aerosol, sau simplu aerosoli, în timp ce comunitatea cercetătorilor din domeniul efectelor asupra sănătății utilizează termenul de particule materiale sau mai simplu PM (PM10, PM2,5 sau PM1) [2,3]. Aerosolii pot fi emiși direct în atmosferă ca particule, caz în care se numesc aerosoli primari. Aerosolii secundari se formează prin conversia anumitor gaze în particule în atmosferă (în funcție de condițiile meteorologice și de sursele complexe de poluare) și au dimensiuni foarte mici ($< 0,1 \mu\text{m}$). Aerosolii sunt importanți atât pentru bugetul radiativ, cât și pentru procesele chimice care se desfășoară în atmosferă. Având dimensiuni de la unități la câteva sute de micrometri, particulele de aerosol sunt vitale pentru regimul atmosferic, deoarece ele susțin și formarea norilor. Particulele de aerosol servesc ca nuclee de condensare pentru picăturile de apă și cristalele de gheață care nu se formează în absența lor. Pe lângă rolul lor în formarea norului, particulele de aerosol împrăștie radiațiile solare la

lungimi de undă din domeniul vizibil și absorb radiațiile IR emise de suprafața planetei și atmosferă [3]. Dimensiunile particulelor materiale din aerul ambiental acoperă un interval de mărimi cuprins între $< 0,1 \mu\text{m}$ și $> 100 \mu\text{m}$ (exemple pot fi găsite sumar în Tabelul 1.2). Cele mai recente astfel de clasificări sunt PM10 și PM2,5, care se referă la particule cu diametrul $< 10 \mu\text{m}$ și $< 2,5 \mu\text{m}$. Aceste praguri de valori au fost alese în funcție de gradul de penetrare a particulelor în sistemul respirator. Pe această bază, particulele sunt grupate în particule total inhalabile, toracice și respirabile. Frația totală de inhalare de praf reprezintă ceea ce este captat prin inhalare. Frația de praf care ajunge pe diferite căi în torace este fracția toracică de praf. Praful fin care ajunge în alveolele pulmonare reprezintă fracția respirabilă de praf.

1.3 Importanța utilizării tehnicilor moderne de monitorizare a aerosolilor atmosferici

Înțelegând cauzele și determinând impactul calității aerului asupra schimbărilor climatice, influențate de activitățile umane (socio-economice—factorul antropic) continuă a fi scopuri prioritare în activitățile de cercetare ale mediului atmosferic terestru. Activitățile umane trebuie să continue numai cu riscuri minime asupra sănătății și mediului. Cu toate acestea, sistemul climatic este cu siguranță încă extrem de greu de descifrat, din cauza influenței complexe și combinate a forțelor naturii și a activităților umane [4,5].

1.3.1 Variația concentrațiilor gazelor cu efect de seră raportate în literatura de specialitate

Concentrațiile atmosferice de dioxid de carbon, metan și oxid de azot au crescut la niveluri fără precedent față de ultimii 800.000 de ani, reprezentând o creștere cu 40% începând cu perioada preindustrială, în special în ceea ce privește emisiile cauzate de combustibili fosili și, în al doilea rând, emisiile nete provenite din utilizarea terenurilor. Oceanul mondial a absorbit aproximativ 30% din dioxidul de carbon antropic, ceea ce a condus la o acidificare sensibilă a acestuia [1,6]. Concentrațiile atmosferice ale gazelor cu efect de seră, dioxidul de carbon (CO_2), metanul (CH_4) și monoxidul de azot (N_2O) au crescut permanent, de la 1750, din cauza activităților umane. În 2011, concentrațiile acestor gaze cu efect de seră au fost de 391 ppm, 1803 ppb și 324 ppb și au depășit nivelurile preindustriale cu aproximativ 40%, 150% și respectiv 20% [7]. Concentrațiile de CO_2 , CH_4 și N_2O au depășit substanțial cele mai mari concentrații înregistrate în ultimii 800.000 de ani [8]. Valorile medii ale concentrațiilor atmosferice înregistrate în secolul trecut sunt în creștere față de ultimii 22.000 de ani [9]. Rapoartele științifice privind emisiile anuale de CO_2 provenite din arderea combustibililor fosili și din producția de ciment indică în medie 8,3 [7,6 până la 9,0]¹ GtC² pe an, în perioada 2002–2011 și 9,5 [8,7–10,3] GtC în 2011, reprezentând 54% peste nivelul atins în 1990 [10]. Din anul 1750 până în

¹ interval de incertitudine

² 1 Gigatonă de Carbon = 1 GtC = 10^{15} grame de carbon (adică 3.667 GtCO₂)

2011, emisiile de CO₂ generate de arderea combustibililor fosili și din producția de ciment au eliberat 375 [345–405] GtC în atmosferă, în timp ce se estimează că despăduririle și alte schimbări produse prin utilizarea terenurilor au eliberat circa 180 [100–260] GtC. Din aceste emisii de CO₂ antropice cumulative, 240 [230–250] GtC s-au acumulat în atmosferă, 155 [125–185] GtC au fost preluate de ocean și 160 [70–250] GtC s-au acumulat în ecosistemele naturale [11,12].

1.3.2 Schimbările climatice și impactul aerosolilor atmosferici asupra bugetului radiativ

În funcție de variația spațio-temporală a compoziției chimice, de tipul surselor sau proceselor activităților umane, de condițiile meteorologice și de poluanții distribuiți în atmosferă (ex: compuși organici și anorganici) emisiile antropice provoacă daune semnificative sănătății umane și mediului, care pot influența în mod dramatic variațiile climatice naturale. Poluanții pot include unii dintre următorii compuși chimici binecunoscuți: dioxid de sulf, ozon, dioxid de carbon, compuși organici volatili (COV), hidrogen sulfurat, pulberi, monoxidul de carbon, contaminanți toxici (mercur, plumb etc.). Contribuțiile lor în dinamica atmosferei la scară temporală climatică sunt pe departe de a fi pe deplin înțelese. Mai mult, noile tehnologii introduse pentru a investiga fenomenele fizico-chimice legate de schimbările climatice ale sistemului terstru devin foarte necesare ca urmare a creșterii numărului de surse de poluare (cu influență majoră în încălzirea sau răcirea globală) și a efectelor negative ale acestora [13,14]. Substanțele și procesele naturale și antropice care modifică bugetul energetic al Pământului sunt considerate a fi “motoare” ale schimbărilor climatice. Forcing³-ul radiativ⁴ cuantifică variația fluxurilor energetice cauzate de micro și macro-sistemele ce formează întreg sistemul climatic și poate fi atât pozitiv, caz ce conduce la încălzirea suprafeței, cât și negativ conducând la răcirea suprafeței. Forcing-ul radiativ este estimat pe baza observațiilor *in-situ* și la distanță a proprietăților gazelor cu efect de seră și a aerosolilor și a calculului utilizând modele numerice. Acesta poate fi raportat pe baza modificărilor concentrației fiecărei substanțe existente în atmosferă [1]. Așa cum este prezentat în ultimul raport IPCC⁵ publicat în anul 2014, ce prezintă observațiile globale din perioada 1750 – 2011, influența aerosolilor asupra forcing-ului radiativ nu este pe deplin elucidată în momentul de față, iar nivelul de cunoaștere asupra efectului climatic este încă redus (figura 1.1). Forcing-ul radiativ (FR) pozitiv duce la o absorbție a energiei de către sistemul climatic. Cea mai mare contribuție este cauzată de creșterea concentrației atmosferice de CO₂ raportat la anul 1750 [15]. FR total antropic pentru anul 2011 față

³ forcing, termen din limba engleză care exprimă constrângerea datorată unui complex de factori care acționează, de regulă, din exteriorul unui system [1,2].

⁴ forcing radiativ, cuvânt din limba engleză care semnifică o măsură a influenței pe care o are un anumit factor în perturbarea echilibrului dintre radiația care intră în sistemul climatic al Terrei și cea care iese în spațiu extraterestru; vezi și definiția generală a forcingului [1,2,27].

⁵ IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change - Grupul interguvernamental de experți în evoluția climei, care este un organism științific însărcinat cu evaluarea riscurilor asupra încălzirii globale datorită efectelor activității umane [1], [<https://www.ipcc.ch/report/ar5/>].

de 1750 este de 2,29 [1,13–3,33] $W \cdot m^{-2}$ și a crescut cu rată mai mare începând cu anii '70 în comparație cu deceniile anterioare. Estimarea FR antropic total pentru 2011 este cu 43% mai mare decât cea raportată pentru anul 2005 [16]. Aceasta se datorează unei creșteri continue a concentrațiilor de gaze cu efect de seră și a estimărilor îmbunătățite ale FR prin luarea în considerare a impactului aerosolilor, indicând astfel un efect de răcire net mai slab. FR pentru emisiile de gaze cu efect de seră (CO_2 , CH_4 , N_2O și Halocarburi) bine determinate pentru 2011 față de 1750 este de 3,00 [2,22–3,78] $W \cdot m^{-2}$ [1]. Numai emisiile de CO_2 au cauzat un FR de 1,68 [1,33 până la 2,03] $W \cdot m^{-2}$. Emisiile de CH_4 au cauzat un FR de 0,97 [0,74–1,20] $W \cdot m^{-2}$. Acesta este mult mai mare decât estimarea de 0,48 [0,38–0,58] $W \cdot m^{-2}$ raportate în IPCC 2007. Această diferență de estimare este determinată de modificarea concentrației ozonului și vaporilor de apă stratosferici, din cauza emisiilor de CH_4 și altor emisii care afectează în mod indirect CH_4 [17,18].

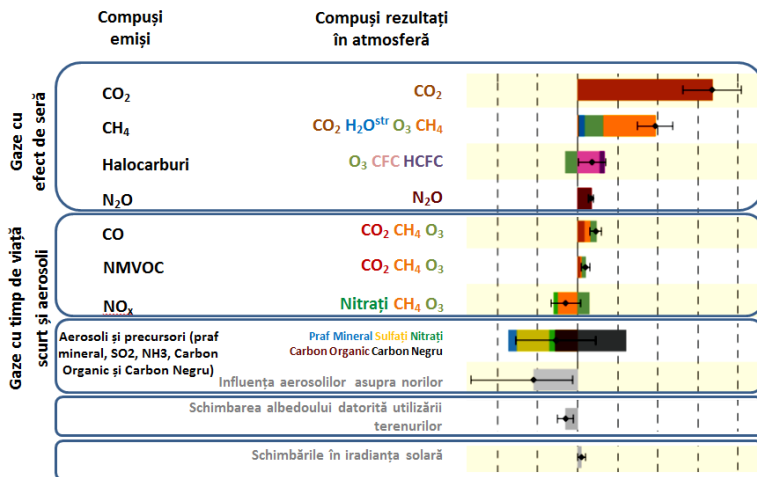


Figura 1.1: Estimările forcing-ului radiativ (FR) pentru anul 2011 comparativ cu anii 1750 și incertitudinile compușilor cu influență asupra schimbărilor climatice [1].

Emisiile de halocarburi stratosferice care diminuează stratul de ozon au cauzat un FR pozitiv de 0,18 [0,01 până la 0,35] $W \cdot m^{-2}$. Această diferență de estimare este determinată de modificarea concentrației ozonului și vaporilor de apă stratosferici, din cauza emisiilor de CH_4 și altor emisii care afectează în mod indirect CH_4 . FR lor pozitiv a depășit FR negativ datorită diminuării stratului de ozon.

Valorile unui FR pozitiv al întregii clase de halocarburi sunt similare cu acelea deja raportate în IPCC 2007, doar cu un FR redus de CFC (compuși fluoroclorurați ai carbonului), dar care crește la mulți dintre substituenții lor [19–21]. Emisiile gazelor cu timp de viață mic contribuie la FR total antropic. Emisiile de monoxid de carbon (CO) au indus o frecvență a valorilor FR pozitive, în timp ce emisiile de oxizi de azot (NO_x) sunt susceptibile de a provoca un FR net negativ [22].

Valoarea forcing-ului radiativ total cauzat de impactul aerosolilor în atmosferă, ce include ajustări ale norilor produse de aerosoli, este de $-0,9$ [$-1,9$ până la $-0,1$] $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ (cu un grad mediu de precizie) și rezultă dintr-un forcing negativ cauzat de majoritatea aerosolilor și dintr-o contribuție pozitivă determinată de absorbția aerosolilor de carbon negru.

Valorile FR prezintă un grad de precizie mai ridicat datorită interacțiunilor aerosolilor cu norii atmosferici ce compensează o parte substanțială a forcing-ului radiativ global, datorat gazelor cu efect de seră în stare de amestec. Aerosolii continuă să contribuie cu cea mai mare incertitudine în estimarea forcing-ului radiativ total [23,24].

Forcing-ul radiativ produs de variațiile iradianței solare este estimat la $0,05$ [$0,00$ – $0,10$] $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$. Observațiile utilizând tehnicile pasive de teledetecție (baze de date realizate prin măsurători cu ajutorul stațiilor spațiale) au arătat modificări ale radiației solare totale din 1978 până în 2011, care indică faptul că ultimul minim solar a fost mai mic în raport cu ultimele două. Aceasta a avut ca rezultat un FR mic, de $-0,04$ [$-0,08$ la $0,00$] $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$, în intervalul 1986 – 2008 [25].

Aceste importante rezultate aduc o motivație în plus privind utilizarea și îmbunătățirea tehnicilor moderne de monitorizare a aerosolilor atmosferici.

Stratul limită planetar (PBL-Planetary Boundary Layers) constituie de asemenea un element cheie în studiul schimbărilor climatice și al aerosolilor atmosferici, acesta reprezentând un parametru sensibil pentru schimbul de energie dintre Pământ și mediul atmosferic.

Prin intermediul unor studii teoretice, în ultimele două decenii au fost obținute progrese importante în cuantificarea PBL. Importanța proceselor turbulente a devenit recunoscută pe scară largă, în timp ce cunoștințele legate de interacțiunile dintre turbulență și procese geofizice rămân încă insuficiente.

Modele de înaltă rezoluție ale PBL și modelele meteorologice operaționale sunt încă pe punctul de a fi dezvoltate. Fluxurile în PBL sunt puternic influențate de variații ale proceselor fizice, în mare parte necunoscute, fiind nevoie de o analiză extinsă [26].

Ținând cont de importanța evaluării fenomenelor în spațiul tridimensional, este necesar ca măsurarea parametrilor de interes (concentrație, structură, proprietăți fizico-chimice) ale compușilor atmosferici să poată fi efectuată tridimensional, conducând la profiluri verticale.

Timpul de rezidență al aerosolilor fiind foarte mic (ore – zile), iar elementele meteorologice prezentând o variație spațio-temporală binecunoscută, un singur punct de măsurare/ monitorizare oferă informații doar pentru o arie foarte restrânsă, locală, și astfel, o rețea de sisteme de monitorizare este benefică atât pentru prognozele meteorologice, pentru determinarea precisă a unor parametri de intrare în modelele de dispersie a poluanților, cât și pentru cercetarea și sondarea atmosferei terestre pe arii extinse.

CAPITOLUL 2.

TEHNICI DE MONITORIZARE ȘI CARACTERIZARE A AEROSOLULUI ATMOSFERIC

Indiferent de tehnicile de monitorizare a atmosferei utilizate, acestea trebuie să fie mereu corelate cu parametrii meteorologici. Proprietățile optice ale aerosolilor pot suferi variații în funcție de parametrii meteorologici ce vor fi descriși în continuare prin monitorizarea acestora.

2.1 Tehnici pasive și active de teledetecție

2.2.1 *Adâncimea optică a aerosolului (AOD) determinată utilizând tehnici de teledetecție*

Mărimea AOD este o măsură a încărcării aerosolilor pe coloana integrată a întregii atmosfere terestre și este un parametru important pentru evaluarea interacțiunilor radiațiilor electromagnetice (radiații solare – tehnici pasive; radiații laser – tehnici active) cu constituenții atmosferici. În raportul IPCC din 2007 au fost descrise metodele de determinare a AOD utilizând platforme satelitare, dar nu au fost furnizate estimări ale AOD datorat modificărilor temporale ale tipului de aerosol troposferic. Informații de mare precizie privind modificările AOD există dinainte de 1995. Sensorii fotometrici de pe sateliți și rețelele fotometrice solare de la nivelul solului, împreună cu metodele matematice de corecție și inversie și intercomparările metodologice, au permis evaluarea tendințelor regionale ale AOD încă din 1995 [27].

AOD poate fi determinat cel mai precis cu ajutorul fotometrelor solare, care măsoară intensitatea directă a Soarelui în absența norilor cu o incertitudine absolută a măsurărilor de $\pm 0,01\%$ [28]. AERONET (AErosol RObotic NETwork) este o rețea globală de fotometre solare, cu o acoperire mai densă asupra Europei și a Americii de Nord. Tendințele temporale ale AOD din AERONET au fost examinate în studii independente [29–31], utilizând diferite metode de selecție a datelor și metode statistice îmbunătățite. Hsu și colab. (2012) au investigat tendințele AOD la 12 site-uri AERONET cu o acoperire de date între 1997 și 2010. Yoon și colab. (2012) au investigat tendințele AOD și dimensiunile de la 14 site-uri AERONET cu o acoperire a datelor care variază între 4 și 12 ani din perioada 1997 – 2009. de Meij și colab. (2012) au investigat tendințele AOD între 2000 și 2009 (utilizând mediile lunare pentru lungimea de undă de 550 nm) de la 62 de site-uri AERONET, localizate în cea mai mare parte în SUA și Europa. Fiecare dintre aceste studii a evidențiat o creștere a AOD față de Asia de Est și reduceri în America de Nord și Europa. Singura rețea de fotometrie din sudul Asiei, ARFINET (Aerosol Forcing Radiative over India NETwork), indică o creștere a AOD de aproximativ 2% pe an în ultimele două decenii [32,33], cu o incertitudine absolută de $\pm 0,02$ la 500 nm [34]. Tendințe pozitive ale AOD se regăsesc în Peninsula Arabică, unde aerosolul este dominat de asemenea de praf mineral. În contrast, tendințele negative ale AOD sunt identificate la mai mult de 80% din site-urile AERONET din Europa și America de Nord [31].

2.2.2 Sistemul LIDAR

Un sistem LIDAR⁶ (scris adeseori și “LIDAR” sau “LADAR”) este un dispozitiv științific care culege date despre o țintă materială, iradiind-o cu un fascicul laser și captând intensitatea radiației reflectate. Cunoscând proprietățile radiației produse sub formă de fascicul laser și observând proprietățile luminii retroîmprăștiată, pot fi deduse proprietățile corpului sau corpurilor materiale analizate. De aceea, LIDAR-ul este un dispozitiv utilizat în studiul interacțiunii radiației electromagnetice cu constituenții atmosferici. LIDAR-ul prezintă numeroase componente, însă principalele sunt laserul, elementul optic, fotomultiplicatorul și componentele electronice asociate. Laserul emite, în regim de impulsuri, un fascicul de lumină monocromatică, care este transmis unui expandor de fascicul. Acesta mărește diametrul fascicului și îi scade divergența. Elementul optic captează lumina retroîmprăștiată, de obicei fiind bazat pe un telescop (Newtonian, Cassegrain, Dobson, etc.), iar fotomultiplicatorul citește și interpretează lumina [2]. Specificațiile sistemului LIDAR din cadrul LOASL⁷, utilizate pentru rezultatele ce vor fi prezentate în această teză, sunt următoarele: un laser care emite un fascicul cu lungimea de undă de 532 nm (lumină verde), a cărui frecvență de repetiție este de 30 Hz; un expandor de fascicul care constă într-un ansamblu de lentile acoperite cu un strat antireflectant, care are un factor de multiplicare de 5×; un telescop Light Bridge Newtonian, cu un diametru de 406 mm, o distanță focală de 1826 mm, echipat cu o diafragmă optică; un Transient Recorder, care funcționează în regim optic, și un fotomultiplicator [35–38]. Laserul emite impulsuri cu o anumită frecvență (30 Hz) și o anumită distribuție spațială (3,75 m), astfel pot fi captate profiluri pe direcția de observare a telescopului (pe verticală), numite profiluri temporale. Semnalul detectat este cumulat pe o anumită perioadă de timp (secunde – minute), iar în urma procesării, se pot extrage informații despre coeficienții de extincție și retroîmprăștiere ai aerului, informații ce ajută la determinarea proprietăților optice ale aerosolilor sondați. Toate acestea se pot face cu ajutorul sistemelor ce detectează lumina retroîmprăștiată la aceeași lungime de undă (împrăștiere elastică), însă dacă sistemul este echipat cu detectori și pentru alte lungimi de undă (împrăștiere Raman), atunci pot fi extrase informații și despre proprietățile microfizice ale aerosolilor sondați.

2.2.3 Fotometrul Solar – AERONET, punct de monitorizare Iasi – LOASL

Fotometrul solar este format dintr-un senzor echipat cu două colimatoare de 25 cm, atașat unui robot – bază de 40 cm înălțime, care pune în mișcare senzorul, în mod sistematic, pe direcția Soarelui, programat de o rutină dedicată. Cutia de control, bateriile și controlerul de transmisie satelitară sunt situate într-o carcasă de plastic rezistentă la apă, iar pe partea frontală a carcasi este montată o celulă fotovoltaică ce încarcă bateriile. Fotometrele solare măsoară drumul optic al aerosolului cu precizia cerută de modelele climatice, dar într-un număr limitat de

⁶ LIDAR – Light Detection and Ranging

⁷ LOASL – Laboratorul de Optică Atmosferică, Spectroscopie și Laseri
<http://spectroscopy.phys.uaic.ro/lidar.html>

locuri și doar dacă sunt făcute să opereze cu o anumită eficiență. Ele măsoară iradianța solară directă și radianța la suprafața Pământului. Datele măsurate sunt supuse unui proces de inversie, pentru a deduce distribuția dimensională a aerosolilor și funcția de fază.

Transferul de date este efectuat periodic, din oră în oră. Informația este transmisă către unul din cei trei sateliți geosincronizați GOES⁸, METEOSAT⁹ sau GMS¹⁰, fiind apoi retransmisă către AERONET. Preprocesarea constă în convertirea datelor într-un format cunoscut de server, acesta generând rapoarte despre funcționalitatea fiecărui instrument. Procesarea constă în aplicarea câtorva algoritmi de inversie a datelor preprocesate, apoi publicate pe site-ul oficial al rețelei AERONET (AERosol RObotic NETwork). Stația de măsurare de la Iași-LOASL are coordonatele: Latitudine: 47,19306° Nord, Longitudine: 27,55556° Est, ele putând fi accesate din link-ul:

https://aeronet.gsfc.nasa.gov/cgi-bin/type_one_station_operate_v2_new?site=Iasi_LOASL&nachal=2&level=2&place_code=10

2.2.4 Teledetecția Raman pentru caracterizarea compușilor atmosferici cu rezolvare spațio - temporală – sistemul DARLIOES

Înțelegerea proceselor fizico-chimice din atmosferă reprezintă o temă de maximă importanță pentru studiul fundamentale de climatologie, având în același timp și un potențial aplicativ important. Așa cum s-a observat din studiile raportate în capitolul 1, multiplicarea surselor poluante antropice și a celor care pătrund în atmosfera terestră reprezintă un semnal important privind necesitatea de dezvoltare a unor tehnologii care să asigure securitatea mediului și sănătatea populației. Toate tehnicile actuale de monitorizare și investigare a fenomenelor terestre și astronomice au la bază metode optice și spectrale laser. Diversitatea sistemelor care pătrund în atmosferă, diferențiate prin compoziția chimică, masă, viteză, sfericitate etc. conduce la utilizarea unor tehnologii din ce în ce mai sofisticate. O problemă indusă de acești factori este legată de asemenea de rezoluția spațială și temporală a sistemelor folosite.

Proiectul “Fast laser imaging, detection and ranging of aerosol emissions in aircraft plumes” finalizat sub acronimul DARLIOES, în cadrul LOASL, a avut ca obiectiv principal dezvoltarea unei noi tehnici în cazul în care, cuplate cu un laser de înaltă rezoluție, instrumentele de spectroscopie de emisie optică la distanță pasive și active să fie folosite pentru a rezolva spațial diferite emisii de aerosoli în pluma de la aeronave. DARLIOES poate monitoriza o gamă largă de compuși chimici și toxici, cinetica lor și proprietățile fizice la o scală temporală de 2 ns și o rezoluție spațială de câțiva zeci de cm.

⁸ GOES – Geostationary Operational Environmental Satellite, <http://www.goes.noaa.gov/>

⁹ METEOSAT – Meteorological Satellites, <https://www.eumetsat.int/website/home/Satellites/CurrentSatellites/Meteosat/index.html>

¹⁰ GMS – Geostationary Meteorological Satellite

Proprietățile fizico-chimice ale compușilor chimici de temperatură joasă, mixturii, particulelor de praf și a probei de plumă, cu aplicații privind schimbările climatice, Pământul și direcțiile astrobiologice pot fi astfel investigate cu succes. DARLIOES propune monitorizarea, diagnosticarea și cuantificarea unor poluanți rezultați din emisiile aviatice, cum ar fi: monoxid de azot (NO) și dioxid de azot (NO₂), oxizi de sulf (SO_x), ozonul, metanul, sulfatii și funinginea, cât și influențele lor asupra schimbărilor climatice, pentru a stabili strategiile de reducere a concentrației acestora și pentru a preveni daune în ecosistemele terestre.

Rezoluția spațială și temporală mare reușește să detecteze o mare varietate de compuși chimici troposferici, emisiile provenite de la aeronave și transformările chimice, care evidențiază o serie de influențe, cum ar fi: a) cea a proprietăților fizico-chimice asupra sistemelor moleculare autoorganizate, induse de temperatură, umiditate, presiune; b) cea a mixturilor rezultate la nivel regional.

Mai mult decât atât, imagini în timp real ale structurilor de plumă din atmosferă pot fi monitorizate în mod continuu, chiar și în modul de spectroscopie, în scopul:

- ✓ detectării și monitorizării gazelor și a particulelor emise de aeronave, atât în troposfera superioară, cât și în cea inferioară;
- ✓ detectării unei game largi de compuși chimici în funcție de distribuția spațială;
- ✓ înregistrării unor spectre de absorbție rapidă a atmosferei libere din intervalul spectral de la UV până la IR;
- ✓ detectării și caracterizării compușilor cancerigeni adsorbiți pe funingine, spori de bacterii și fungi, aerosoli biogeni.

Ca element de noutate, aplicații ale sistemului DARLIOES – LIDAR vor fi prezentate în capitolul următor.

2.2.4.1. Descrierea fizico-tehnică a noului sistem DARLIOES

Din punct de vedere tehnic, acesta este realizat dintr-o sursă laser, un telescop optic și un monocromator de înaltă rezoluție (Acton SP2750i¹¹) cuplat la o camera ICCD (Roper Scientific PIMAX3 - UNIGEN2¹²) pentru detectarea formării și dinamicii coloanei de aerosoli (figura 2.5).

Pentru cercetarea radiațiilor retroîmprăștiate de speciile chimice, ca sursă de emisie se utilizează un fascicul laser cu o lungime de undă variabilă continuu în intervalul 205–700 nm (HR-UV / V-OPO). Acest instrument este capabil să capteze “imagea” zgomotului aerian (timpul de integrare 2 ns) și poate fi utilizat pentru a investiga în timp real mai mulți compuși chimici și comportamentul acestora la un moment dat în atmosfera liberă [39,40].

¹¹ <ftp://ftp.princetoninstruments.com/public/manuals/Acton/SP-2750.pdf>

¹² <ftp://ftp.princetoninstruments.com/public/manuals/Princeton%20Instruments/PI-MAX3%20System%20Manual.pdf>

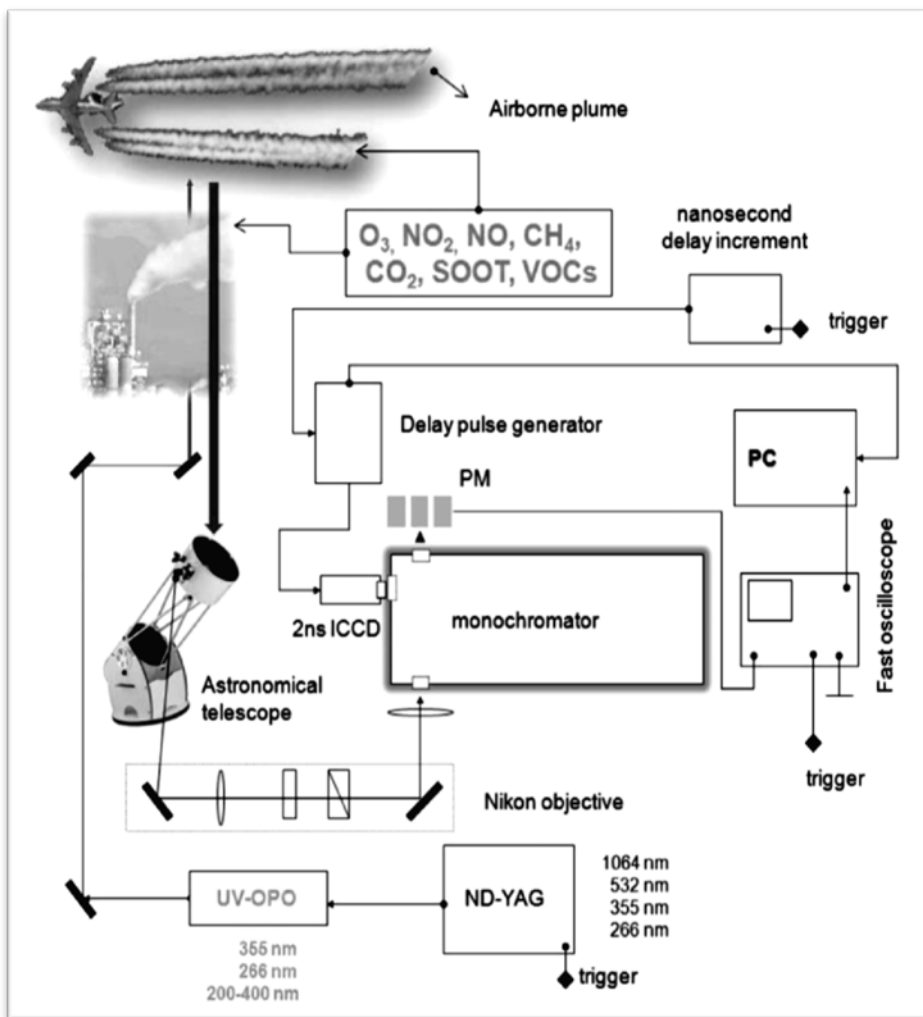


Figura 2.1: DARLIOES: Setup-ul experimental [41]

DARLIOES (figura 2.1), poate observa în timp real imagini ale structurilor intruziunilor în atmosferă, și având la bază și spectroscopia, se poate obține o gamă largă de date în funcție de distribuția compușilor chimici, cum ar fi: profiluri de umiditate și de temperatură, profiluri de apă și dinamica acestora, transformările fizico-chimice [41].

CAPITOLUL 3.

STUDIUL AEROSOLILOR TROPOSFERICI CU AJUTORUL TEHNICILOR MODERNE DE TELEDETECTIE ȘI MONITORIZARE A CALITĂȚII AERULUI

3.1 Observarea capacității atmosferei de autocurățare în condiții de umiditate ridicată. Studiu de caz – Iași – LOASL utilizând sistemul modern DARLIOES

În acest studiu, se observă autocurățirea atmosferei în condiții de umiditate ridicată, prin variația intensității radiației electromagnetice reemise de constituenții atmosferici, atunci când sunt investigate urme de poluanți chimici cu sistemul DARLIOES - LIDAR avansat, descris în subcapitolul 2.2.5 din teză [41,42].

3.1.1 *Investigații spectroscopice. Rezultate și discuții*

Investigația chimică atmosferică utilizând sistemul DARLIOES a fost efectuată pe 27 ianuarie 2017, între orele 18:47 și 20:58, în condiții de umiditate ridicată în atmosferă și prezența unor cantități de zăpadă, rezultatele tipice fiind prezentate în figura 3.1. În funcție de spectrele înregistrate, în figura 3.1 au fost prezentate distribuțiile orare ale compușilor chimici identificați din spectrele obținute prin deplasările Raman specifice fiecărui compus chimic. Compoziția chimică a atmosferei (figura 3.2) se modifică în mod constant datorită interacțiunii chimice dintre diferiți compuși, ozonul având rolul cel mai important. Umiditatea atmosferică este, de asemenea, un factor important de influență prin reacțiile generate cu diferite oxizi în stare gazoasă și prin efectul mecanismelor de îndepărtare umedă. Variația surselor și acumularea gazelor („băltirea”) din atmosferă, precum și alte condiții legate de mișcarea curenților de aer, au un impact important asupra chimiei atmosferei. Scopul măsurătorilor prezentate a fost de a observa evoluția urmelor de gaz și a particulelor din atmosferă în timpul nopții, când nu au loc procese fotocatalitice. Concentrația lor a fost înregistrată ca intensități ale benzilor spectrale. Alt parametru care trebuie luat în considerare este apa prezentă în atmosferă în timpul măsurătorilor, concretizată în ceață și fulgii de zăpadă. Regiunile spectrale din figura 3.1 reprezintă diferite specii chimice detectate la momente diferite de timp. Deoarece măsurătorile pot fi făcute numai pentru o anumită gamă de lungimi de undă, pentru un anumit moment, speciile cu răspuns Raman în banda observată a lungimii de undă la momentul respectiv sunt prezentate ca exemplu. De asemenea, atunci când un compus chimic are o concentrație mult mai mare față de celelalte componente ale atmosferei care emit în același interval, sunt înregistrate numai moleculele care prezintă o secțiune eficace mai mare [43].

Îndepărtarea umedă este importantă pentru eliminarea gazelor cumulate ce pot bălți într-un anumit areal, precum și a particulelor din atmosferă, pe baza proprietăților de solubilitate și absorbție a compușilor chimici în interacțiunea lor cu

apa. Agenții tensioactivi sunt substanțe care reduc tensiunea la suprafața apei, facilitând adsorbția și absorbția particulelor și gazelor.

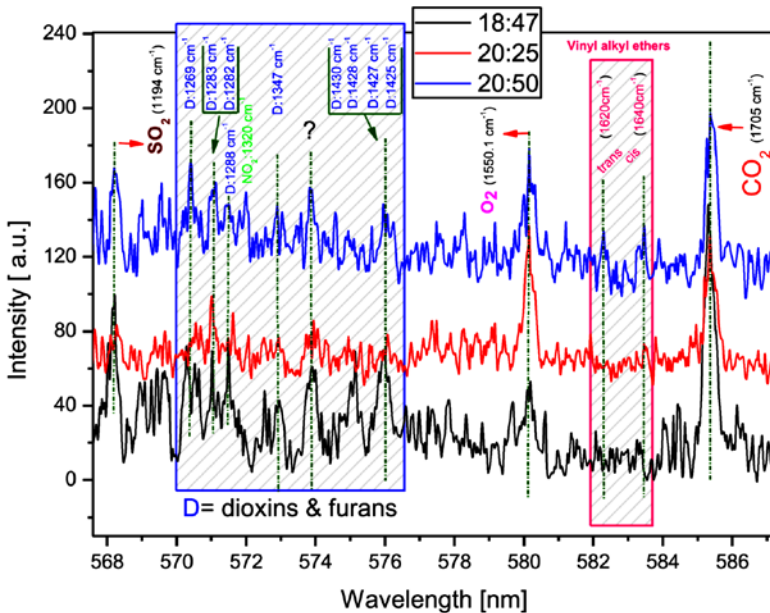


Figura 3.1: Exemplu de spectre Raman obținute cu sistemul DARLIOES [41].

3.2 Clasificarea speciilor chimice ca răspuns al deplasărilor spectrale de tip Raman

Acidul sulfuric ($R - SO_3^- H^+$) detectat în timpul măsurătorilor și derivații săi, de exemplu sulfonatul de sodiu ($R - SO_3^- Na^+$) reprezintă un astfel de surfactant și vor forma emulsii stabile de apă și grăsimi sau alte substanțe chimice care nu sunt solubile în apă [44–46]. Solubilitatea în apă depinde de capacitatea elementelor relativ electronegative (F, O, N) sau a grupărilor de a forma legături de hidrogen cu molecula de apă [44,47–49].

Legarea hidrogenului facilitează absorbția gazelor în lichid (picături de apă) și adsorbția la suprafața fulgilor de zăpadă [50]. Sursele fiecărui compus trebuie analizate pe baza interacțiunii cu alți compuși detectați în atmosferă și interacțiunii cu picăturile de apă. Condițiile atmosferice trebuie luate de asemenea în considerare: pe timp de noapte, anotimpul rece (iarna), precipitații mixte (ceață densă și fulgi de zăpadă), fiecare măsurare acoperind o înălțime de la sol până la 500 m altitudine. Diminuarea intensității CO_2 în benzile spectrale observate este justificată de reacția chimică cu apa din atmosferă.

Acidul carbonic este un acid slab și nu este transformat în totalitate în CO și rămâne în continuare parte din acesta ca molecule de CO₂ detectate în aer. H₂CO₃ se dizolvă în apă și cade pe suprafață odată cu picăturile și fulgii de zăpadă. Un nou CO₂ se va forma din diferite surse, cum ar fi fumul, respirația etc., iar creșterea aferentă a concentrației de CO₂ este detectată. Monoxidul de carbon, CO, face parte dintr-un ciclu de reacții chimice care au loc în prezența luminii și implică compușii hidroxilici liberi, oxizii de azot și aldehide. Reacțiile chimice din acest ciclu explică variația concentrației diferiților oxizi detectați. În plus, umiditatea acumulată în aer va acționa asupra CO₂, care va fi transformat în acid și depozitat pe sol. Trioxidul de sulf (SO₃) se transformă în acid sulfuric în conformitate cu ecuația:



cu o entalpie $\Delta H_f = 200$ kJ/mol care indică o reacție spontană. Picăturile de apă și fulgii de zăpadă vor transporta acidul sulfuric dizolvat datorită legăturii sale ionice și vor fi depozitate pe suprafața Pământului, în procesul de îndepărtare umedă.

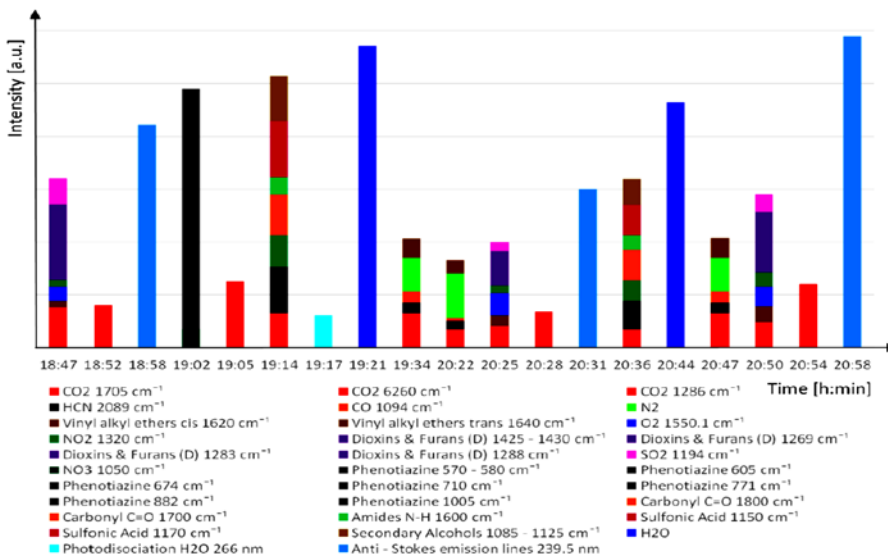


Figura 3.2: Distribuția orară a compușilor chimici identificați în noaptea de 7 Ianuarie 2017 pentru altitudini de până la 500 m.

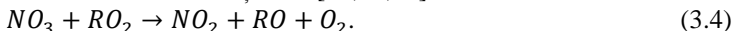


Compușii identificați din figura 3.2, indică prezența oxizilor de azot ca NO₃ (1050 cm⁻¹) și NO₂ (1320 cm⁻¹), specific pentru timpul de noapte al măsurătorilor atunci când fotodisociația nu mai este posibilă și numai cei doi oxizi sunt prezenți, de

obicei, în atmosferă. Acești compuși sunt grupați în literatură ca o singură familie chimică, numită oxigen nocturn și definită prin reacția [51,52]:



Prezența compușilor de NO_3 ar putea explica creșterea de NO_2 prin reacția dintre trioxidul de azot cu radicalii peroxizi, când se formează NO_2 . Reacția care descrie procesul chimic este dată de ecuația 3.4 [45,51,52]:

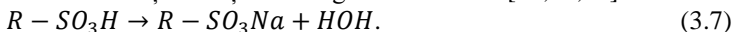


O altă sursă de formare a NO_2 în atmosferă provine din arderea combustibilului, cauzată de traficul intens din timpul măsurătorilor. Consumul de NO_2 este determinat de formarea N_2O_5 , prin asocierea unei molecule de NO_2 cu o moleculă de NO_3 , care va reacționa cu apa din atmosferă (datorită condițiilor de umiditate menționate). Astfel se va forma acidul azotic, HNO_3 , conducând la reducerea concentrației NO_2 , respectiv a intensității benzii spectrale specifice [51–53]:



Picăturile de apă vor dizolva acidul azotic, datorită legăturii sale ionice $H^+NO_3^-$. Creșterea concentrației dioxidului de azot este considerată ca fiind sursă a arderilor de combustibil, iar nivelul de regenerare redus indică o scădere a traficului după orele 20:30 h [52]. Compusul HCN regăsit în spectre poate reacționa cu compușii de Cl și OH și având în vedere timpul de rezidență, de aproximativ 2 ani, în atmosferă, rezultă o probabilitate redusă a acestor reacții în timpul măsurătorilor în condițiile nocturne. Este mai probabil ca acumularea principală de HCN în condiții nocturne și de umiditate să fie prin îndepărtare umedă [53–55].

Acidul sulfonic poate fi un rezultat al reacției dintre alchil benzeni și trioxidul de sulf. Deși condițiile de temperatură și compoziția atmosferei nu indică o astfel de reacție, este mai probabilă prezența unei surse antropice legate de activitățile urbane și industriale. Acidul sulfonic va forma sărurile, sulfonații, cu metale din particule de hidroxid de sodiu din atmosferă și va acționa ca agent tensioactiv [45,46,56]:



Transformarea alcoolilor detectați în eteri ar putea explica variația înregistrată ca o atenuare a benzilor spectrale ale alcoolilor secundari și o creștere a intensității pentru cei doi izomeri cis și trans ai eterilor vinilici alchil. Ca surse probabile ar fi diferite spray-uri de uz casnic sau industrial, dintre care spray-urile de vopsire sunt utilizate frecvent în ultima perioadă. Amidele detectate prin grupul N-H sunt specifice lanțului principal de proteine, dar și pentru medicamente precum paracetamolul, penicilina și altele. Apariția lor în atmosferă indică, printre alte surse posibile, deșeurile din industria medicamentelor și alte activități medicale. Grupul N-H din amide prezintă o ușoară scădere a intensității spectrelor, indicând o dispersie parțială și datorită condițiilor atmosferice de umiditate și zăpadă, cel mai probabil procesul a fost de îndepărtare umedă. Chiar dacă sunt mai puțin solubile în apă, amidele au capacitatea de a lega hidrogenul cu moleculele de apă și vor fi absorbite și îndepărtate prin picăturile de ceață și fulgii de zăpadă ce cad pe Pământ.

Condițiile atmosferice cum ar fi ceața și zăpada și scăderea în timp a concentrației de $C=0$, indică posibilitatea ca substanțele cu gruparea carbonil ($C=O$) fie amide și să fie îndepărtate datorită capacității lor de a forma legături de H cu apa. Sursa în atmosferă a dioxinelor, furanilor și dioxinelor și a compușilor furanici, cunoscuți sub denumirea de PCDD (polychlorinated dibenzodioxins) și PCDF (polychlorinated dibenzofurans) este multiplă: sinteza diferiților compuși ca produși secundari, înălbirea clorului de celuloză și hârtie, combustia necontrolată, arderea deschisă a deșeurilor, incendile accidentale, incinerarea de deșeuri, coloranții organici și celulele fotovoltaice (furanii), topirea și rafinarea metalelor.

Deși dioxinele și furanii nu sunt solubili în apă, există un compus organic ușor solubil, în fază gazoasă [57,58]. Fenotiazina (PTZ) este conținută în medicamentele antihelmintice și antihistaminice, albastru de metilen și alți coloranți organici [59–61], care sunt surse posibile provenite din industria medicamentelor și din activitățile de vopsire.

3.3 Evaluarea integrată a stării mediului în urma poluării cauzate de traficul auto în municipiul Iași, România

În ciuda declinului industrial, poluarea aerului continuă să fie o problemă majoră în orașele din România. Ca și în multe alte zone urbane, în aglomerarea Iași traficul constituie una dintre principalele surse de poluare a aerului, care are un impact puternic asupra mediului, de asemenea expunând sănătatea populației la un risc ridicat.

Studiul de față se axează pe o scară mică care examinează variabilitatea spațială și temporală a poluării aerului într-o intersecție foarte importantă și frecvent circulată, Podu de Piatră. Utilizând diverse date de la stațiile de monitorizare a poluării atmosferice și date meteorologice locale, atât măsurători, cât și observații pe teren, studiul evaluează relația dintre intensitatea traficului, prezența poluanților și expunerea populației vulnerabile într-o zonă care reprezintă un centru important de poluare a aerului în Iași. Obiectivul este de a aplica un model de evaluare a expunerii spațiale care să combine modele de proximitate și dispersie, pentru a estima impactul global al transportului asupra poluării aerului. GIS (Geographic Information System) permite integrarea datelor spațiale, gestionarea acestora, și analiza lor.

Rezultatele majore ale acestui studiu se referă la faptul că circulația aerului contribuie la creșterea concentrației poluantului pe diferite părți ale străzilor. Stațiile de monitorizare au dificultăți în estimarea cu precizie a variației vitezei vântului. Cea mai mică estimare a emisiilor de NO_x a fost obținută în lungul străzii la data de 19 aprilie 2016, la ora 6 dimineața, când vântul era perpendicular la axa stradală, în timp ce cea mai mare a fost înregistrată pe 20 aprilie 2016 la ora 8 dimineața, când vântul era paralel cu axa stradală.

3.3.1 Rezultate și discuții

Datele oficiale obținute de la stația de monitorizare automată a traficului în zona Podu de Piatră au indicat cele mai mari valori înregistrate pentru PM_{10} , NO_x , NO_2 , C_6H_6 comparativ cu alte stații de trafic din regiune (SV3, IS6) sau cu celelalte

stații din municipiul Iași (www.calitateaer.ro, 2014-2015). În cazul CO, captarea datelor a fost insuficientă în perioada de studiu, astfel încât măsurătorile au fost excluse.

În ultimii nouă ani, stația IS-1 (localizată la 47 ° 09'26,0028 "N; 27 ° 34'36,0300" E) a avut, de asemenea, cel mai mare număr de valori depășite pentru PM10 (mai mare decât toate celelalte stații din Iași împreună), în special înainte de 2010, dar și în 2012 și 2015 a existat, de asemenea, un număr mai mare de depășiri permise pe an (conform Directivei 2008/50/CE implementate în România prin Legea 104/2011). Acesta este motivul pentru care a fost elaborat și implementat un program extins de management al calității aerului în municipiul Iași [62].

Cele mai importante surse de poluare a aerului din zonă, care sunt responsabile pentru depășirea valorilor limită de trafic, sunt în special vehiculele grele care traversează zona și se opresc în vecinătate, activitățile de construcție (în special 2012–2014), inclusiv modernizarea conductelor de apă potabilă și a canalizării sau înlocuirea cablurilor electrice, starea proastă a rețelei de drumuri (în special străzile secundare), utilizarea materialelor antiderapante combinate cu servicii sanitare precare în oraș, activitățile de ardere a deșeurilor, prezența căilor ferate în vecinătate și activitățile legate de serviciile de autoturisme (inclusiv trei stații de benzină) din zonă și surse naturale (cum ar fi solul erodat prin vânt, episoadele de praf saharian) (EPAI, 2016). Există, de asemenea, o mică influență exercitată de sistemele individuale de încălzire din zonele rezidențiale din apropiere [63]. Valorile mai mari înregistrate în primul semestru al anului 2016, comparativ cu cele din anul precedent pentru toți compușii de azot, evidențiază ineficiența măsurilor luate de strategia de planificare a traficului, din cauza implementării lente a sistemelor de transport inteligente și a managementului traficului în zonele urbane [64] (rapoartele ANPM privind calitatea aerului, 2015, 2016, 2017; Trif și colab., 2016).

Concentrațiile din timpul zilelor (de luni până vineri), comparativ cu sâmbăta și duminica, relevă un efect pronunțat de sfârșit de săptămână (în februarie–mai 2016, concentrații mai mari de PM10 cu 14%, NO₂ cu 29% și NO_x cu 53,64%; la C₆H₆ este în scădere, din cauza eliminării treptate a benzinei cu plumb).

Tendința pentru toți poluanții analizați sugerează că efectul de week-end a crescut de la 13,34% în 2015 la 30,26% în 2016. Concentrația mai mare de NO_x, NO₂ și PM10 în 2016 față de 2015, pentru primele 5 luni din anul de referință (amplitudinea maximă în februarie) este legată de o contribuție mai mare a numărului crescând de autovehicule pe bază de benzină, apoi de motoare diesel, precum și de sursele de trafic rutiere menționate mai sus. Cu toate acestea, concentrația de benzen este în scădere deoarece există mecanisme de reducere a C₆H₆ prin reacții cu NO_x care produc concentrații mai mari de NO₂. Excesul de NO_x ar putea proveni din formarea secundară de O₃ prin reacții fotolitice favorizate de numărul mare de zile însorite în primul semestru al anului 2016. Opinăm că ar trebui efectuate cercetări suplimentare pentru a explica mai bine aceste mecanisme, luând în considerare propriile date experimentale [65].

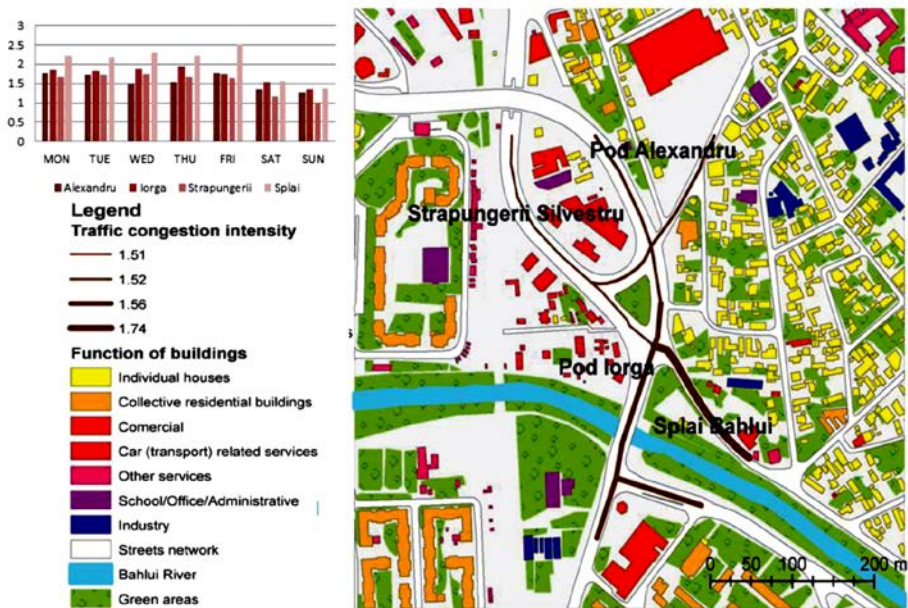


Figura 3.3: Funcționalitatea clădirilor și intensitatea traficului

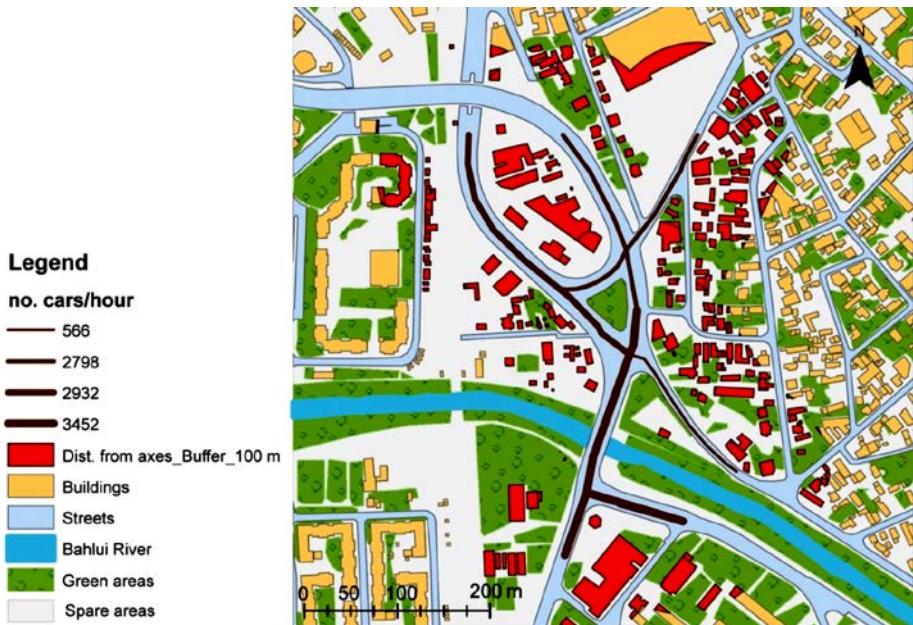


Figura 3.4: Corelație – număr de mașini și împrejurimile față de intersecție

După cum s-a menționat deja, Podu de Piatră, punctul fierbinte al intensității traficului și al poluării asociate, se află într-o zonă de servicii (benzinării, servicii auto și săli de prezentare).

Activitățile contribuie la poluarea generală în zonă [de exemplu, apropierea celor trei benzinării este legată de un conținut mai mare de benzen (și eventual, de alți COV), dar problema ar trebui aprofundată într-un alt studiu]. S-a subliniat că nu întotdeauna nivelurile maxime de poluare sunt legate de cele mai traficate axe: traseul rutier congestionat este: Nicolae Iorga, Străpungerii Silvestru, urmat de Alexandru cel Bun; Splai Bahlui este mai puțin aglomerat (în jur de 600 de mașini / oră în medie), dar aici, în special în timpul orelor de vârf, concentrațiile poluanților pot fi foarte ridicate, deoarece traficul este cel mai puțin fluid, ca urmare a restricțiilor prioritare atunci când autovehiculele așteaptă să intre în intersecție, consumul de combustibil fiind sporit (figura 3.3). Un comportament similar se observă la intrarea pe bulevardul Nicolae Iorga, care devine în anumite momente mai poluat decât intersecția în sine, din cauza congestionării traficului prin prezența stației de autobuz și funcționarea necorespunzătoare a sistemului de semafor. Pe de altă parte, cele patru axe care converg în acest punct influențează un număr mare de persoane care locuiesc în case individuale sau blocuri de apartamente, care sunt situate în apropiere.

Un număr mare de persoane locuiește de-a lungul bulevardului Nicolae Iorga (circa 1200 de locuitori), dar cea mai expusă este strada Străpungerii Silvestru, unde aproape jumătate din populația care locuiește lângă drum are mai mult de 60 de ani. Teoretic, cele mai afectate străzi rezidențiale sunt Națională și Decebal, având și un procent ridicat de copii, în timp ce străzile Pompei și Silvestru înregistrează un procent ridicat al populației vârstnice, situate la o distanță mică de axa principală (Străpungerii Silvestru) (figura 3.4) [66].

Pe baza observațiilor actuale, cel mai mare număr de autovehicule traversează bulevardul Nicolae Iorga (aproximativ 3500 vehicule / oră) și Străpungerea Silvestru (aproximativ 2900 vehicule / oră), care au devenit vulnerabile. Dacă se ia în considerare viteza și direcția vântului (predominant VNV și SE), care joacă un rol important în procesele de dispersie, poluarea pe termen lung de la intersecția propriu-zisă afectează mai multe axe: Splai Bahlui și Străpungerii Silvestru, zona rezidențială colectivă de lângă bulevardul Nicolae Iorga [66]. Modelul de proximitate include, de asemenea, persoanele care lucrează în zonă, care ar trebui să fie luate în considerare la analizarea expunerii, deoarece majoritatea activităților de servicii se desfășoară în apropierea intersecției sau pe străzile învecinate ocupate (Silvestru, Pompei, Splai Bahlui). Estimările care iau în considerare datele publice pentru activitățile economice din zonă (introduse în baza de date GIS) indică un număr de aproximativ 180 de muncitori aflați la o distanță mai mică de 100 m de intersecția Podu de Piatră [66].

3.3.1.1. Modelarea poluării cu modelul de dispersie gaussian CALINE4

Când vine vorba de utilizarea modelelor de dispersie, există o mare diversitate de situații când condițiile meteorologice diferă de starea medie, prin urmare poluarea poate fi distribuită în moduri diferite. A fost selectată perioada 18–20 aprilie

2016, deoarece în acest interval a avut loc un eveniment semnificativ de intruziune a prafului din Sahara [67].

Figura 3.5 include două exemple de dispersie produse de trafic în două ore de vârf pentru: a) NO_x (6:00) în 19 și 20 aprilie 2016 b) NO_x (18:00) în 19 și 20 aprilie 2016; și c) PM_{10} la ora 18:00 în 19.04.2016.

Cele două modele au fost alese pentru a ilustra două tipuri diferite de influență a poluării aerului. În primul caz, pentru NO_x (6:00) în 19 aprilie, factorii determinanți sunt reprezentați de viteza vântului, de 1,9 m/s și direcția NNVSSE, împreună cu blocajul de trafic din zona Splai Bahlui care afectează casele individuale din sud-estul și nordul Podului de la Piatră; în timp ce după 12 ore, la 18:00, se observă o dispersie mai omogenă în partea estică. O situație complet diferită apare în 20 aprilie, la ora 6:00, când viteza înregistrată a vântului a fost de 2,6 m/s și direcția de la VNV-V; suprafața de dispersie crește în dimensiune, incluzând aproape întreaga zonă de studiu, fără partea nord-vestică străbătută de Bulevardul Alexandru cel Bun. Seara condițiile atmosferice se schimbă, indicând o viteză a vântului de 0,6 m/s din direcția SSE-SE. Distribuția NO_x cu cea mai mare concentrație este centrată în apropierea intersecției, în principal pe străzile Splai Bahlui, Morilor, și la intrarea pe bulevardul Nicolae Iorga, urmată de strada Rașcanu în Nord-Est. Cea mai mică emisie de NO_x estimată a fost obținută de-a lungul străzii în 19 aprilie, la ora 6 dimineața, când vântul era perpendicular pe axa stradală, pe când cea mai mare a fost înregistrată la 20 aprilie la ora 8 dimineața, când vântul era paralel cu axa stradală.

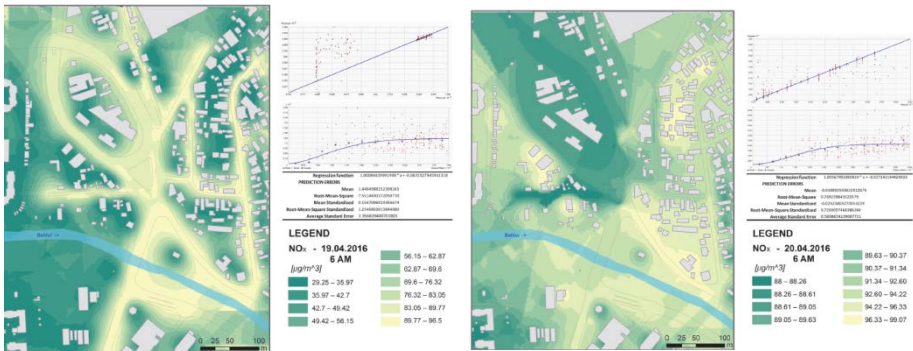
În cazul distribuției de PM_{10} se poate observa o dispersie mai omogenă, fiind prezentată o situație reprezentativă la ora 18, în 19 aprilie. În acest caz, s-au înregistrat viteze mai scăzute ale vântului, de 1,15 m/s, care avea o direcție NV-SE. Vârful traficului în zonă [peste 4000 de mașini pe oră pentru bulevardul Nicolae Iorga (peste 2500 la intersecție și aproximativ 1500 înspre acesta)] contribuie la valori mai mari și mai răspândite ale concentrației PM în zona drumurilor, în principal la intrarea pe bulevardul Nicolae Iorga, unde au fost înregistrate cele mai mari concentrații, urmată de intersecția propriu-zisă cu "tentaculele" convergente pe fiecare parte a axei principale Străpungerii Silvestru, Alexandru cel Bun, Splai Bahlui și chiar și Rășcanu în Nord-Est.

Validarea modelului CALINE 4 relevă următoarele: predicția este bună și acceptabilă atât pentru NO_x cât și pentru PM, pentru condițiile climatice particulare din zilele de 19 aprilie (18:00) și 20 aprilie (6:00). Valoarea înregistrată a concentrațiilor de PM (prin măsurători gravimetrice) a fost de aproximativ $32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ la stația IS-1. Valorile maxime prognozate în jurul bulevardului Nicolae Iorga, aproape de stația de monitorizare a calității aerului (IS-1), au fost la ora 18:00 (19.04.2016). Partea vestică și cea estică a zonei sunt mai protejate de poluarea atmosferică, datorită particularităților circulației, direcției predominante a vântului sau obstacolului reprezentat de clădirile din zona rezidențială. Estimarea influenței reale a traficului asupra populației din zona rezidențială a luat în considerare numărul total de locuitori, dar, mai important, grupele de vârstă care sunt cele mai vulnerabile: (0-14 ani) și vârstnici (> 60). Deși este doar o evaluare brută, se poate observa concentrarea

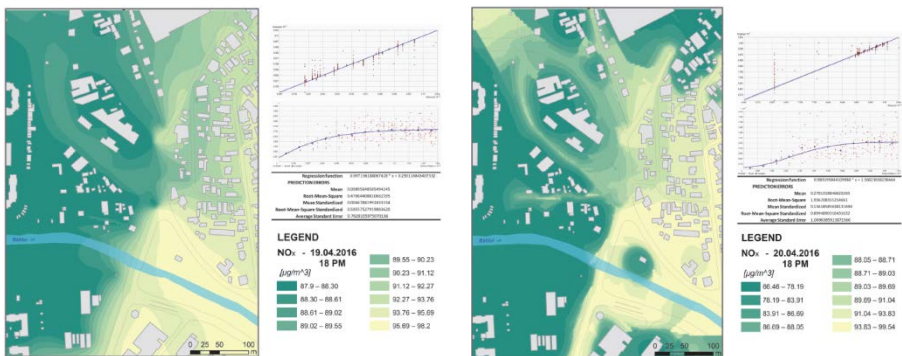
populației în clădirile colective din apropierea intrării pe Bulevardul Nicolae Iorga (1166), un procent ridicat din această populație fiind sub 14 ani.

De asemenea, luând în considerare drumurile secundare care intersectează traficul, o influență sensibilă o exercită Decebal și Strada Națională, care sunt la 200–500 m și au cel mai mare număr de populație tânără expusă la poluarea aerului. Pe de altă parte, Alexandru (pod) și Străpungerii Silvestru influențează mai degrabă zonele rezidențiale, cu o populație mai mică (341) și un procent mult mai mare de populație vârstnică, care reprezintă aproape jumătate din numărul total de locuitori (Străpungerii Silvestru și strada Pompei).

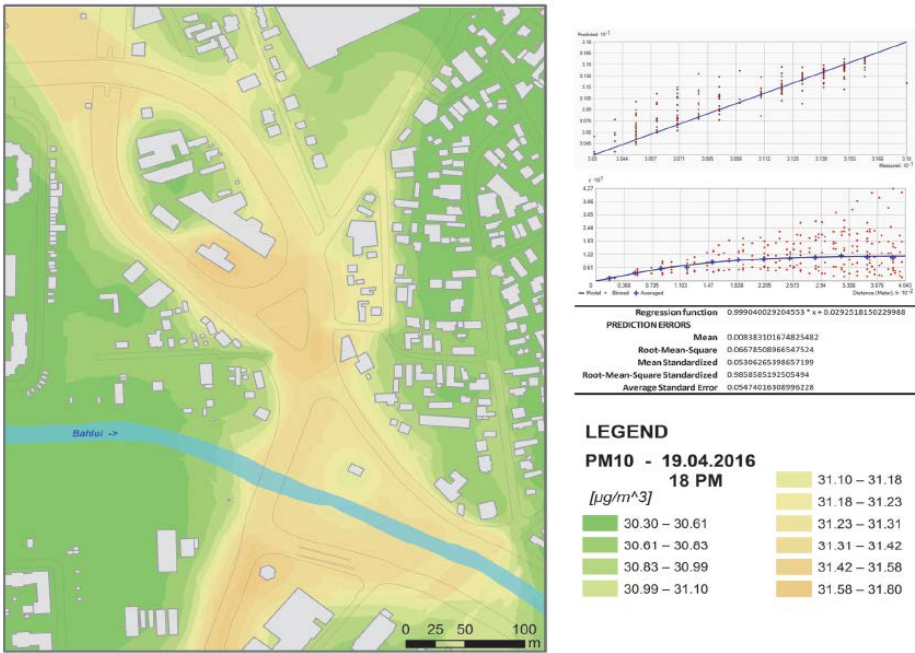
O situație intermediară se află lângă Splai Bahlui, axa cu cel mai mic număr de locuitori, dar cu un procent mai mare de populație mai tânără în imediata vecinătate și un procent mult mai mare de populație vârstnică pe străzile secundare din apropiere (Morilor). Rezultatele obținute prin măsurarea dimensiunii particulelor cu monitorul de praf EDM180 evidențiază o gamă largă de dimensiuni variind între 0,25 și 40 μm .



(a)



(b)



(c)

Figura 3.5: Estimarea distribuției concentrației de NO_x și de PM emise în trafic și validarea modelului de dispersie gaussian în CALINE4 (a) NO_x , 6:00 în 19 și 20 Aprilie 2016; (b) NO_x , 18:00 în 19 și 20 Aprilie 2016; (c) PM_{10} la 18:00 în 19.04.2016.

Luând în considerare impactul acestora asupra sănătății populației, cele mai importante sunt particulele ultrafine ($<2,5 \mu\text{m}$ și $<1 \mu\text{m}$), care reprezintă o fracțiune importantă din particulele respiratorii totale (figura 3.5). Pe 19 și 20 aprilie, dinamica particulelor a evidențiat prezența celor două concentrații de vârf pentru PM_{10} la orele 13 și 22 și, pe de altă parte, de cel similar pentru particulele de $2,5 \mu\text{m}$ și $1 \mu\text{m}$, cu un vârf numai în jurul orei 22. Procesarea derivată a datelor brute indică, pentru fiecare jumătate de oră din intervalul orar 13–16, preponderența particulelor grosiere cu dimensiuni de aproximativ $20\text{--}25 \mu\text{m}$ în intervalul 15:30–16:00 și mai puțin între 13:00 și 13:30 și a celor respirabile, de aproximativ $4 \mu\text{m}$, în toate intervalele. La 20 aprilie 2016, datorită umidității ridicate a aerului, efectele asupra dispersiei aerosolilor sunt scăzute (figura 3.6).

Deși sistemul respirator este capabil să rețină particule de PM de această mărime, ele pot ajunge în continuare în organism dacă sunt inhalate, ceea ce face ca cei mai expuși să fie copiii. Studiile ulterioare ar trebui să aprofundeze predispoziția teoretică la astm a copiilor, sau la ameliorarea bolilor cardiovasculare și respiratorii a populației vârstnice din zona Podu de Piatră.

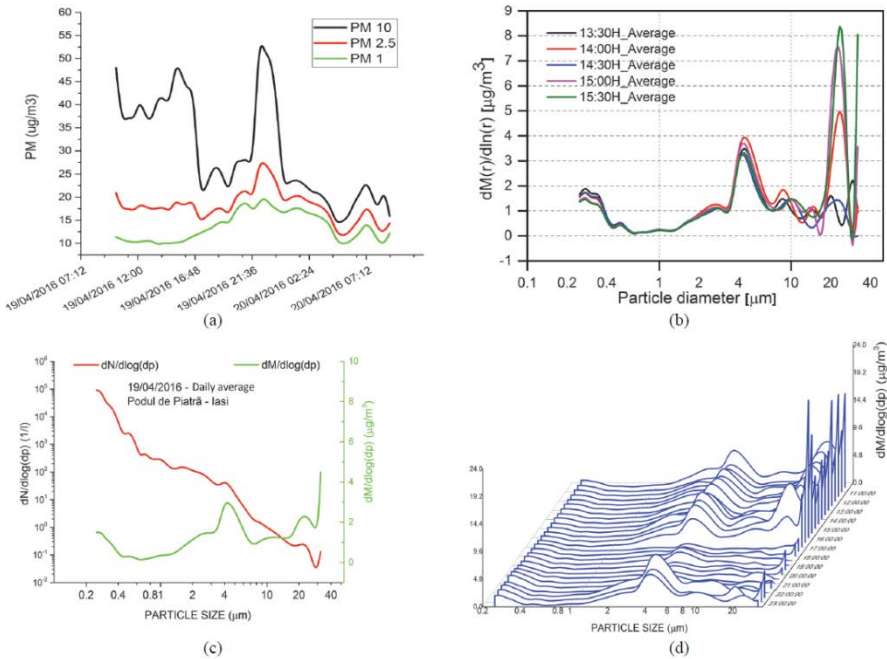


Figura 3.6: Distribuția tipurilor de PM (a) distribuția particulelor PM1, PM2,5, PM10; (b) media orară și (c) zilnică a distribuțiilor; (d) distribuția după măriri în 31 de canale.

Studiul reprezintă o metodă ingenioasă de estimare a poluării atmosferice asociate traficului, în special a NO_x și a PM într-unul dintre cele mai relevante puncte de interes pentru poluarea traficului din Iași.

Traficul a fost identificat ca principala sursă de poluare a aerului în zonă, dar problema nu este legată doar de numărul total de autovehicule care traversează zona, ci și de lipsa de fluentă, uneori chiar de blocajele de trafic, care sporesc poluarea ce periclitează sănătatea populației din apropiere. Prin urmare, autoritățile ar trebui să depună eforturi suplimentare pentru a diminua impactul transporturilor prin abaterea traficului greu, prin implementarea unui sistem mai eficient de iluminare a traficului, prin extinderea zonelor verzi, prin monitorizarea sănătății persoanelor care locuiesc în apropiere etc. Evaluarea nu numai a numărului populației expuse, ci și a procentului grupurilor vulnerabile ale populației (copii, bătrâni) constituie doar un prim pas spre o evaluare integrată mai cuprinzătoare a impactului poluării atmosferice.

Atunci când se evaluează calitatea aerului dintr-o zonă de trafic extrem de expusă, o abordare de modelare mai sofisticată, cum ar fi software-ul SoundPlan, ar putea fi considerată ca parte a fluxului de lucru, într-o viitoare cercetare.

CAPITOLUL 4.

STUDIUL PROCESELOR DE TRANSPORT PE DISTANȚE MARI AL AEROSOLILOR TROPOSFERICI ÎN CAZUL EVENIMENTELOR DE INTRUZIUNE A PRAFULUI SAHARIAN

Recentele cercetări realizate au confirmat că și în România, în special în zonele urbane, principalele surse de poluare a aerului aduc modificări complexe mecanismelor de formare a oxidanților fotochimici, cu efecte adverse atât asupra sănătății umane, cât și asupra schimbărilor climatice. Dintre toate clasele de oxidanți fotochimici din atmosferă, ozonul și dioxidul de azot figurează printre cele mai studiate; cercetări recente au fost concentrate asupra posibilelor influențe exercitate în acest sens de praful saharian. Tehnicile moderne de monitorizare și modelare a atmosferei terestre (LIDAR, fotometrul solar, MAP₃D etc.) oferă informații foarte utile asupra variațiilor parametrilor meteorologici și climatici [67–71]. Acest capitol prezintă un studiu original asupra transportului de praf saharian pe distanțe mari mari, urmărindu-se totodată și posibilele influențe asupra atmosferei de deasupra României [72]. În urma analizei datelor experimentale și a modelelor teoretice specifice, s-a putut concluziona că în România s-au semnalat concentrații destul de scăzute de praf saharian, dar suficient de mari pentru a influența parametrii optici atmosferici, astfel că transferul radiativ solar a fost afectat chiar și în timpul zilelor senine. Ca și în cazul norilor, praful saharian afectează transferul radiativ prin fenomene de absorbție, împrăștiere sau reflexie, fluxul energetic și distribuția spectrală a radiației solare fiind modificate, iar procesele de fotosinteză afectate [73–75]. Pe lângă influența prafului saharian, calitatea aerului este afectată și de sursele antropice de oxizi de azot (NO și NO₂), precum și de compușii organici volatili aflați sub influența iradierii solare UV, care facilitează procesele fotochimice [76]. Până în prezent, în regiunea de Nord-Est a României (municipiul Iași), au fost realizate, în cadrul unor proiecte de cercetare-dezvoltare, investigații ale factorilor de poluare a aerului, câteva studii de caz fiind, până în prezent, publicate în revistele de specialitate [37,67].

Utilizând tehnici de tip *remote sensing* (fotometrie solară), existente în cadrul stației Atmospheric Research 3D Observatory RADO din cadrul Universității “Alexandru Ioan Cuza” din Iași, s-au obținut o serie de date experimentale pentru o anumită perioadă de timp (luna Iulie 2012), care pot fi comparate cu alte seturi de date disponibile (experimentale – Calipso – sau teoretice/prognoze – DREAM, HYSPLIT, MAP₃D), oferind astfel o imagine detaliată a influenței intruziunilor de praf saharian în zilele senine asupra troposferei. Astfel, pentru studiul de față, influența nebulozității norilor troposferici a fost eliminată. Prezența prafului saharian în zona de interes este evidențiată atât experimental utilizând fotometrul solar (inclus în rețeaua AERONET),

cât și de modelele de calcul al dispersiei aerosolilor ce folosesc baze de date ale diverselor stații de monitorizare ale parametrilor meteorologici.

4.1 Rezultate și discuții privind proprietățile optice ale aerosolilor sub influența prafului saharian

Prezentul studiu de caz este realizat pentru zile foarte călduroase din timpul verii, deoarece proprietățile optice ale aerosolilor variază de la anotimpul cald la cel rece și invers [77]. Astfel, utilizând datele furnizate de AERONET și analizând evoluția parametrului Ångström, au fost selectate posibilele zile cu evenimente de intruziune a prafului saharian. O tendință de scădere a acestui parametru indică o creștere a distribuțiilor volumice ale particulelor cu diametru mai mare de 1 micrometru, numite “coarse mode”. Analizând în detaliu zilele cu această tendință de scădere, prezența prafului saharian a fost validată utilizând modelele HYSPLIT și BSC DREAM. Unga și colab. [38], în studiile efectuate asupra aerosolilor troposferici din zona Iași în vara anului 2012, a evidențiat o influență majoră a aerosolilor de tip urban și industrial. Astfel, pentru ca modelul chimic MAP₃D să fie utilizat optim pentru analiza particulelor materiale tip PM₁₀, a O₃ și a NO₂, este foarte importantă evidențierea cât mai fidelă a intruziunilor de praf saharian. Pentru zilele în care parametrul Ångström a avut o tendință de scădere sub valoarea de 1,2, s-au reprezentat în figura 4.1, pentru diverse altitudini, traiectoriile maselor de aer ce conțin praf saharian cu ajutorul modelului HYSPLIT. Rezultatele au fost corelate cu modelul BSC DREAM și confirmă prezența prafului saharian (figura 4.2). Chiar dacă praful saharian influențează parametrii optici ai aerosolilor din troposferă, lucru evidențiat de modelul BSC DREAM, influența majoră este data de existența prafului continental, în special cel urban și industrial. Analizând datele obținute pentru altitudini mai mari, unde influența surselor locale poate fi neglijată, densitatea de suprafață a prafului saharian variază de la valoarea de 0,05 la 0,5 g/m² deasupra punctului de monitorizare ales. Pentru evenimentele pentru care există incertitudini asupra originii aerosolilor (în timp ce modelul BSC DREAM nu indică prezența prafului saharian) deasupra punctului de monitorizare traiectoriile HYSPLIT provin din Sahara. S-au studiat, cu ajutorul datelor din rețeaua AERONET, caracteristicile optice specifice prezenței prafului saharian: coeficientul Ångström (α), Single Scattering Albedo (SSA), raportul LIDAR calculat din AERONET ($S_{AERONET}$). Unii dintre acești parametri prezintă scăderi bruște (α de la 1,4 până la valori de 0,5, iar $S_{AERONET}$, de la 50 sr la 30 sr), diminuările fiind cauzate de prezența prafului saharian [78–80].

Lipsa nebulozității noroase se poate verifica cu ajutorul bazei de date existente online pentru modelul BSC DREAM, toate aceste detalii fiind necesare pentru utilizarea modelului chimic MAP₃D în aceste studii. Pentru zilele de 4, 15 și 25 iulie 2012, modelul MAP₃D prognozează o creștere a concentrației de particule PM₁₀ conform figurii 4.4. Datele sunt simulate pentru troposferă și reprezintă valorile maxime zilnice până la altitudinea de 8 km. Pentru a se pune în evidență creșterea concentrației de particule PM₁₀ pe întreaga coloană troposferică, s-au reprezentat datele pentru toată luna iulie 2012. De observat faptul că, deși începând cu data de 19

iuлие, a fost prognozată o nouă creștere, prin rularea modelelor HYSPLIT și BSC DREAM, nu s-a confirmat o nouă intruziune de praf saharian. Din cauza lipsei de precipitații din acea perioadă, deasupra punctului de monitorizare se găsește praf urban, industrial și continental, lucru confirmat cu ajutorul datelor din AERONET. Acest exemplu a fost introdus în plus pentru a arăta importanța și necesitatea a cât mai multor seturi de date și rezultate ale modelelor numerice pentru o identificare corectă a unei clase specifice de aerosoli. În figura 4.3 (a), este reprezentat coeficientul de retroîmprăștiere total din 25 iulie 2012, 00:35 – 00:48 UTC, de-a lungul traiectoriei parcurse de satelitul CALIPSO. Porțiunea marcată reprezintă răspunsul dat de interacțiunea cu constituenții atmosferici din regiunea studiată. Prin metodele de inversie pentru calculul parametrilor optici ai semnalelor LIDAR se poate face o clasificare a aerosolilor [figura 4.5 (b)], în cazul nostru fiind vorba de praf mineral și poluat (aerosolii urbani/industriali). Praful saharian a fost monitorizat cu ajutorul CALIPSO [traiectoriile calculate de HYSPLIT pentru ziua de 25 iulie 2012 (figura 4.2)], observându-se o dispersie a prafului saharian de până la 5 km.

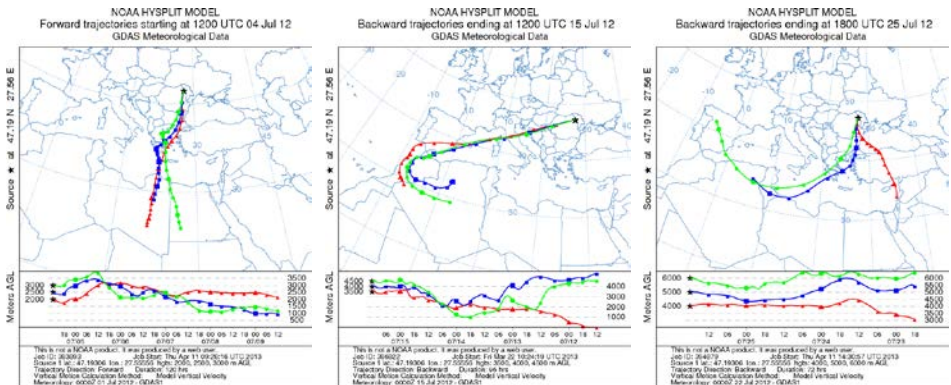


Figura 4.1. Traiectoriile maselor de aer (la diverse altitudini) determinate cu ajutorul modelului HYSPLIT.

Aceste date confirmă cu exactitate ceea ce au calculat și prognozat modelele utilizate în prezentul studiu. Intruziunile de praf saharian din luna iulie, la nivelul punctului de monitorizare, prezentate în capitolul de față, nu au fost singurele, dar din cauza unui număr insuficient de date LIDAR, alte evenimente nu au putut fi prezentate. Prezența prafului saharian, evidențiată utilizând un sistem LIDAR la sol, a fost raportată de Unga [38] pentru zilele de 3 și 4 iulie 2012. Din studii recente reiese faptul că o influență majoră asupra ozonului s-a produs în regiunile în care intruziunile de praf saharian au o concentrație mult mai mare [74,75].

S-a raportat o reducere a ozonului cauzată de faptul că praful saharian absoarbe și în domeniul de lungimi de undă mici, $\lambda < 440$ nm. S-a raportat o descreștere mai accentuată a fluxului radiațiilor solare din domeniul UV decât aceea din domeniul IR la nivelul solului, în prezența prafului saharian [73].

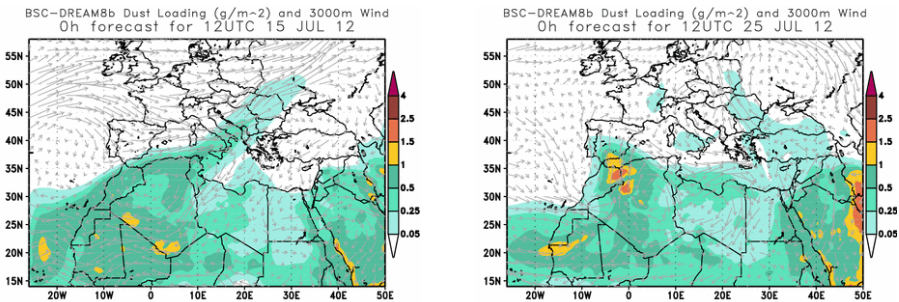


Figura 4.2: Distribuțiile de praf saharian din 15 si 25 Iulie 2012 prognozate de modelul BSC DREAM.

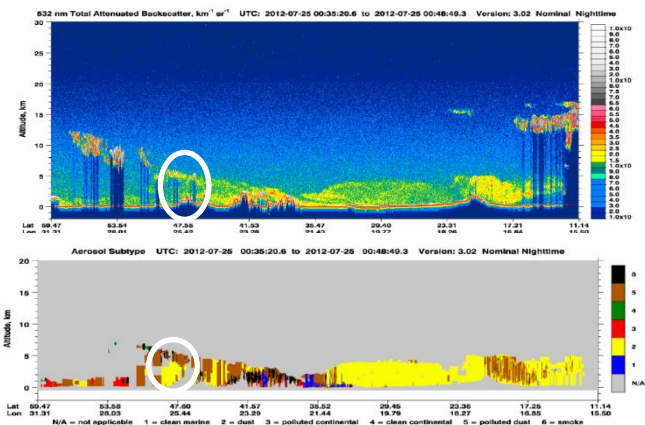
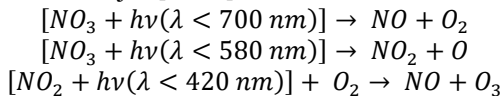


Figura 4.3: (a) Profil LIDAR de retroîmprăștiere (532 nm) și (b) clasificare aerosoli (jos) (CALIPSO).

Datorită acestor fenomene și a reacțiilor de producere a ozonului troposferic, activitatea ozonului troposferic este intens monitorizată. În cazul nostru [72] nu s-a observat o influență substanțială a prafului saharian asupra ozonului troposferic, luând în considerare în special zilele senine pentru a fi exclusă influența norilor. În acord cu datele prezentate în figura 4.6, variația concentrației ozonului troposferic poate fi explicată prin ecuațiile de mai jos [67,81]:



CAPITOLUL 5.

PERSPECTIVE PRIVIND DEZVOLTAREA DE TEHNICI CU APLICAȚII ÎN MONITORIZAREA ȘI ANALIZA COMPUȘILOR TROPOSFERICI

5.1 Studiul proprietăților structurale și al sensibilității la umiditate a straturilor subțiri de ferită de cobalt dopată cu pământuri rare depuse prin ablație laser

Feritele sunt materiale magnetice interesante, cu aplicabilitate largă în tehnologiile actuale și emergente. Ferita de cobalt (CoFe_2O_4) prezintă o magnetostricțiune ridicată, o rezistivitate electrică importantă, duritate mecanică și stabilitate chimică, proprietăți ce fac ca acest material să fie o alternativă adecvată în dezvoltarea de senzori și actuatori sau de dispozitive magneto-optice. Scopul acestui studiu a fost de a investiga influența condițiilor de depunere și a substituției cu pământuri rare asupra proprietăților structurale, magnetice și de sensibilitate la umiditate a straturilor subțiri de ferită de cobalt obținute prin ablație laser în vid. Rezultatele preliminare privind grosimea și uniformitatea straturilor au fost obținute prin profilometrie și microscopie electronică de baleaj (SEM – Scanning Electron Microscopy). Modulile de vibrație corespunzătoare feritei de cobalt au fost evidențiate prin spectroscopie Raman. Analiza compoziției chimice prin tehnica EDX (Energy dispersive X Ray Spectroscopy) a evidențiat raporturi atomice apropiate de cele stoichiometrice și o distribuție uniformă a elementelor principale pe suprafața probelor. Măsurătorile de rezistivitate electrică în diferite condiții de umiditate relativă (RH 0–100%) și frecvență au fost efectuate utilizând un multimetru LRC. Filmele dopate au prezentat o rezistivitate electrică scăzută și o sensibilitate mai mică față de cele pure. Acest rezultat a fost corelat cu modificările structurale induse de substituția cationilor de fier cu ioni de pământuri rare.

5.1.1 Detalii experimentale

Straturile de ferită de cobalt nedopată și dopată [$\text{CoFe}_{1.8}\text{RE}_{0.2}\text{O}_4$ (RE = Dy, Gd, La)] au fost depuse prin tehnica PLD utilizând ținte sub formă de disc cu grosimea de 5 mm și diametrul de 15 mm. Detalii privind procesul de sinteză au fost prezentate în [82]. Pulberile de ferită de cobalt dopată cu PR au fost obținute prin reacție în fază solidă utilizând Fe_2O_3 , Co_3O_4 și La_2O_3 / Dy_2O_3 / Gd_2O_3 ca materiale primare. Pulberile rezultate au fost presate și sinterizate în aer timp de 5 ore la o temperatură de 1250 °C.

Tabelul 5.1. Parametrii experimentali și grosimile straturilor subțiri de ferită de cobalt.

Probă	Țintă	Distanță (mm)	Timp depunere (min)	Energie (mJ)	Grosime (nm)
C1	CoFe ₂ O ₄	55	90	30	205
C2		55	60	30	120
C3		55	30	30	47
C4		55	60	60	200
C5		40	30	30	105
C6		70	30	30	22
D1	CoFe _{1,8} Dy _{0,2} O ₄	55	60	30	120
L1	CoFe _{1,8} La _{0,2} O ₄	55	60	30	114
G1	CoFe _{1,8} Gd _{0,2} O ₄	55	60	30	90

5.1.2 Rezultate și discuții

5.1.2.1. Răspunsul la umiditate

Caracteristicile de sensibilitate la umiditate ale probelor de ferită de cobalt pură și dopată cu PR, depuse în aceleași condiții, au fost analizate în continuare. Rezistența electrică a acestor probe în domeniul de umiditate relativă 0–100% RH este prezentată în figura 5.1 (a–d). Toate probele analizate au prezentat o scădere a rezistenței electrice pe măsură ce frecvența câmpului extern aplicat a fost mărită. Conducția în eșantioanele de ferită de cobalt (cum sunt și cele din studiul prezent) poate fi explicată prin salturile electronice între ionii prezenți în diferite stări de valență (Fe²⁺ - Fe³⁺, Co²⁺ - Co³⁺) în octaedru. Dependența de frecvență a conductivității electrice (c.a.) a fost explicată pe baza modelului Maxwell-Wagner, unde materialul este considerat a fi format dintr-o regiune de conductivitate mai mare, dată de volumul grăunților, și o regiune de conductivitate inferioară reprezentată de granițele de grăunți. La frecvențe mai joase granițele rezistive ale granulelor sunt mai active și salturile electronice sunt împiedicate. Când sunt aplicate câmpuri de înaltă frecvență, grăunții ce au o conductivitate mai mare și favorizează salturile electronice, sunt mai activi. Mai mult, adăugarea elementelor PR pare să îmbunătățească conductivitatea electrică a probelor de ferită de cobalt analizate în acest studiu. Rezistența electrică (la frecvența câmpului aplicat de 20 Hz și umiditatea relativă zero) a scăzut pe măsură ce raza ionică a elementului PR a crescut. Rezultate similare au fost raportate de Farid și colab. și de Ahmed și colab. pentru sisteme diferite [83–85].

Toate probele analizate au prezentat o rezistență electrică scăzută pe măsură ce umiditatea relativă a fost variată de la 0 la 100%. Scăderea rezistenței se datorează conductivității crescute (purătorilor de sarcină) la adsorbția vaporilor de apă pe suprafața stratului subțire. Senzorii de umiditate ceramici se bazează pe adsorbția vaporilor de apă prin adsorbție chimică, adsorbție fizică și procese de condensare capilară. La niveluri scăzute de umiditate, moleculele de vapori de apă sunt chemiadsorbite pe suprafața probei [86]. Pe măsură ce umiditatea relativă crește, vaporii de apă sunt plasați pe primul strat de hidroxil format. Când sunt prezente mai multe straturi de apă pe suprafața probei, sunt facilitate proceele de disociere care

conduc la formarea grupului de hidroni (H_3O^+). În această etapă, difuzia de H_3O^+ între ionii de hidroxid este dominantă.

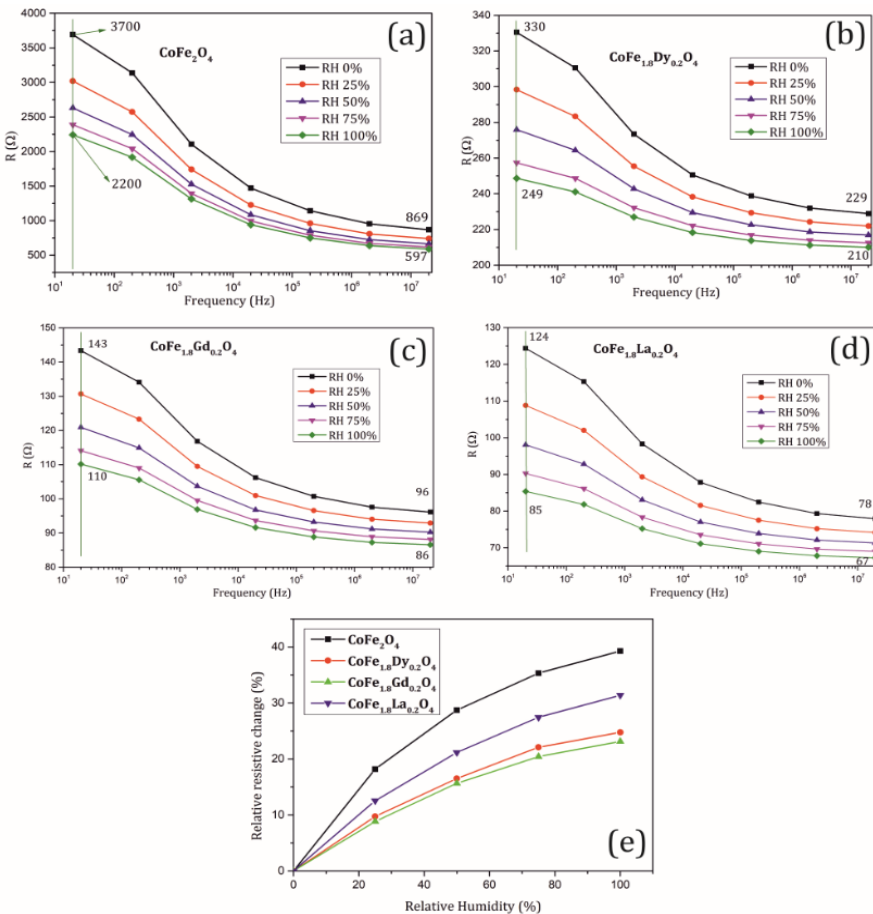


Figura 5.1: Variații ale rezistenței electrice cu frecvența câmpului electric aplicat în condiții de umiditate diferită la temperatura de 25 °C pentru proba pură și cele de ferită dopată cu PR (a–d) și variația relativă a rezistenței analizată la 20 Hz în funcție de umiditatea relativă (e).

La valori ridicate de umiditate, moleculele de apă adsorbite fizic tind să condenseze în porii capilarelor cu raze sub raza Kelvin, conducând la o conducție electrolică. Factorul de sensibilitate la umiditate al celor patru straturi subțiri este reprezentat grafic în figura 5.3 (e) [87]. Probele dopate au prezentat o scădere a sensibilității (definite ca modificarea relativă a rezistenței), probabil din cauza scăderii rezistenței și porozității lor. Cu toate că filmele subțiri dopate cu PR au prezentat o sensibilitate scăzută la umiditate, conductivitatea lor electrică mai mare (și eventual,

valori scăzute ale lărgimii benzii interzise) poate conduce la o activitate fotocatalitică îmbunătățită [88].

5.1.3 Concluzii privind straturile subțiri de ferită de cobalt

Straturi subțiri de ferită de cobalt dopată cu pământuri rare au fost depuse prin ablație laser în diferite condiții experimentale. Analiza de spectroscopie Raman a probelor CoFe_2O_4 a evidențiat picuri corespunzătoare vibrațiilor tetraedrale și octaedrale [87]. Nu s-a observat prezența unor tensiuni interne suplimentare atunci când parametrii experimentali precum distanța țintă–substrat, timpul de depunere și fluența laserului au fost variați. Probele dopate au prezentat un amestec între o fază amorfă și o structură cristalină. Analiza EDX a confirmat prezența pământurilor rare și distribuția uniformă a elementelor principale pe suprafața probelor. Rezistența electrică a probelor pure și dopate depuse în aceleași condiții a scăzut pe măsură ce frecvența câmpului c.a. a crescut. Acest comportament este caracteristic pentru ferita de cobalt și a fost explicat pe baza modelului Maxwell-Wagner. Atunci când umiditatea relativă a fost variată de la 0 la 100%, rezistența electrică a tuturor probelor analizate a scăzut. Sensibilitatea scăzută a probelor dopate a fost asociată cu conductivitatea lor mai ridicată și, eventual, cu o porozitate mai scăzută.

5.2 Studii privind concentrațiile unor compuși chimici din apă, sol și din depuneri ale particulelor aflate în suspensie

5.2.1 Studiu de caz: analiza arealului Ciric, Iași

Ciricul este un curs de apă afluent al Bahluiului. Acesta formează câteva lacuri de baraj artificial: Dorobanț, Aroneanu, Ciric I (10,7 ha), Ciric II (11.3ha) și Ciric III, numit și Veneția. Lacurile Ciric sunt lacuri de baraj artificial de luncă din Câmpia Moldovei, situate în partea de Nord-Est a municipiului Iași. Zona de Agrement Ciric este una de interes public, care recent a fost modernizată de către Primăria Municipiului Iași (investiție de peste 12 milioane de euro). Nu au fost realizate studii aprofundate privind poluarea zonei, aceasta fiind foarte aglomerată, iar produșii de ardere rezultați în sezonul cald în urma utilizării diferitelor surse de combustibil (lichid, solid etc.) conduc la o modificare importantă a unor parametri fizico-chimici ai atmosferei (concentrații de produși poluanți, gradient de temperatură, umiditate, etc).

În prezent, râul Ciric este complet amenajat cu lucrări hidrotehnice cu rol de apărare împotriva inundațiilor, piscicultură, agrement și de evacuare în condiții de siguranță a debitelor atenuate prin salba de acumulări, prin regularizare și parțial îndiguire a albiei din aval de acumularea Ciric III, până la confluența cu râul Bahlui. La o distanță de cca 1 km în aval de barajul Aroneanu II, se află barajul acumulării de agrement Ciric I și în continuare acumularea cu același rol Ciric II, cu barajul Ciric II, care au fost construite în anii 1955–1958 cu muncă contributivă a populației din municipiul Iași, ce are rol de agrement. Coronamentul barajului Ciric II asigură continuitatea drumului de legătură cu aeroportul Iași; la cca 1 km în aval de Ciric II, în anii 1976–1978 s-a construit barajul acumulării Ciric III, cu rolul de atenuare a

debitelor descărcate din acumulările din amonte. În proiectul de modernizare a intrat și extinderea Aeroportului Iași din apropierea pădurii Ciric, traficul aerian aflându-se într-o dinamică continuă. Pe baza unui studiu de marketing, rata anuală de creștere a numărului de pasageri este de 68%, ceea ce duce la un număr crescut de la an la an și corespunzător vor avea loc modificări ale compoziției atmosferei (poluare crescută din cauza traficului auto și aviativ). Unul din principalele efecte nocive asupra mediului se referă la impactul asupra factorului uman determinat de creșterea nivelului de zgomot, comparativ cu situația actuală, ca urmare a evoluției traficului aerian.

Apele pluviale de pe pista de decolare - aterizare, căi de rulare, platforme, drumuri perimetrare și de handling sunt colectate în rețeaua de canalizare pluvială, epurate în deznisipatoare - separatoare de produse petroliere și deversate în lacul Ciric.

În general, zona în care se află amplasamentul aeroportului este antropizată. Pentru construcția obiectivelor este avut în vedere cu preponderență un teren care în prezent are folosință agricolă (în proprietate privată). Într-o primă etapă, pădurea Ciric nu pare a fi afectată, în condițiile în care traficul va crește ca urmare a dezvoltării Aeroportului Iași și a creării Terminalului Carg. Pe de altă parte, poluarea cauzată de emisiile motoarelor vehiculelor ar putea însă afecta vegetația și fauna din pădure. Măsurile ce vor fi luate trebuie să asigure protecția calității apei și a biodiversității din Lacul Ciric și din Acumularea Chirița.

Pădurea parc Ciric (252 ha) reprezintă o plantație de arbori și arbuști indigeni și exotici, fiind o importantă bază de agrement. Importanța din punct de vedere științific a acestei păduri este dată de existența a 560 taxoni din care 5 noi pentru țară și 18 rarități pentru Moldova. Pentru protecția împotriva zgomotului au fost introduse limitări în ceea ce privește extinderea zonelor locuite, iar Administrației Aeroportului i-a fost interzisă aterizarea/decolarea aeronavelor în situația în care condițiile meteorologice nu permit efectuarea lor în ambele sensuri (vânt de viteze neglijabile). Se impune ca atât aterizările, cât și decolările, să se desfășoare pe partea de nord a pistei, în acest fel asigurându-se o distanță de protecție fonică acceptabilă pentru zonele din vecinătate.

Pentru a analiza gradul de poluare a apei și a solului, s-au efectuat măsurători în parteneriat științific cu Institutul de Sănătate Publică Victor Babeș. Astfel, au fost analizate eșantioane de apă, depuneri și compuși în suspensie, particule colectate din atmosferă, sol - măsurători ale radionuclizilor naturali (K^{40} , U^{238} , Th^{232}) și artificiali (Cs^{137}). Analizele acestor parametri fizico-chimici vor contribui, pe termen lung, la înțelegerea unor fenomene meteorologice care au loc la trecerea de la sezonul rece la sezonul cald, iar pe termen scurt, vor contribui la o analiză îmbunătățită a dinamicii poluanților troposferici, ca și a celor prezenți în apă și sol.

Datele privind monitorizarea particulelor în suspensie arată depășiri frecvente ale valorilor standard, în timp ce concentrațiile de ozon troposferic nu au fost depășite. Rezultatele din urma analizei radioactivității probelor de apă de suprafață și sol, pentru radionuclizii naturali din seria uraniu-238 și thoriu-232, potasiu-40 și artificiali, cesiu-137, au arătat de asemenea valori ce nu depășesc limitele standard.

Conform unui studiu realizat în anii de licență și de master, chiar dacă lacul Ciric este o acumulare de dimensiuni reduse, acesta a creat un topoclimat specific cu diferențe ale temperaturii cu aproximativ 1 °C mai coborâte vara și mai ridicate iarna față de cele înregistrate în oraș. Efectul de termostat este observabil prin încălzirea din timpul nopții și răcirea din timpul zilei [89,90].

Sol

Au fost investigate conținutul de radionuclizi, concentrațiile de radioactivitate și impactul radiologic al probelor de sol vegetal recoltate din zona lacului Ciric [91]. Concentrațiile de radioactivitate naturală de ^{226}Ra și ^{232}Th au fost ușor mai mici decât cele ale valorilor medii mondiale pentru probe de sol vegetal. În schimb, concentrația radioactivității de ^{40}K a fost semnificativ mai mare decât valoarea medie mondială. Cu toate acestea, variația ușoară a conținutului de radioactivitate în sol observată în puncte diferite este datorată în principal tipului de sol, formării și procesului de transport implicate în zona de studiu.

Apă

Rezultatele măsurătorilor concentrațiilor activității în probele de apă au indicat valori în intervalul 2,3–7,4 Bq/l, cu o valoare medie de 4,2 Bq / l pentru ^{226}Ra . Concentrațiile de activitate a ^{232}Th au variat între 0,13 și 0,98 Bq / l, cu o valoare medie de 0,46 Bq / l, în timp ce concentrațiile pentru ^{40}K au variat între 75,5-87,5 Bq / l, cu o valoare medie de 81,7 Bq / l. Oamenii sunt, de asemenea expuși la contaminarea lanțului alimentar, care apare ca urmare a depunerii directe de radionuclizi pe frunzele plantelor, a absorbției rădăcinilor din solul contaminat, sediment sau apă. Utilizând spectrometrie gamma, acest studiu evaluează radioactivitatea și examinează unii dintre indicii de pericol de radiații ale acestor radionuclizi naturali (^{226}Ra , ^{232}Th și ^{40}K) în probele de sol și apă din Ciric. Au fost colectate 3 probe de apă subterană din zona de studiu, care a fost folosită ca apă de irigare.

Valorilor de pH, precum și conductivitatea pentru probele de apă au fost măsurate în laborator. Pahare standard Sarpagan au fost utilizate ca eșantionare și recipient de măsurare. Fiecare probă a fost măsurată cu un spectrometru gamma. Fotopicurile proeminente observate în spectrele din aceste probele au fost identificate ca fiind cele ale radionuclizilor din seria de degradare naturală a ^{238}U și ^{232}Th și non-seria ^{40}K .

Toate probele analizate satisfac criteriul de siguranță, adică doza anuală efectivă este mai mică de 1 mSv, limita de siguranță recomandată pentru publicul larg.

Depuneri atmosferice

Valoarea ratei medii de doză absorbită și doza efectivă anuală în aer liber au fost ușor mai mari decât valorile medii mondiale, întrucât indicii de pericol extern au fost găsiți mai mici cu o unitate, ceea ce indică faptul că nu există nici o probabilitate de efect imediat asupra sănătății lucrătorilor și a publicului din cauza radioactivității naturale prezente în probele din zona de studiu. Prin urmare, această zonă de studiu

poate fi considerată, din punct de vedere radiologic, sigură. Radioactivitatea mediului natural și expunerea externă asociată, datorită radiației gamma, depind în principal de condițiile geologice și geografice locale și apar la diferite niveluri în fiecare regiune din lume (UNSCEAR, 2000). Rezultate preliminare din studiile prezentate mai sus arată faptul că la nivelul solului, influența asupra parametrilor monitorizați este de natură antropică. Concentrațiile de ozon au arătat valori normale, în schimb concentrațiile de PM sunt depășite frecvent. Tehnicile utilizate au fost de monitorizare locală, la nivelul solului. Perspectivele imediate sunt de a caracteriza tipul de aerosoli din troposfera liberă utilizând tehnicile de teledetecție pasivă și activă.

5.2.2 Studii privind evaluarea gradului de poluare a aerului exterior cu perspective de evaluare colorimetrică a unor suprafețe poroase expuse

În perioada 08.02.2018 – 22.02.2018, prin colaborare cu SC INOESY SRL și cu Grimm Aerosol Technik Germania, s-a organizat o campanie de monitorizare a calității aerului [PM10, PM2,5 și PM1] în Iași, Podul de Piatră [47,158027N; 27,575467E]. Locul ales este foarte apropiat [~150 m] de stația APM IS-1 a Agenției Naționale pentru Protecția Mediului, astfel încât, s-au realizat și comparații zilnice ale concentrațiilor masice de PM10 determinate de instrumentul EDM164¹³ cu cele afișate pe site-ul www.calitateaer.ro, de la stația APM IS-1 [92]. EDM164 este construit cu respecta standardelor pentru determinarea concentrațiilor masice ale PM10 [EN12341] și PM2,5 [EN14907]. Valorile medii zilnice pentru PM10 și valorile medii orare pentru toată perioada campaniei de măsurători sunt expuse în figura 5.2, respectiv în figura 5.3. Conform legii 104/15.06.2011, valoarea limită zilnică pentru protecția sănătății umane a concentrației particulelor aflate în suspensie de tip PM10 este de 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Mai mult, este specificat ca această valoare să nu fie depășită mai mult de 35 de ori într-un an calendaristic.

Din figurile de mai jos, din cele 15 zile de monitorizare, în 12 zile au fost observate depășiri ale pragului de 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pentru PM10 pentru valorile medii zilnice, ajungând astfel la 228 de depășiri ale valorilor medii orare, reprezentând 65% din totalul valorilor medii orare înregistrate. Considerând viteza și direcția vântului în punctul de măsurare, în figura 5.4, se poate observa că direcția predominantă a fost din sectorul vestic al intersecției. În plus, în aproximativ 60% din cazuri, vântul a fost calm, prima concluzie fiind că penele de poluare “băltesc” în acea intersecție în cazul evenimentelor de poluare.

Valorile instantanee din figura 5.3 [valori înregistrate cu frecvența de un minut] sunt prezentate pentru a evidenția contribuția la valorile mediilor zilnice și a calcula abaterile valorilor medii. Conform studiilor ce au stat la baza standardelor în vigoare în funcție de tipul de poluant, de exemplu, valorile concentrațiilor masice ale particulelor materiale cu dimensiunea aerodinamică de până la 2,5 μm [PM2,5] au fost stabilite a fi mediate la 24 ore, deoarece după 24 de ore de expunere s-a observat o evidență a impactului asupra sănătății. În cazul expunerii pentru alte tipuri de

¹³ <http://wiki.grimm-aerosol.de/index.php?title=ENVIRO-EDM164>

poluanți, ce pot fi mult mai dăunători pentru organismul uman, valorile sunt mediate pe intervale de timp mai mici. De exemplu, în cazul monoxidului de carbon, medierea se efectuează la fiecare 8 ore [93,94]. Valorile medii zilnice pentru PM2,5 [figura 5.5] și pentru PM1 - particule materiale aflate în suspensie cu dimensiunea aerodinamică de până la 1 μm [figura 5.6], pentru toată perioada campaniei de măsurători sunt expuse mai jos.

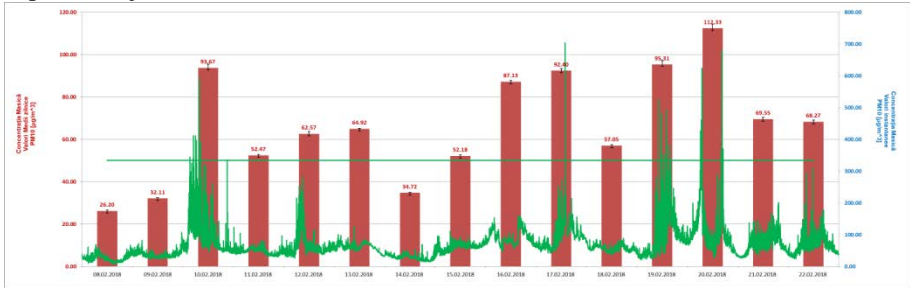


Figura 5.2: Concentrațiile masice PM 10 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] – Valori medii zilnice vs valori instantanee [1 min], pentru perioada 08.02.2018 – 22.02.2018.

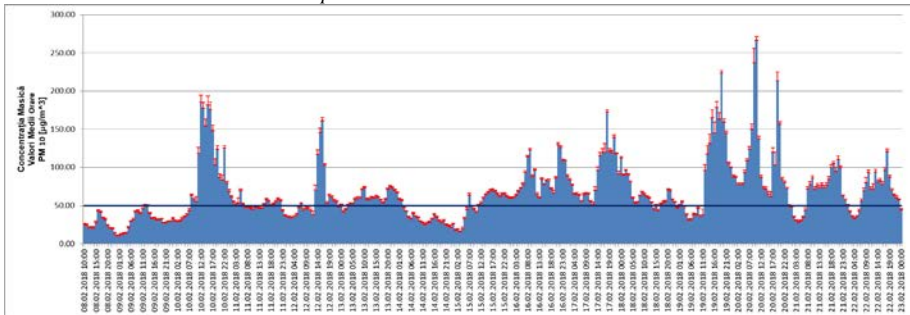


Figura 5.3: Concentrațiile masice PM 10 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] – Valori medii orare, 08.02.2018 – 22.02.2018.

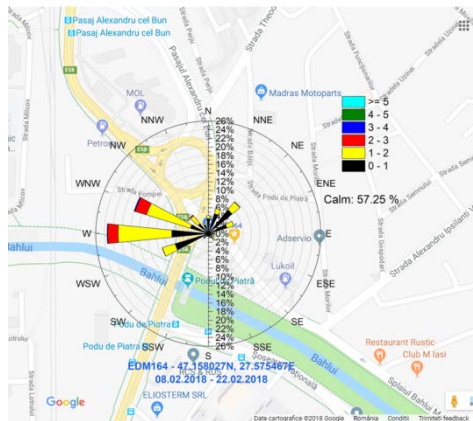


Figura 5.4: Roza vânturilor pentru perioada 08.02.2018 – 22.02.2018.

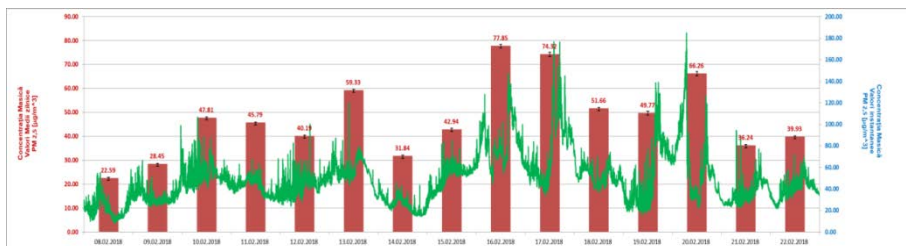


Figura 5.5: Concentrațiile masice PM 2,5 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] - Valori medii zilnice vs. valori instantanee [1 min], 08.02.2018 – 22.02.2018.



Figura 5.6: Concentrațiile masice PM 1 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] – Valori medii zilnice vs. valori instantanee [1 min], 08/02/2018–22/02/2018.

Contribuția determinantă la creșterea valorilor concentrațiilor de PM10 pe toată durata campaniei de măsurători a fost datorată creșterii concentrațiilor de PM2,5 și în mod special a concentrației particulelor de PM1. Din păcat, e încă nu există un standard impus pentru monitorizarea concentrațiilor de PM1, în ciuda numeroaselor studii doar pentru acest tip de particule [95]. Cu ajutorul echipamentului EDM164, așa cum s-a observat și din figura 5.8, se pot monitoriza și concentrațiile particulelor de PM1. Comparând toate concentrațiile de PM10, PM2,5 și PM1, din figura 5.7 se poate observa contribuția majoră a particulelor de PM2,5 și PM1 asupra concentrațiilor de PM10. Considerând valoarea concentrației masice a PM10 ca fiind un întreg [100%], din figura 5.9 pot fi observate contribuțiile procentuale afirmate mai sus. De reținut că valorile concentrațiilor pentru PM10, le includ și pe cele de PM2,5 , respectiv PM1.

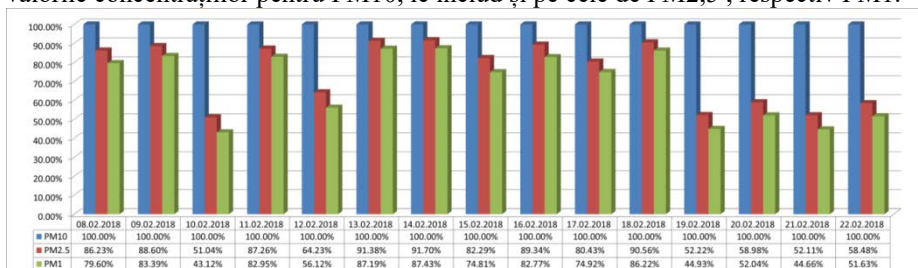


Figura 5.7: Contribuția procentuala a concentrației particulelor de tip PM2,5 și PM1 asupra concentrațiilor de PM10.

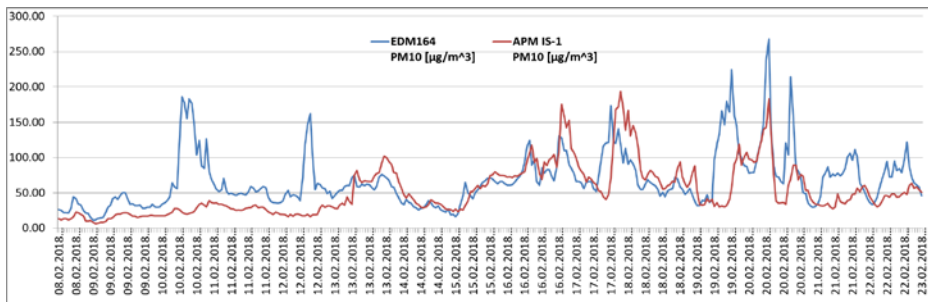


Figura 5.8: Reprezentare comparativă [EDM164 vs. APM IS – 1] a valorilor medii orare pentru particule materiale aflate în suspensie de tip PM 10.

Comparând valorile medii orare înregistrate de echipamentul EDM164 cu cele înregistrate de stația APM IS – 1, se observă (figura 5.8) că trendul este același pentru ambele stații, acestea fiind situate la o distanță de aproximativ 140 m una față de cealaltă, variabilitatea valorilor fiind dată în funcție de viteza și direcția vântului și de faptul că stația EDM164 a fost amplasată la aproximativ 80 metri de centrul intersecției rondului Podu de Piatră. În 5 zile din cele 15, direcția vântului a fost din sector nord-estic, adică dinspre strada Splai Bahlui mal Stâng, respectiv dinspre Șoseaua Națională, favorizând astfel ca stația APM IS-1 să înregistreze valori ușor mai ridicate decât stația EDM164.

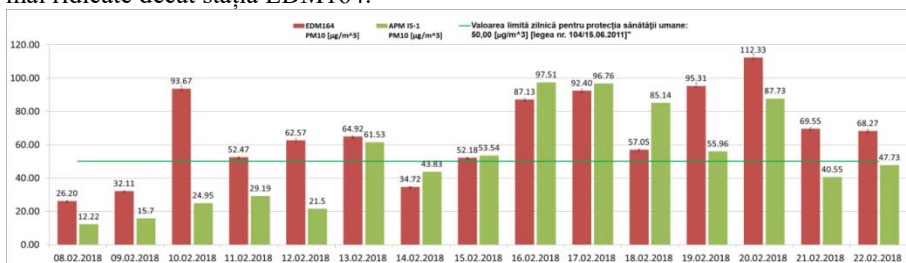


Figura 5.9: Reprezentare comparativă [EDM164 vs. APM IS – 1] a valorilor medii zilnice pentru particule materiale aflate în suspensie de tip PM 10.

Comparând valorile medii zilnice înregistrate de echipamentul EDM164 cu cele înregistrate de stația APM IS – 1 [figura 5.9], stația APM IS – 1 a înregistrat valori peste $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de 7 ori, ajungând astfel la 149 de depășiri ale valorilor medii orare, reprezentând 42% din totalul valorilor medii orare înregistrate.

CAPITOLUL 6.

CONCLUZII ȘI PERSPECTIVE

Informații legate de procesele fizico-chimice din atmosferă au fost obținute prin diferite tehnici active și pasive de teledetecție. Utilizând sistemul DARLIOES au fost detectate în atmosferă specii chimice precum: CO₂, HCN, CO, N₂, O₂, NO₂, NO₃, SO₂ dioxină, furan, amide, acid sulfonic etc., fiind urmărită și evoluția acestora în timp. Sursele fiecărui compus au fost analizate luând în considerare factori ca: interacțiunea cu alți compuși detectați în atmosferă, interacțiunea cu picăturile de apă, condițiile atmosferice. Acest studiu va continua printr-o analiză mai amănunțită a troposferei, în diferite condiții de temperatură și umiditate, sau în cazuri de intruziuni de praf saharian, iar rezultatele obținute vor fi corelate cu cele detectate prin alte metode complementare.

Utilizând informații privind traficul auto din zona Podu de Piatră, date privind calitatea aerului, date meteorologice și baza de date urbană GIS, a fost realizată o evaluare integrată a stării mediului în urma poluării cauzate de traficul auto în municipiul Iași, Romania. S-a observat că circulația aerului are o contribuție majoră la creșterea concentrației de poluant în diferite părți ale arealului studiat și, deși tehnologiile de reducere a emisiilor s-au îmbunătățit, contribuția traficului la poluarea aerului urban este în creștere din cauza numărului mare de vehicule. Rezultatele obținute pe această direcție de cercetare au fost comparate cu cele obținute prin modelul de dispersie gaussian CALINE4, observându-se o predicție acceptabilă pentru NO_x și PM în condiții climatice particulare.

Campania de monitorizare a calității aerului [PM10, PM2,5 și PM1] realizată în Iași, Podu de Piatră a pus în evidență depășiri ale pragului de 50 μg/m³ pentru PM10 în 12 din cele 15 zile monitorizate, cauzate de creșterea concentrațiilor de PM2,5 și PM1. Datorită amplasamentului stațiilor de monitorizare, valorile înregistrate prezintă un grad de corelare de aproximativ 60%, trendul crescător sau descrescător al valorilor fiind același pentru ambele stații. Aproximativ 80 % dintre valorile medii orare înregistrate în această perioadă pentru concentrațiile de PM10 au fost cauzate de creșterea concentrațiilor de PM2,5 și PM1, cel mai probabil din cauza arderilor de combustibil lichid și solid folosit la mijloacele de transport și pentru încălzirea urbana. În ceea ce privește valoarea limită a concentrației particulelor aflate în suspensie de tip PM2,5, conform legislației în vigoare, este stabilit ca valoarea medie anuală țintă până în 2020 să fie de 20 μg/m³ [<http://calitateaer.ro>]. EDM164 a măsurat PM2,5 după standardul EN14907 [specificat în lege ca fiind metoda de referință]; valoarea medie pentru PM2,5 în cele 15 zile a fost de 48 μg/m³. Puține au fost cazurile [20%] în care contribuția pentru creșterea valorilor concentrației de PM10 a fost adusă de particulele mai mari, cu dimensiuni între 2,5 și 10 μm, cel mai probabil produse de resuspendarea în aer a prafului de pe străzi în curs de uscare, în urma precipitațiilor.

Principalele surse în acest caz sunt datorate atât a șantiierelor urbane, cât și a dezvoltării zonelor rezidențiale din jurul municipiului Iași, unde străzile nu sunt asfaltate. O altă sursă majoră o reprezintă managementul defectuos al deșeurilor.

Ținând cont de faptul că în troposferă se formează norii, precipitațiile, vânturile și se desfășoară viața și activitatea umană, o modalitate de monitorizare a impactului poluanților din aerul ambiental o reprezintă posibilitatea de evaluare colorimetrică a unor suprafețe poroase, expuse atât în mediul urban cu activitate antropică intensă, cât și în mediul periurban, caracterizat de prezența unui ecosistem cu o bogată vegetație arboricolă (arealul Cîric), antropizat în mare parte în urma unor regularizări de apă din ultimele decenii [96,97]. Rezultatele raportate în literatura de specialitate au fost analizate ținând cont de evaluarea condițiilor de microclimat din zona Podu de Piatră din municipiul Iași, ținând cont de faptul că în același areal se află Stația de Măsurarea a Calității Aerului, sub administrarea APM (www.calitate.aer), utilizată ca termen de comparație a propriilor date măsurate. Mai mult, în condițiile de trafic auto intens din nodul rutier Podu de Piatră Iași au fost expuse aceleași tipuri de suprafețe poroase dar tratate chimic, în cadrul colaborării cu Platforma Arheoinvest UAIC, având drept scop evaluarea impactului poluanților atmosferici în raport cu suprafețele construite, aflate sub strictă mentenanță (tratament specializat) sau monitorizare periodică, prin managementul construcțiilor în actualele condiții climatice [98,99].

Transportul de praf saharian pe distanțe mari și influența sa asupra atmosferei de deasupra României au fost studiate utilizând tehnici de tip *remote sensing* și modele de calcul al dispersiei aerosolilor, ce utilizează baze de date ale diverselor stații de monitorizare ale parametrilor meteorologici. Concentrațiile de ozon și dioxid de azot observate în acest studiu nu au prezentat variații cauzate de praful saharian. În analizele următoare se vor urmări și alți parametri ai atmosferei, iar datele obținute vor fi comparate cu cele ale altor centre de cercetare și monitorizare din România și străinătate.

O altă direcție de cercetare urmărită în cadrul tezei a fost de a studia proprietățile structurale ale straturilor subțiri de ferită de cobalt dopată cu pământuri rare și de a analiza sensibilitatea acestor eșantioane la umiditate la temperatura camerei. În acest scop au fost depuse straturi subțiri de CoFe_2O_4 în condiții experimentale variate, ce au fost ulterior analizate utilizând tehnici precum profilometrie, microscopie electronică de baleaj, spectroscopie de radiații X dispersivă în energie și spectroscopie Raman.

Toate probele au prezentat o scădere a rezistenței electrice pe măsură ce umiditatea relativă a crescut de la 0 la 100%, datorită creșterii conductivității electrice la adsorbția moleculelor de apă. Deși probele dopate cu PR au prezentat o sensibilitate mai mică la umiditate, conductivitatea lor electrică mai mare poate determina o activitate fotocatalitică îmbunătățită. Aceste proprietăți vor fi analizate într-un studiu ulterior.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [1] T.F. Stocker, D. Qin, G.K. Plattner, M.M.B. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, P.M. Midgley, eds., *Climate Change 2013 - The Physical Science Basis*, Cambridge University Press, Cambridge, 2014.
- [2] S. Stefan, D. Nicolae, M. Caian, *Secretele aerosolului atmosferic în lumina laserilor*, Ed. Ars Docendi, 2008, *Secretele aerosolului atmosferic în lumina laserilor*.
- [3] L.S. Ruzer, N.H. Harley, eds., *Aerosols Handbook*, CRC Press, 2013 *Aerosols Handbook*.
- [4] R.G. Bhola, L.T. Molina, C.S.P. Ojha, *Air Pollution: Health and Environmental Impacts*, 2010, *Air Pollution: Health and Environmental Impacts*.
- [5] R. Signorell, J.P. Reid, *Fundamentals and Applications in Aerosol Spectroscopy*, CRC Press, 2010, *Fundamentals and Applications in Aerosol Spectroscopy*.
<https://books.google.com/books?id=viLg04554soC&pgis=1> (accessed May 14, 2016).
- [6] P. Tans, *Oceanography*. 22 (2009) 26–35.
- [7] A. Fortems-Cheiney, F. Chevallier, I. Pison, P. Bousquet, S. Szopa, M.N. Deeter, C. Clerbaux, *Journal of Geophysical Research*. 116 (2011) D05304.
- [8] P. Forster, V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Bernsten, R. Betts, D.W. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D.C. Lowe, G. Myhre, J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, M. Schulz, R. Van, *Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing*. Chapter 2, in: S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor, H.L. Miller (Eds.), *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, 2007: pp. 129–234, *Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing*. Chapter 2., <https://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/wg1/ar4-wg1-chapter2.pdf> (accessed June 24, 2018).
- [9] F. Joos, R. Spahni, *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 105 (2008) 1425–1430.
- [10] T.A. Boden, G. Marland, R. Andres, *Global CO2 emissions from fossil fuel burning, cement manufacture, and gas flaring: 1751–2008*, 2011.
- [11] C.L. Sabine, R.A. Feely, N. Gruber, R.M. Key, K. Lee, J.L. Bullister, R. Wanninkhof, C.S. Wong, D.W.R. Wallace, B. Tilbrook, F.J. Millero, T.-H. Peng, A. Kozyr, T. Ono, A.F. Rios, *Science*. 305 (2004) 367 LP-371 *The Oceanic Sink for Anthropogenic CO2*.
<http://science.sciencemag.org/content/305/5682/367.abstract>.
- [12] C. Le Quéré, T. Takahashi, E.T. Buitenhuis, C. Rödenbeck, S.C. Sutherland, *GLOBAL BIOGEOCHEMICAL CYCLES*. 24 (2010).
- [13] B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts, *Science (New York, N.Y.)*. 276 (1997) 1045–52.
- [14] D.J. Lary, *Atmospheric Chemistry and Physics*. 5 (2005) 227–237 *Halogens and the chemistry of the free troposphere.*, <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00295594/> (accessed June 23, 2018).
- [15] R.B. Skeie, T.K. Berntsen, G. Myhre, K. Tanaka, M.M. Kvalevåg, C.R. Hoyle, *Atmospheric Chemistry and Physics*. 11 (2011) 11827–11857.
- [16] S. Solomon, Dahe Qin, M. Martin, M. Melinda, A. Kristen, T. Melinda M.B., M. Henry LeRoy Jr., C. Zhenlin, eds., *Climate Change 2007 The Physical Science Basis*, Cambridge University Press, 2007 *Climate Change 2007 The Physical Science Basis.*, http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/wg1/ar4_wg1_full_report.pdf (accessed June 24, 2018).
- [17] D.J.A. Johansson, U.M. Persson, C. Azar, *Climatic Change*. 77 (2006) 291–309.
- [18] A. Gettelman, J.R. Holton, K.H. Rosenlof, *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH*. 102159 (1997) 149–19.

- [19] W.D. Collins, V. Ramaswamy, M.D. Schwarzkopf, Y. Sun, R.W. Portmann, Q. Fu, S.E.B. Casanova, J.-L. Dufresne, D.W. Fillmore, P.M.D. Forster, V.Y. Galin, L.K. Gohar, W.J. Ingram, D.P. Kratz, M.-P. Lefebvre, J. Li, P. Marquet, V. Oinas, Y. Tsushima, T. Uchiyama, W.Y. Zhong, *Journal of Geophysical Research*. 111 (2006) D14317.
- [20] D.J. Long, M. Collins, *Climate Dynamics*. 41 (2013) 2471–2479.
- [21] S. Sitch, P.M. Cox, W.J. Collins, C. Huntingford, *Nature*. 448 (2007) 791–794.
- [22] K. Tanaka, D.J.A. Johansson, B.C. O’Neill, J.S. Fuglested, *Climatic Change*. 117 (2013) 933–941.
- [23] G. Myhre, B.H. Samset, M. Schulz, Y. Balkanski, S. Bauer, T.K. Berntsen, H. Bian, N. Bellouin, M. Chin, T. Diehl, R.C. Easter, J. Feichter, S.J. Ghan, D. Hauglustaine, T. Iversen, S. Kinne, A. Kirkevåg, J.-F. Lamarque, G. Lin, X. Liu, M.T. Lund, G. Luo, X. Ma, T. van Noije, J.E. Penner, P.J. Rasch, A. Ruiz, Ø. Seland, R.B. Skeie, P. Stier, T. Takemura, K. Tsigaridis, P. Wang, Z. Wang, L. Xu, H. Yu, F. Yu, J.-H. Yoon, K. Zhang, H. Zhang, C. Zhou, *Atmospheric Chemistry and Physics*. 13 (2013) 1853–1877.
- [24] T.C. Bond, S.J. Doherty, D.W. Fahey, P.M. Forster, T. Berntsen, B.J. DeAngelo, M.G. Flanner, S. Ghan, B. Kärcher, D. Koch, S. Kinne, Y. Kondo, P.K. Quinn, M.C. Sarofim, M.G. Schultz, M. Schulz, C. Venkataraman, H. Zhang, S. Zhang, N. Bellouin, S.K. Guttikunda, P.K. Hopke, M.Z. Jacobson, J.W. Kaiser, Z. Klimont, U. Lohmann, J.P. Schwarz, D. Shindell, T. Storelvmo, S.G. Warren, C.S. Zender, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 118 (2013) 5380–5552.
- [25] G. Kopp, J.L. Lean, *Geophysical Research Letters*. 38 (2011) L01706: 1-7.
- [26] A.A. Baklanov, B. Grisogono, R. Bornstein, L. Mahrt, S.S. Zilitinkevich, P. Taylor, S.E. Larsen, M.W. Rotach, H.J.S. Fernando, *Bulletin of the American Meteorological Society*. 92 (2011) 123–128.
- [27] Intergovernmental Panel on Climate Change. (2017) IPCC-47.
https://www.ipcc.ch/scripts/_session_template.php?page=_47ipcc.htm.
- [28] B.N. Holben, T.F. Eck, I. Slutsker, D. Tanré, J.P. Buis, A. Setzer, E. Vermote, J.A. Reagan, Y.J. Kaufman, T. Nakajima, F. Lavenu, I. Jankowiak, A. Smirnov, *Remote Sensing of Environment*. 66 (1998) 1–16.
- [29] J. Yoon, W. von Hoyningen-Huene, A.A. Kokhanovsky, M. Vountas, J.P. Burrows, *Atmospheric Measurement Techniques*. 5 (2012) 1271–1299.
- [30] J. Hsu, M.J. Prather, *Journal of Geophysical Research*. 114 (2009) D06102.
- [31] A. de Meij, A. Pozzer, J. Lelieveld, *Atmospheric Environment*. 51 (2012) 75–85.
- [32] K.K. Moorthy, S. Babu, S. Sathesh, S. Lal, M.M. Sarin, C. Dutt, *Climate Implications of Atmospheric aerosols and trace gases :Indian scenario*, in: *Climate Sense, Tudor rose, 2009*: pp. 157–160
Climate Implications of Atmospheric aerosols and trace gases :Indian scenario.
- [33] K. Krishna Moorthy, S. Suresh Babu, M.R. Manoj, S.K. Sathesh, *Geophysical Research Letters*. 40 (2013) 1011–1014.
- [34] K.K. Moorthy, S. Suresh Babu, S.K. Sathesh, *Ann. Geophys.* 25 (2007) 2293–2308
 Temporal heterogeneity in aerosol characteristics and the resulting radiative impact at a tropical coastal station – Part 1: Microphysical and optical properties., www.ann-geophys.net/25/2293/2007/ (accessed June 25, 2018).
- [35] M.M. Cazacu, *Contributions to the implementation of the first national LIDAR network for atmospheric aerosols optical characterization*, PhD Thesis, Alexandru Ioan Cuza University of Iasi, Romania, 2010, *Contributions to the implementation of the first national LIDAR network for atmospheric aerosols optical characterization*.
- [36] O.-G. Tudose, *Contributions to the study of atmospheric aerosols optical properties using remote sensing techniques*, PhD Thesis, Alexandru Ioan Cuza University of Iasi, Romania, 2013, *Contributions to the study of atmospheric aerosols optical properties using remote sensing techniques*.
- [37] O.-G. Tudose, M.-M. Cazacu, A. Timofte, I. Balin, *Proc. of SPIE*. 8177 (2011) 817716-817716–10.
- [38] F. Unga, M.M. Cazacu, A. Timofte, D. Bostan, A. Mortier, D.G. Dimitriu, S. Gurlui, P. Goloub, *Environmental Engineering and Management Journal*. 12 (2013) 297–303
 Study of tropospheric aerosol

types over Iasi , Romania , during summer of 2012.

- [39] C. Ursu, S. Gurlui, C. Focsa, G. Popa, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 267 (2009) 446–450.
- [40] S. Gurlui, M. Agop, P. Nica, M. Ziskind, C. Focsa, Physical Review E. 78 (2008).
- [41] A. Cocean, I. Cocean, M.M. Cazacu, G. Bulai, F. Iacomi, S. Gurlui, Applied Surface Science. 443 (2018).
- [42] A. Cocean, O. Rusu, A. Rosu, G. Bulai, A. Timofte, I. Cocean, M.-M. Cazacu, S.-O. Gurlui, 12th International Conference Environmental Legislation, Safety Engineering and Disaster Management. (2018) Space-and-Time Characterization of Trace Pollutants over Iasi City. Laser Induced Raman & Breakdown Spectroscopy Techniques.
- [43] F. El-Diasty, Vibrational Spectroscopy. 55 (2011) 1–37.
- [44] N. Stahl, W.P. Jencks, Journal of the American Chemical Society. 108 (1986) 4196–4205.
- [45] F. Hakiki, D.A. Maharsi, T. Marhaendrajana, Journal of Engineering and Technological Sciences. 47 (2015) 706–725.
- [46] Y. Yuan, T.R. Lee, Contact Angle and Wetting Properties, in: Springer, Berlin, Heidelberg, 2013: pp. 3–34.
- [47] A.M. Sweetman, S.P. Jarvis, H. Sang, I. Lekkas, P. Rahe, Y. Wang, J. Wang, N.R. Champness, L. Kantorovich, P. Moriarty, Nature Communications. 5 (2014) 3931.
- [48] K. Kosswig, Sulfonic Acids, Aliphatic, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000.
- [49] E.S. Eberhardt, R.T. Raines, Journal of the American Chemical Society. 116 (1994) 2149–2150.
- [50] W.L. Chameides, D.D. Davis, Journal of Geophysical Research. 87 (1982) 4863.
- [51] M.A.H. Khan, M.C. Cooke, S.R. Utembe, A.T. Archibald, R.G. Derwent, P. Xiao, C.J. Percival, M.E. Jenkin, W.C. Morris, D.E. Shallcross, Atmospheric Research. 164–165 (2015) 347–357.
- [52] S.S. Brown, J.A. Neuman, T.B. Ryerson, M. Trainer, W.P. Dubé, J.S. Holloway, C. Warneke, J.A. de Gouw, S.G. Donnelly, E. Atlas, B. Matthew, A.M. Middlebrook, R. Peltier, R.J. Weber, A. Stohl, J.F. Meagher, F.C. Fehsenfeld, A.R. Ravishankara, Geophysical Research Letters. 33 (2006) L08801.
- [53] A.M. Thompson, R.J. Cicerone, Journal of Geophysical Research. 87 (1982) 8811.
- [54] Q. Li, D.J. Jacob, I. Bey, R.M. Yantosca, Y. Zhao, Y. Kondo, J. Notholt, Geophysical Research Letters. 27 (2000) 357–360.
- [55] J. Giménez-López, A. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, Combustion and Flame. 157 (2010) 267–276.
- [56] M.J. Rosen, J.T. Kunjappu, Surfactants and interfacial phenomena, Wiley, 2012, Surfactants and interfacial phenomena., <https://www.wiley.com/en-ro/Surfactants+and+Interfacial+Phenomena,+4th+Edition-p-9780470541944> (accessed June 27, 2018).
- [57] R. Lohmann, K.C. Jones, Science of The Total Environment. 219 (1998) 53–81.
- [58] S.J. Harrad, K.C. Jones, Science of The Total Environment. 126 (1992) 89–107.
- [59] F. Lyu, H. Park, S.-H. Lee, Y.-S. Lee, Bulletin of the Korean Chemical Society. 35 (2014) 1875–1878.
- [60] J. Hrivíková, V. Kellö, Chem. Zvesti. 27 (1973) Inhibition effect of phenothiazine on the oxidation of natural rubber., https://www.chempap.org/file_access.php?file=272a249.pdf (accessed June 27, 2018).
- [61] H. Becker, H. Vogel, Chemical Engineering & Technology 29 (2006) 931–936.
- [62] F.A. Luca, C.A. Ioan, Environmental Engineering and Management Journal. 11 (2012) 377–383 AIR QUALITY MANAGEMENT IN IASI CITY., <http://omicron.ch.tuiasi.ro/EEMJ/> (accessed June 28, 2018).
- [63] A.M. Oişte, LUCRĂRI ŞTIINŢIFICE. 56 (2013) ANALYSIS OF AIR POLLUTANTS IN IASI TOWN., http://www.uaiasi.ro/revista_horti/files/arhiva/Vol-56-1_2013.pdf (accessed June 28, 2018).
- [64] A.I. Dontu, A. Maftei, P.D. Barsanescu, A. Sachelarie, B. Budeanu, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 147 (2016) 012111.
- [65] E. Borrás, L.A. Tortajada-Genaro, Atmospheric Environment. 47 (2012) 154–163.

- [66] A. Banica, E.D. Bobric, M.M. Cazacu, A. Timofte, S. Gurlui, I.G. Breaban, *Environmental Engineering and Management Journal*. 16 (2017) 2147–2163, Integrated assessment of exposure to traffic-related air pollution in Iasi city, Romania.
- [67] M.M. Cazacu, A. Timofte, I. Balin, D.G. Dimitriu, S. Gurlui, *Environmental Engineering and Management Journal*. 10 (2011) 139–145, Complementary atmospheric urban pollution studies in the North-East region of Romania, Iasi county.
- [68] M.M. Cazacu, A. Timofte, C. Talianu, D. Nicolae, M.N. Danila, F. Unga, D.G. Dimitriu, S. Gurlui, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 14 (2012) 517–522, Grimsvotn Volcano: atmospheric volcanic ash cloud investigations, modelling-forecast and experimental environmental approach upon the Romanian area., <http://joam.inoe.ro/index.php?option=magazine&op=view&idu=3053&catid=71>.
- [69] L. Belegante, C. Talianu, A. Nemicu, D.N. Nicolae, *Romanian Journal of Physics*. 56 (2011) 484–494, Detection of local weather events from multiwavelength lidar measurements during the EARLI09 campaign, http://www.nipne.ro/rjp/2011_56_3-4/0484_0494.pdf.
- [70] A. Papayannis, D. Nicolae, P. Kokkalis, I. Binietoglou, C. Talianu, L. Belegante, G. Tsaknakis, M.M. Cazacu, I. Vetres, L. Ilic, *Science of The Total Environment*. 500–501 (2014) 277–294.
- [71] M.M. Cazacu, A. Timofte, F. Unga, B. Albina, S. Gurlui, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 153 (2015) 57–64.
- [72] M.M. Cazacu, O.G. Tudose, A. Timofte, O. Rusu, L. Apostol, L. Leontie, S. Gurlui, *Applied Ecology and Environmental Research*. 14 (2016) 183–194.
- [73] T. Ohde, H. Siegel, *Tellus B*. 64 (2012).
- [74] J.M. Haywood, J. Pelon, P. Formenti, N. Bharmal, M. Brooks, G. Capes, P. Chazette, C. Chou, S. Christopher, H. Coe, J. Cuesta, Y. Derimian, K. Desboeufs, G. Greed, M. Harrison, B. Heese, E.J. Highwood, B. Johnson, M. Mallet, B. Marticorena, J. Marsham, S. Milton, G. Myhre, S.R. Osborne, D.J. Parker, J.-L. Rajot, M. Schulz, A. Slingo, D. Tanré, P. Tulet, *Journal of Geophysical Research*, 113 (2008) D00C17.
- [75] R. Frouin, J. McPherson, *Ocean Science Journal*. 47 (2012) 313–321.
- [76] Z.-H. Shon, S. Madronich, S.-K. Song, F.M. Flocke, D.J. Knapp, R.S. Anderson, R.E. Shetter, C.A. Cantrell, S.R. Hall, X. Tie, *Atmospheric Chemistry and Physics*. 8 (2008) 7153–7164.
- [77] L. Mihai, S. Stefan, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*. 28 (2011) 1307–1316, Temporal Variation of Aerosol Optical Properties at Măgurele, Romania.
- [78] A. Ansmann, A. Petzold, K. Kandler, I. Tegen, M. Wendisch, D. Müller, B. Weinzierl, T. Müller, J. Heintzenberg, *Tellus, Series B: Chemical and Physical Meteorology*. 63 (2011) 403–429.
- [79] D. Müller, A. Ansmann, V. Freudenthaler, K. Kandler, C. Toledano, A. Hiebsch, J. Gasteiger, M. Esselborn, M. Tesche, B. Heese, D. Althausen, B. Weinzierl, A. Petzold, W. Von Hoyningen-Huene, *Journal of Geophysical Research Atmospheres*. 115 (2010) 1–18.
- [80] D. Müller, B. Heinold, M. Tesche, I. Tegen, D. Althausen, L.A. Arboledas, V. Amiridis, A. Amodeo, A. Ansmann, D. Balis, A. Comeron, G. D’amico, E. Gerasopoulos, J.L. Guerrero-rascado, V. Freudenthaler, E. Giannakaki, B. Heese, M. Iarlori, P. Knippertz, R.E. Mamouri, L. Mona, A. Papayannis, G. Pappalardo, R.M. Perrone, G. Pisani, V. Rizi, M. Sicard, N. Spinelli, A. Tafuro, M. Wiegner, *Tellus, Series B: Chemical and Physical Meteorology*. 61 (2009) 325–339.
- [81] J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2nd Edition -, John Wiley & Sons, Inc, New Jersey, 2006, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2nd Edition, <http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471720186.html> (accessed May 25, 2015).
- [82] G. Dascalu, T. Popescu, M. Feder, O.F. Caltun, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 333 (2013) 69–74.
- [83] M.T. Farid, I. Ahmad, S. Aman, M. Kanwal, G. Murtaza, I. Ali, I. Ahmad, M. Ishfaq, *Journal of*

- Ovonic Research. 11 (2015) 1–10SEM, FTIR and dielectric properties of cobalt substituted spinel ferrites.,
- [84] H.S. Aziz, S. Rasheed, R.A. Khan, A. Rahim, J. Nisar, S.M. Shah, F. Iqbal, A.R. Khan, RSC Advances. 6 (2016) 6589–6597.
- [85] M. a. Ahmed, S.T. Bishay, R.M. Khafagy, N.M. Saleh, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 350 (2014) 73–80.
- [86] H. Farahani, R. Wagiran, M.N. izar Hamidon, Sensors. 14 (2014) 7881–7939.
- [87] G. Bulai, O. Rusu, M.M. Cazacu, F. Tudorache, B. Chazallon, C. Focsa, S. Gurlui, Journal of Ovonic Research. 14 (2018) 119–128, Structural, magnetic and humidity sensing properties of rare earth doped cobalt ferrite thin films synthesized by pulsed laser deposition.
- [88] S. Benramache, O. Belahssen, a. Guettaf, a. Arif, Journal of Semiconductors. 35 (2014) 042001.
- [89] O. Rusu, A. Timofte, M. Cazacu, G. Bulai, S. Gurlui, ELSESEDIMA 11th International Conference, 26 - 28 May 2016, Cluj-Napoca. (2016), Preliminary meteorological and air quality studies upon the natural climatic Ciric, Iasi area.
- [90] O. Rusu, A. Timofte, M.M. Cazacu, S.O. Gurlui, F.Brinza, L.Leontie, International Physics Conference - Tim14, 20 – 22 Noiembrie 2014, West University of Timisoara, Romania. (2014), A case study of meteorological parameters near water accumulations with complementary regional data.
- [91] O. Rusu, A. Cocean, V. Pelin, A. Timofte, M. Cazacu, S. Gurlui, PM-5, Organized by the University POLITEHNICA of Bucharest, and the Academy of Romanian Scientists, between November 10-11, 2016. (2016), Hotspots air quality and meteorological parameters behavior over the Iasi City, The fifth edition of the International Colloquium “Physics of Materials”.
- [92] O. Rusu, F. Unga, I. Popovici, V. Grasu, A. Timofte, O.G. Tudose, M.M. Cazacu, 12th International Conference Environmental Legislation, Safety Engineering and Disaster Management. (2018) Evaluation of Air Quality from Measurement Campaign Organised in the Crossing of Podul De Piatra – Iasi City, During February 2018.
- [93] EPA, (2017), What are one-hour and 24-hour averages? Environment Protection Authority Victoria | EPA Victoria., <https://www.epa.vic.gov.au/your-environment/air/air-pollution/pm25-particles-in-air/what-are-one-hour-and-24-hour-averages> (accessed June 30, 2018).
- [94] I. Kloog, B. Ridgway, P. Koutrakis, B.A. Coull, J.D. Schwartz, Epidemiology (Cambridge, Mass.). 24 (2013) 555–61.
- [95] Camfil, PM 1 – the new focus to protect human health, 2012PM 1 – the new focus to protect human health., https://www.camfil.com/FileArchive/Brochures/Standards/PM1_is_most_harmful_EN.pdf (accessed June 30, 2018).
- [96] V. Pelin, O. Rusu, M.M. Cazacu, I. Sandu, S. Gurlui, V. Ciocan, I. Radinschi, I.G. Sandu, Annals of the Academy of Romanian Scientists, Series on Engineering Sciences Volume. 10 (2018) 17–28, Comparative assessment on colorimetric change of calcareous geomaterials exposed in urban and periurban environmental conditions from Iasi city – Romania.
- [97] V. Pelin, O. Rusu, I. Sandu, V. Vasilache, S. Gurlui, A. V. Sandu, M.M. Cazacu, I.G. Sandu, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 209 (2017) 012080.
- [98] V. Pelin, O. Rusu, M.M. Cazacu, S. Gurlui, A. V Sandu, I. Radinschi, V. Ciocan, I. Sandu, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 374 (2018) 012091.
- [99] O. Rusu, V. Pelin, M.M. Cazacu, B. Apăvăloaei, T.C. Dumitriu, I. Sandu, S. Gurlui, 12th International Conference Environmental Legislation, Safety Engineering and Disaster Management. (2018), The Perfect Pollution: an Overview of the Concept and Approaches to Evaluating of Irreversible Urban Development. A Case Study.

ACTIVITATE ȘTIINȚIFICĂ

Lucrări publicate în reviste ISI:

1. G. Bulai, **O. Rusu**, M. M. Cazacu, F. Tudorache, B. Chazallon, C. Focsa, and S. Gurlui, “Structural, magnetic and humidity sensing properties of rare earth doped cobalt ferrite thin films synthesized by pulsed laser deposition,” *Journal of Ovonic Research*, vol. 14, no. 2, pp. 119–128, 2018.

IF: 0.618; AIS: 0.097

2. M. M. Cazacu, O. G. Tudose, A. Timofte, **O. Rusu**, L. Apostol, L. Leontie, S. Gurlui, A case study of the behavior of aerosol optical properties under the incidence of a saharan dust intrusion event, *Applied Ecology and Environmental Research*, 2016,

IF: 0.681; AIS: 0.160

Citări:

2.1: A. Cocean, V. Pelin, M. M. Cazacu, I. Cocean, I. Sandu, S. Gurlui, and F. Iacomi, “Thermal effects induced by laser ablation in non-homogeneous limestone covered by an impurity layer,” *Applied Surface Science*, vol. 424, no. 3, pp. 324–329, 2017.

3. V. Pelin, **O. Rusu**, I. Sandu, V. Vasilache, S. Gurlui, A. V. Sandu, M. M. Cazacu, and I. G. Sandu, “Approaching on Colorimetric Change of Porous Calcareous Rocks Exposed in Urban Environmental Conditions from Iasi - Romania,” *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 209, no. 1, p. 012080, 2017.

Citări:

3.1: B. Ratoi, V. Pelin, I. Sandu, M. Branzila, and I. G. Sandu, “Hidden message in stone masonry of Galata monastery - Iasi city, Romania,” *International Journal of Conservation Science*, vol. 9, no. 1, pp. 151–164, 2018.

3.2: V. Pelin, I. G. Breaban, I. Sandu, and S. Gurlui, “The Atmospheric Pollution Influence on the Surface Structures of Porous Geomaterials in Correlation with Some Natural Radionuclides,” *Revista de chimie*, vol. 68, no. 6, pp. 1333–1340, Jun. 2017.

Lucrări publicate în reviste BDI:

1. V. Pelin, **O. Rusu**, M. M. Cazacu, S. Gurlui, A. V. Sandu, I. Radinschi, V. Ciocan, and I. Sandu, “Assessment of Hydrophobic Coating on Porous Calcareous Rocks Surface Exposed in Urban Ambient Air Pollution,” *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 374, no. 1, p. 012091, Jun. 2018.

2. S. Gurlui, M. M. Cazacu, A. Timofte, **O. Rusu**, G. Bulai, and D. Dimitriu, "Space- and time-resolved Raman and breakdown spectroscopy: Advanced lidar techniques," EPJ Web of Conferences - The 28th International Laser Radar Conference (ILRC 28), vol. 176, pp. 1–4, 2018.

3. V. Pelin, **O. Rusu**, M. M. Cazacu, I. Sandu, S. Gurlui, V. Ciocan, I. Radinschi, and I. G. Sandu, "Comparative assessment on colorimetric change of calcareous geomaterials exposed in urban and periurban environmental conditions from Iasi city – Romania," Annals of the Academy of Romanian Scientists, Series on Engineering Sciences Volume, vol. 10, no. 1, pp. 17–28, 2018.

4. Marius-Mihai Cazacu, Ovidiu Gelu Tudose, **Oana Rusu**, Adina Elena Scripa (Tudose), Irina Radinschi, An overview of remote sensing techniques for the tropospheric aerosols monitoring. A case study, Bulletin of the Polytechnic Institute of Iasi, Romania, Section Mathematics. Theoretical Mechanics, Physics, Vol. 63 (67), Nr. 2, pp. 43-60, ISSN 1244-7863, 201, 2017

Lucrari prezentate la conferinte nationale și internaționale

1. **O. Rusu**, L. Leontie, B. Albina, A. T., I. A. Popescu, A. Timofte, G.Tiron, M. M. Cazacu, S. O. Gurlui, *Monitorizarea factorilor de mediu in zona de agrement Ciric in vederea identificarii intruziunilor de poluanti*, National Conference on Physics and Modern Education Technologies - FTEM 2015, 15-16 Mai 2015, Iași, România;

2. **O. Rusu**, L. Leontie, F. Brînză, S. Gurlui, *Rezultate preliminare privind influența unor acumulări de apa asupra unor funcții climatice*, Sesiunea de comunicări Științifice Studentești – FARPHYS 2014.

3. M. M. Cazacu, A. Timofte, **O. Rusu**, B. Albina, G. Bulai, L. Leontie, and S. Gurlui, *Advanced optical remote sensors for airborne and spaceborne platforms*, International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices, 31 August - 4 Septembrie 2015, Budva, Montenegro;

4. **O. Rusu**, A. Timofte, M. M. Cazacu, B. Albina, G. Tiron, L. Leontie, S. O. Gurlui, *A case study of the transport processes of tropospheric aerosols over the Ciric-Iasi leisure area*, Workshop on Condensed matter research by means of neutron scattering methods, 4 – 7 Iulie, 2015, Constanța, România;

5. B. Albina, **O. Rusu**, A. Timofte, M. M. Cazacu, L. Leontie, G. Tiron, S. O. Gurlui, *Monitoring the environmental factors in Ciric Leisure Area to identify pollutant intrusions*, International Symposium: Present Environment and Sustainable Development, Iași, România, 5 – 7 Iunie, 2015;

6. **O. Rusu**, A. Timofte, M.M. Cazacu, S.O. Gurlui, F.Brinza, L.Leontie, *A case study of meteorological parameters near water accumulations with complementary regional data*, International Physics Conference - Tim14, 20 – 22 Noiembrie 2014, West University of Timisoara, Romania.

7. M. M. Cazacu, A. Timofte, **O. Rusu**, G. Bulai, S. Gurlui, Study of the physico-chemical properties of the atmosphere dynamics: long distance remote laser induced raman & breakdown spectroscopy, Environment & Progress, Simpozion național cu participare internațională, 30 Octombrie 2015 – prezentare orală.

8. B. Albina, M.M. Cazacu, **O. Rusu**, G. Bulai, S. Gurlui, K. Stebel, Preliminary investigation of Turceni power plant SO₂ emissions by imaging techniques, Environment & Progress, Simpozion național cu participare internațională, 30 Octombrie 2015 – prezentare poster.

9. B. Albina, **O. Rusu**, G. Tiron, S. Gurlui, M. Cazacu, *New trends in AERONET parameters variations at Iasi area*. Preliminary results, ELSESEDIMA 11th International Conference, 26 - 28 may 2016, Cluj-Napoca

10. M. Iftime, **O. Rusu**, L. Leontie, A. Banica, I.G. Breaban, M. Cazacu, A. Timofte, S. Gurlui, *Influence of traffic and meteorological factors on the physical and chemical properties of urban pollutants in Iasi City*, ELSESEDIMA 11th International Conference, 26 - 28 may 2016, Cluj-Napoca

11. **O. Rusu**, A. Timofte, M. Cazacu, G. Bulai, S. Gurlui, *Preliminary meteorological and air quality studies upon the natural climatic Ciric, Iasi area*. ELSESEDIMA 11th International Conference, 26 - 28 may 2016, Cluj-Napoca

12. V. Pelin, I. Sandu, M. Brânzilă, I.G. Breaban, **O. Rusu**, G. Tiron, G. Bulai, N. Cimpoesu, S. Gurlui, M. Cazacu, *Study of the polluting factors influencing the old road bridge in Iasi county*, ELSESEDIMA 11th International Conference, 26 - 28 may 2016, Cluj-Napoca

13. M. M. Cazacu, A. Timofte, **O. Rusu**, B. Albina, G. Bulai, and S. Gurlui, Workshop: *Contributii romanesti in domeniul mediului si observarii Pamantului*, 20 Septembrie 2016, Observatorul Atmosferic Roman, Magurele, Romania

14. A. Cocean, V. Pelin, **O. Rusu**, M.M. Cazacu, S. Gurlui, F. Iacomi, *Pollutants influences on the weathering of buildings architecture in Iasi City: laser restoration, experiment and modeling*, EBUILT-2016, Faculty of Civil Engineering and Building Services Iasi

15. **O. Rusu**, A. Cocean, V. Pelin, A. Timofte, M. Cazacu, S. Gurlui, *Hotspots air quality and meteorological parameters behavior over the Iasi City*, The fifth edition of the International Colloquium 'Physics of Materials' - PM-5, organized by the University POLITEHNICA of Bucharest, and the Academy of Romanian Scientists, between November 10-11, 2016.

16. B. Albina, **O. Rusu**, G. Tiron, S. Gurlui, M. Cazacu, *AERONET parameters behavior over of Moldova area*, The fifth edition of the International Colloquium 'Physics of Materials' - PM-5, organized by the University POLITEHNICA of Bucharest, and the Academy of Romanian Scientists, between November 10-11, 2016.

17. V. Pelin, M. Munteanu, V. Vasilache, I. Sandu, **O. Rusu**, S. Gurlui, M. M. Cazacu, M. Brânzilă, I. G. Sandu, *Hydrophobization and consolidation treatments perspectives in restoring indigenous calcareous lithic materials*, The 6th National Conference of Applied Physics, CNFA 2016, November 26 - 27, 2016, Iasi, Romania

18.G. Bulai, S. Irimiciuc, F. Husanu, O. Rusu, M.M. Cazacu, S. Gurlui, Characterization of cobalt ferrite laser induced plasma by optical emission spectroscopy, ICOLS 2017 - International Conference on Laser Spectroscopy. Palais des Congres, Arcachon, France, July 2 - 8, 2017

19.G. Bulai, S. Irimiciuc, F. Husanu, O. Rusu, M. M. Cazacu, S. Gurlui, Optical emission spectroscopy analysis of fe, co and cfe₂o₄ laser induced plasmas, the 9th International Conference on Advanced Materials: ROCAM 2017

20.M. M. Cazacu, G. Bulai, A. Timofte, A. Rosu, E. R. Rotaru, B. Albina, O. Rusu, O.G. Tudose, F. Husanu, L. Leontie, S. Gurlui. Map of the pollutants in Iasi City: atmospheric and terrestrial measurements, International Symposium "Present Environment and Sustainable Development" PESD 2017, 2-4 June 2017, Iași

21.M.M. Cazacu, G. Bulai, A. Timofte, A. Rosu, O. Rusu, F. Husanu, L. Leontie, S. Gurlui „Space-and time-resolved aerosols emission spectroscopy: advanced LIDAR techniques for environmental approach”, Advances On Photocatalysis, AdvPhotoCat-E 2017, The 2nd International Workshop, Technological Educational Institute (TEI) of Crete, Heraklion, Greece, July 14 and 16, 2017

22.Gurlui Silviu, Cazacu Marius Mihai, Timofte Adrian, Rusu Oana, Bulai Georgiana, Dan Dimitriu, Space- and time-resolved Raman and breakdown spectroscopy: Advanced lidar techniques, 28th International Laser Radar Conference, Bucharest, Romania, June 25-30, 2017;

23.V. Pelin, O. Rusu, I. Sandu, V. Vasilache, S. Gurlui, A.V. Sandu, M.M. Cazacu, I.G. Sandu, Approaching on Colorimetric Change of Porous Calcareous Rocks Exposed in Urban Environmental Conditions from Iasi – Romania, EUROINVENT - ICIR 2017, International Conference on Innovative Research, Iasi – Romania, May 25th to 26th 2017

24.Alexandru Cocean, Oana Rusu, Alin Rosu, Georgiana Bulai, Adrian Timofte, Iuliana Cocean, Marius-Mihai Cazacu, Silviu-Octavian Gurlui, Space-and-Time Characterization of Trace Pollutants over Iasi City. Laser Induced Raman & Breakdown Spectroscopy Techniques, ELSESEDIMA, Cluj, 2018

25.Oana Rusu, Vasile Pelin, Marius Mihai Cazacu, Bobi Apăvăloaei, Tony Cristian Dumitriu, Ion Sandu, Silviu Gurlui, The Perfect Pollution: an Overview of the Concept and Approaches to Evaluating of Irreversible Urban Development. A Case Study, ELSESEDIMA, Cluj, 2018

26.O. Rusu, F. Unga, I. Popovici, V. Grasu, A. Timofte, O. G. Tudose, and M. M. Cazacu, "Evaluation of Air Quality from Measurement Campaign Organised in the Crossing of Podul De Piatra – Iasi City, During February 2018," 12th International Conference Environmental Legislation, Safety Engineering and Disaster Management, 2018.