

Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați  
Școala doctorală de Inginerie Mecanică și Industrială



# TEZĂ DE DOCTORAT

## REZUMAT

**UTILIZAREA TEHNICII SPECTROSCOPIEI OPTICE DE  
ABSORBȚIE DIFERENȚIALĂ ÎN CUANTIFICAREA  
POLUĂRII ATMOSFERICE CU DIOXID DE AZOT**

**Doctorand,**  
ROȘU Adrian

**Conducător științific,**  
Prof. univ.dr.ing. GEORGESCU P. Lucian

**Seria I 4 Inginerie Industrială Nr 53  
GALAȚI  
2018**



# TEZĂ DE DOCTORAT

## REZUMAT

### UTILIZAREA TEHNICII SPECTROSCOPIEI OPTICE DE ABSORBȚIE DIFERENȚIALĂ ÎN CUANTIFICAREA POLUĂRII ATMOSFERICE CU DIOXID DE AZOT

<b>Doctorand:</b>	ROȘU Adrian
<b>Conducător științific:</b>	Prof. univ. dr. ing. GEORGESCU Puiu Lucian - Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați
<b>Președinte:</b>	Prof. univ. dr. ing. RUSU Eugen-Victor-Cristian - Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați
<b>Referenți științifici:</b>	Conf. dr. ing. PREDĂ Ciprian Ion - Universitatea de Vest din Timișoara Prof. univ. dr. fiz. VOICULESCU Mirela - Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați CS I dr. fiz. NICOLAE Doina - Institutul National de Cercetare Dezvoltare in Optoelectronica

Seria I 4 Inginerie Industrială Nr 53

GALAȚI

2018

Seriile tezelor de doctorat sustinute public în UDJG începând cu 1 octombrie 2014 sunt:

Domeniul ȘTIINȚE INGINEREȘTI

Seria I 1: **Biotehnologii**

Seria I 2: **Calculatoare și tehnologia informației**

Seria I 3: **Inginerie electrică**

Seria I 4: **Inginerie industrială**

Seria I 5: **Ingineria materialelor**

Seria I 6: **Inginerie mecanică**

Seria I 7: **Ingineria produselor alimentare**

Seria I 8: **Ingineria sistemelor**

Domeniul ȘTIINȚE ECONOMICE

Seria E 1: **Economie**

Seria E 2: **Management**

Domeniul ȘTIINȚE UMANISTE

Seria U 1: **Filologie- Engleză**

Seria U 2: **Filologie- Română**

Seria U 3: **Istorie**

## MULȚUMIRI

Odată cu finalizarea studiilor și a cercetărilor prezentate în această lucrare doresc să transmit sincere mulțumiri tuturor persoanelor care au contribuit la elaborarea acestei teze printr-un sfat, o idee, o discuție de încurajare sau de îndrumare în direcția de cercetare urmărită.

În primul rând doresc să-i mulțumesc pe această cale domnului prof. dr. ing. Lucian P. Georgescu, sub îndrumarea căruia a fost dusă la bun sfârșit această teză. Sincere aprecieri pentru suportul științific, pentru implicarea și susținerea oferită în decursul perioadei de formare personală și profesională încă din timpul facultății. Totodată, îi mulțumesc pentru însuflarea dorinței de a cunoaște și a cerceta domeniul științelor exacte contrar înclinațiilor artistice dezvoltate în perioada liceului.

Doresc să adresez mulțumiri speciale colegilor dr. ing. Constantin Daniel-Eduard și dr. Alexis Merlaud (BIRA-IASB) pentru amabilitatea cu care m-au îndrumat prin sfaturi și discuții științifice pentru dobândirea și dezvoltarea cunoștințelor în domeniul spectroscopiei optice de absorbție diferențială. De asemenea, le mulțumesc pentru sprijinul și oportunitatea oferită de a participa la numeroase proiecte de cercetare, conferințe, workshopuri și studii efectuate în acest domeniu în țară și în străinătate.

Sincere mulțumiri doresc să adresez doamnei prof. dr. Mirela Voiculescu pentru amabilitatea și implicarea cu care m-a ajutat în dobândirea cunoștințelor necesare abordării unor subiecte științifice.

Mulțumesc întregului grup de cercetători la BIRA-IASB, în special dr. Michel Van Roozandael, dr. François Hendrick, Caroline Fayt, dr. Frederik Tack și Gaia Pinardi, pentru ajutorul oferit în dobândirea cunoștințelor în domeniul tehnicii DOAS, pentru amabilitatea, sfaturile și suportul științific oferite în timpul conferințelor, a campaniilor de măsurători și în timpul stagiului efectuat la BIRA – IASB.

Țin să mulțumesc în mod deosebit colegului meu ing. Arseni Maxim pentru sfaturile și suportul moral și științific oferit în demersul cercetărilor efectuate de-a lungul celor trei ani de studii doctorale. De asemenea, mulțumesc colegelor mele lect. dr. Cătălina Țopa și lect. dr. Corina Bocăneală pentru ideile și susținerea morală oferită.

Pe această cale aș dori să mulțumesc întregului colectiv de profesori de la Facultatea de Științe și Mediu din Galați sub îndrumarea cărora m-am format de-a lungul anilor de studenție pentru a urmări acest drum al științelor exacte. Printre aceștia aș dori să îi numesc în mod deosebit pe: prof. dr. Cătălina Iticescu, S.L. dr. ing. Dumitru Dima, prof. dr. habil. Gabriel Murariu, prof. dr. Rodica Dinică, conf. dr. Bianca Furdui, lect. dr. Mihaela Timofti.

În încheiere vreau să mulțumesc din suflet familiei mele și prietenilor care m-au suținut moral și afectiv pe întreaga perioadă a studiilor doctorale, susținere ce a avut un impact deosebit de important în elaborarea prezentei teze de doctorat.

Cercetările și experimentele cuprinse în această teză au fost finanțate prin proiectul „DEterminarea Distribuției spațiale a Compoziției ATmosferice folosind tehnica DOAS pe platforme mobile” (DEDICAT-DOAS) PN-II-RU-TE-2014-4-2584, și cofinanțat de Guvernul României și Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați.

## REZULTATELE CERCETĂRII\*

### ARTICOLE PUBLICATE ÎN REVISTE COTATE ISI WEB OF KNOWLEDGE

- L1.** Roșu, A., D. E. Constantin, L. Georgescu. "Air pollution level in Europe caused by energy consumption and transportation" Journal of Environmental Protection and Ecology no 17.1, pg 1-8, 2016, (FI=0.774).
- L2.** Constantin, Daniel-Eduard, Alexis Merlaud, Mirela Voiculescu, Michel Van Roozendael, Maxim Arseni, **Adrian Roșu**, Lucian Georgescu. "NO<sub>2</sub> AND SO<sub>2</sub> observations in SouthEast Europe using mobile DOAS observations" Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences 12, no. 2, 323-328, 2017, (FI=0.886)
- L3.** M. Arseni, **A. Roșu**, D.E. Constantin, C. Bocaneală, L. P. Georgescu, „Flood hazard monitoring using the geographic information systems and remotely sensed data”, Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences 12, no. 2, 329-334, 2017, (FI=0.886)

### ARTICOLE PUBLICATE ÎN REVISTE INDEXATE ISI (PROCEEDINGS ISI WEB OF KNOWLEDGE)

- P1.** Lucian Dimitrievici, Daniel-Eduard Constantin, **Adrian Rosu**, Luminita Moraru, „A perspective view of O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> evolution above several important cities during 2005-2016 using UV-Vis observations from space”, RAD Conference Proceedings, vol. 2, pp. 191–194, 2017.

### ARTICOLE PUBLICATE ÎN REVISTE INDEXATE BDI/B

- B1.** Roșu, A., Roșu, B., Arseni, M., Constantin, D. E., Voiculescu, M., Georgescu, L. P., Van Roozendael, M., „Tropospheric nitrogen dioxide measurements in South-East of Romania using zenith-sky mobile DOAS observations”, TEHNOMUS - New Technologies and Products in Machine Manufacturing Technologies, No. 24, pp 189-194, 2017.
- B2.** A. Roșu, D.E. Constantin, C. Bocaneala, M. Arseni, L. P. Georgescu, „Corelation between O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> and UV index in Romania” Annals Of “Dunarea De Jos” University of Galati Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics Fascicle II, Year VIII (XXXIX), No. 1, pp.61-65, 2016.
- B3.** A. Roșu, D.E. Constantin, C. Bocaneala, M. Arseni, L. P. Georgescu „Evolution of NO<sub>2</sub> in five major cities in Europe using remote satellite observations and in situ measurements” Annals Of “Dunarea De Jos” University of Galati Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics Fascicle II, Year VIII (XXXIX), No. 1, pp.66-70, 2016.
- B4.** Adrian Rosu, Daniel-Eduard Constantin, Corina Bocaneala, Mirela Voiculescu, and Lucian Puiu Georgescu, ”NO<sub>2</sub> evolution at global level using the space instruments SCIAMACHY, OMI and GOME-2”, Geophysical Research Abstracts Vol. 18, EGU2016-pp.8281, 2016.
- B5.** Roșu, A., Roșu, B., Constantin, D. E., Bocăneală, C., Arseni, M., Georgescu, L. P., ”Overview of NO<sub>2</sub> ambient concentrations trends in Europe”, Annals of the University Dunarea de Jos of Galati: Fascicle II, Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics, No.2, pp 248-253, 2016.
- B6.** M. Arseni, **A. Roșu**, D.E. Constantin, C. Bocaneala and L. P. Georgescu, „Photogrammetric Applications using UAV Systems”, Annals Of “Dunarea De Jos” University of Galati Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics Fascicle II, Year VIII (XXXIX) No. 1, pp.37-43, 2016.

- B7.** Maxim Arseni, **Adrian Roșu**, Lucian Puiu Georgescu, Gabriel Murariu „*Single beam acoustic depth measurement techniques and bathymetric mapping for Catusa Lake from Galati*” Annals Of “Dunarea De Jos” University of Galati Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics Fascicle II, Year VIII (XXXIX), No. 2, pp.281-285, 2016.
- B8.** Maxim, A., **Adrian, R.**, Alina-Florina, N., Lucian, G. P., Daniel-Eduard, C. „*COMPARISON OF MODELS AND VOLUMETRIC DETERMINATION FOR CATUSA LAKE GALATI*”, TEHNOMUS - New Technologies and Products in Machine Manufacturing Technologies, No. 24, pp 67 - 71, 2017.
- B9.** **Roșu, A.**, Voiculescu, M., Georgescu, L. P., Constantin, D. E., „*Assessment of emissions from vehicles based on IOA analysis*”, Annals of the University Dunarea de Jos of Galati: Fascicle II, Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics, Vol. 38 Issue 2, p177-182, 2015,
- B10.** **Adrian Roșu**, Mirela Voiculescu, Lucian Puiu Georgescu, Daniel Eduard Constantin, „*Influence of meteorological parameters on energy efficiency of buildings*”, TEHNOMUS - New Technologies and Products in Machine Manufacturing Technologies No 22, pg 291-296, 2015.

#### **ARTICOLE COMUNICATE ÎN CADRUL CONFERINȚELOR**

##### **PREZENTĂRI ORALE**

- PO1.** **Roșu, A.**, Roșu, B., Arseni, M., Constantin, D. E., Voiculescu, M., Georgescu, L. P., Van Roozendaal, M.: „*Tropospheric nitrogen dioxide measurements in South-East of Romania using zenith-sky mobile DOAS observations*”, prezentare orală în cadrul conferinței internaționale The 19th International Conference New Technologies and Products in Machine Manufacturing Technologies, Mai 2017.
- PO2.** **Rosu A.**: „*Măsurători ale gazelor din atmosfera utilizând tehnica DOAS*”, Natural versus anthropogenic causes of climate variability and feedback from bio-geo-chemical processes – prezentare orală în cadrul conferinței naționale NatClimVAR, Bucuresti, Romania, 18 Oct. 2016.
- PO3.** **Adrian Roșu**, Daniel-Eduard Constantin, Mirela Voiculescu, Corina Bocăneală, Lucian Georgescu, „*Health and Quality of Life in Europe Related to NO<sub>2</sub> pollution from the perspective of remote satellite-based and in situ observations*”, prezentare orală în cadrul conferinței internaționale 11th International Conference ELSEDIMA Mai 27, 2016.
- PO4.** D.E. Constantin, A. Merlaud, M. Voiculescu, M. van Roozendaal, M. Arseni, **A. Roșu** and L. Georgescu, „*NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> observations in South-East Europe using mobile DOAS measurements*” prezentare orală în cadrul conferinței internaționale 11th International Conference ELSEDIMA Mai 26, 2016.
- PO5.** **Adrian Roșu**, Mirela Voiculescu, Lucian Puiu Georgescu, Daniel Eduard Constantin, „*Influence of meteorological parameters on energy efficiency of buildings*”, prezentare orală în cadrul conferinței internaționale The 17th International Conference New Technologies and Products in Machine Manufacturing Technologies, Mai 2015.

##### **PREZENTĂRI TIP POSTER**

- PP1.** Merlaud, A., Tack, F., Van Roozendaal, M., Constantin, D., **Rosu, A.**, Riffel, K., Donner, S., Wagner, T., Schreier, S., Richter, A., Eskes, H., Douros, J.: „*Synergetic use of the Mobile-DOAS measurements during Cindi-2*”, AS3.14/GI2.14, EGU2018-18038, 2018

- PP2. Adrian Roșu**, Bogdan Roșu, Maxim Arseni, Corina Bocăneală, Daniel-Eduard Constantin, Mirela Voiculescu, Lucian Puiu Georgescu, „*Determination of Nitrogen Dioxide using a new DOAS Instrument with two Dimensional Axes*” prezentare în format poster în cadrul conferinței naționale 5th Edition of CSSD-UDJG, Galați, 8-9 June 2017.
- PP3. Adrian Roșu**, Bogdan Roșu, Daniel Eduard Constantin, Maxim Arseni, Corina Bocaneală, and Lucian Puiu Georgescu, „*Estimation of NO<sub>2</sub> concentrations derived from DOAS mobile measurement in South-East of Romania*”, prezentare tip poster în cadrul conferinței internaționale INTERNATIONAL U.A.B. – B.EN.A. Conference Environmental Engineering and Sustainable Development, Alba Iulia, Romania, May 26, 2017.
- PP4. Adrian Roșu**, Daniel-Eduard Constantin, Corina Bocaneala, Mirela Voiculescu, and Lucian Puiu Georgescu, „*NO<sub>2</sub> evolution at global level using the space instruments SCIAMACHY, OMI and GOME-2*”, prezentare tip poster în cadrul conferinței internaționale EGU2016, 18 Apr. 2016.
- PP5. A.Roșu**, D.E. Constantin, C. Bocaneala, M. Arseni and L. P. Georgescu: „*Evolution of NO<sub>2</sub> in five major cities in Europe using remote satellite observations and in situ measurements*” prezentare tip poster în cadrul conferinței internaționale Scientific Conference of Doctoral Schools of „Dunarea de Jos” University, Galati (CSSD-UDJG 2016), 3 June, 2016.
- PP6. A. Roșu**, D.E. Constantin, C. Bocaneala, M. Arseni and L. P. Georgescu, „*Corelation between O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> and UV index in Romania*”, prezentare tip poster în cadrul conferinței internaționale Scientific Conference of Doctoral Schools of „Dunarea de Jos” University, Galati (CSSD-UDJG 2016), 3 June, 2016.
- PP7. Arseni, M., Roșu, A., Nicolae A. F. , Georgescu L. P., Constantin, D. E.:** Comparison of models and volumetric determination for Catusa lake, Galati. THE 19th INTERNATIONAL CONFERENCE “NEW TECHNOLOGIES AND PRODUCTS IN MACHINE MANUFACTURING TECHNOLOGIES” TEHNOMUS XIX, Suceava – ROMANIA, May 12-13, 2017
- PP8. M. Arseni, A. Roșu**, D.E. Constantin, C.Bocaneală and L. P. Georgescu, „*Flood hazard monitoring using the Geographic Information Systems and remotly sensed data*” prezentare tip poster în cadrul conferinței internaționale 11th International Conference ELSEDIMA, May 27, 2016.
- PP9. Arseni Maxim, Roșu Adrian**, Georgescu Lucian, Murariu Gabriel, „*Assessing flooded surface area Using Landsat satellite data on Siret River downstream of lower Danube*”. Conferința Internațional U.A.B. – B.EN.A. Conference Environmental Engineering And Sustainable Development Alba Iulia, Romania May 25 - 27th, 2017.
- PP10. Maxim Arseni, Adrian Roșu**, Lucian Puiu Georgescu, Gabriel Murariu „*Single beam acoustic depth measurement techniques and bathymetric mapping for Catusa Lake from Galati*” prezentare tip poster în cadrul conferinței internaționale Scientific Conference of Doctoral Schools of „Dunarea de Jos” University, Galati (CSSD-UDJG 2016), 3 June, 2016.
- PP11. M. Arseni, A. Roșu**, D.E. Constantin, C. Bocaneala and L. P. Georgescu, „*Photogrammetric Aplications using UAV Systems*”, prezentare tip poster în cadrul conferinței internaționale Scientific Conference of Doctoral Schools of „Dunarea de Jos” University, Galati (CSSD-UDJG 2016), 3 June, 2016.

#### **PARTICIPĂRI ÎN PROIECTE DE CERCETARE NAȚIONALE**

- PN 1.** Proiectul „DEterminarea DIstribuției spațiale a Compoziției ATmosferice folosind tehnica DOAS pe platforme mobile” (DEDICAT-DOAS), PN-II-RU-TE-2014-4-2584, coordonator:

Universitatea Dunărea de Jos Galați, angajat în calitate de webmaster și expert domeniul tehnicii DOAS domeniul tehnicii DOAS domeniul tehnicii DOAS.

**PN 2.** Proiectul Mobilitate Cercetători (MC 1001) 4 – 18 Decembrie 2017, Finanțarea stagiului la institutul BIRA-IASB, finanțat de Guvernul României, partener Dunărea de Jos, subsemnatul angajat în calitate de director de proiect.

#### **PARTICIPĂRI ÎN PROIECTE DE CERCETARE INTERNAȚIONALE**

**PI 1.** Proiectul „The Airborne Romanian Measurements of Aerosols and Trace gases” (AROMAT-2), ESA Contract No.4000113511/NL/FF/gp, partener Universitatea Dunărea de Jos Galați, subsemnatul angajat în calitate de cercetător în domeniul tehnicii DOAS.

**PI 2.** Proiectul „Cabauw Intercomparison of Nitrogen Dioxide Measuring Instruments” (CINDI-2), contractul ESA 4000118533/16/I-Sbo, partener Universitatea Dunărea de Jos Galați, subsemnatul angajat în calitate de cercetător în domeniul tehnicii DOAS.

**PI 3.** Proiectul Technical Assistance For A Romanian Atmospheric Observation System (RAMOS) proiect finanțat de ESA-ESTEC prin contractul 4000118115/16/NL/FF/GP/2016, coordonator Institutul National de Cercetare Dezvoltare pentru Optoelectronica (INOE), partener Universitatea Dunărea de Jos Galați, subsemnatul angajat în calitate de cercetător în domeniul tehnicii DOAS.

**PI 4.** Proiectul Atmospheric studies in support of ESA's sentinel 4 and 5 products (ASSES), finanțat de ESA (505/2017) , coordonator Institutul National de Cercetare Dezvoltare Aerospaciala "Elie Carafoli" - INCAS (INCAS), partener Universitatea Dunărea de Jos Galați, subsemnatul angajat în calitate de webmaster și cercetător în domeniul tehnicii DOAS.

***\*Publicațiile și activitatea de cercetare prezentate anterior vor fi citate în teză cu indicativul și numărul aferent.***



## CUPRINS

MULȚUMIRI .....	iv
CUPRINS .....	ix
Introducere.....	xi
<b>CAPITOLUL 1 Atmosfera terestră, poluarea cu NO<sub>2</sub>, tehnici de măsurare a compoziției atmosferei.....</b>	<b>1 -</b>
1.1 Caracterizarea și dinamica atmosferei.....	1 -
1.2 Compuși de azot .....	1 -
1.3 Legislația în vigoare pentru stabilirea valorilor limită ale NO <sub>2</sub> din aerul ambiental .....	2 -
1.4 Stadiul actual al cunoașterii în domeniul tehnicilor de determinare a compoziției atmosferei.....	3 -
<b>CAPITOLUL 2 Tehnica DOAS și instrumente utilizate în teledetecția NO<sub>2</sub> .....</b>	<b>5 -</b>
2.1 Interacțiunea radiației solare cu atmosfera .....	5 -
2.2 Principiul spectroscopiei optice de absorbție. Legea Beer - Lambert.....	5 -
2.3 Principiul tehnicii DOAS .....	6 -
2.4 Aplicații DOAS.....	7 -
2.5 Modelul de transfer radiativ utilizat .....	9 -
2.6 Componenta spectrofotometrului și a sistemului optic extern utilizat .....	9 -
2.7 Software -ul utilizat în analiza spectrală.....	11 -
<b>CAPITOLUL 3 Cercetări proprii privind nivelul de poluare cu NO<sub>2</sub> în Europa .....</b>	<b>13 -</b>
3.1 Cercetări privind evoluția concentrațiilor de NO <sub>2</sub> în Europa .....	13 -
3.1.1 Date și metode utilizate .....	13 -
3.1.2 Rezultate și discuții.....	14 -
3.1.3 Concluzii.....	16 -
<b>CAPITOLUL 4 Comparația între măsurători DOAS la sol și observații satelitare utilizate pentru determinarea NO<sub>2</sub> .....</b>	<b>17 -</b>
4.1 Stadiul actual al observațiilor satelitare pentru determinarea NO <sub>2</sub> .....	17 -
4.2 Observarea evoluției conținutului troposferic de NO <sub>2</sub> în cinci orașe importante din Europa utilizând instrumente satelitare DOAS .....	18 -
4.2.1 Date și metode utilizate .....	18 -
4.2.2 Rezultate și discuții.....	19 -
4.2.3 Concluzii.....	21 -
4.3 Observații ale NO <sub>2</sub> în zona de Sud-Est a României utilizând tehnica DOAS mobilă în geometrie zenit .....	21 -
4.3.1 Date și metode utilizate .....	21 -
4.3.2 Rezultate și discuții.....	23 -
4.3.3 Concluzii.....	27 -
4.4 Determinari ale densităților troposferice de NO <sub>2</sub> utilizând tehnica DOAS la bordul unui autovehicul în Europa de Est .....	27 -

4.4.1	Metodologie.....	- 27 -
4.4.2	Compararea observațiilor ZSL - DOAS mobile cu observații satelitare ale senzorului OMI în estul Europei.....	- 29 -
4.4.3	Concluzii.....	- 31 -
4.5	Observații ZSL - DOAS efectuate la bordul unui autovehicul pentru determinarea NO <sub>2</sub> VCD troposferice în Europa .....	- 32 -
4.5.1	Comparații cu observații ale instrumentului satelitar OMI .....	- 33 -
4.5.2	Concluzii.....	- 39 -
4.6	Campanii de măsurători DOAS internaționale .....	- 40 -
4.6.1	Campania de măsurători AROMAT 2 .....	- 40 -
4.6.2	Campania de măsurători CINDI 2.....	- 43 -
4.6.3	Concluzii.....	- 45 -
<b>CAPITOLUL 5 Realizarea și utilizarea unui sistem inovativ de tip MAX – DOAS UGAL 2D - DOAS în detectarea NO<sub>2</sub> .....</b>		<b>- 46 -</b>
5.1	Caracteristicile instrumentului UGAL 2D - DOAS .....	- 46 -
5.2	Metodologie experimentală utilizată pentru detectarea NO <sub>2</sub> .....	- 47 -
5.3	Rezultate experimentale și discuții .....	- 48 -
5.4	Comparații între observații MAX - DOAS și ZSL - DOAS mobil .....	- 49 -
5.5	Concluzii .....	- 51 -
<b>CAPITOLUL 6 Contribuții personale și direcții de cercetare .....</b>		<b>- 53 -</b>
<b>Bibliografie.....</b>		<b>- 55 -</b>

Cuvinte cheie:

DOAS, ZSL-DOAS, MAX – DOAS, analiza spectrală, QDOAS, AMF,  $VCD_{\text{tropo}}$   $\text{NO}_2$ , observații ZSL-DOAS mobile, observații satelitare, OMI, cuantificarea poluării cu  $\text{NO}_2$ , hărți de predicție a dispersiei poluării cu  $\text{NO}_2$ , metode de interpolare, GIS, identificarea surselor de poluare cu  $\text{NO}_2$ , validarea observațiilor satelitare.

## Introducere

Atmosfera terestră reprezintă stratul planetar cu un rol foarte important în menținerea vieții și a echilibrului învelișului geografic. Învelișul atmosferic al planetei este compus din  $\text{N}_2$  (78%),  $\text{O}_2$  (21%), Ar (1%) și din alte gaze care reprezintă mai puțin de 0.1 din compoziția acesteia aflate în concentrație semnificativ mai mică, numite constituenți minori atmosferici. Abundența acestor gaze este controlată de interacțiunile și procesele dintre biosferă, hidrosferă și geosferă. Cu toate că acești constituenți minori prezintă o pondere mică în componența atmosferei, aceștia au un rol important în echilibrul radiativ și proprietățile chimice ale atmosferei. Printre acești constituenți minori ai atmosferei putem enumera:  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ , BrO etc.

Noțiunea de „poluare atmosferică” constituie în zilele noastre un termen extrem de uzual, fiind vehiculat la nivelul întregului glob. Conform legislației din România (Legea nr. 278/2013) poluarea este definită prin: ”Introducerea directă sau indirectă, ca rezultat al activității umane, de substanțe, vibrații, căldură sau zgomot în aer, apă ori sol, susceptibile să aducă prejudicii sănătății umane sau calității mediului, să determine deteriorarea bunurilor materiale sau să afecteze ori să împiedice utilizarea în scop recreativ a mediului și/sau alte utilizări legitime ale acestuia”: Se cunoaște astăzi că această noțiune include atât poluarea cauzată de sursele antropice, cât și de cele naturale. Sursele naturale sunt cele precum: incendiile forestiere, erupțiile vulcanice, dispersia polenului, eroziunea vântului, evaporarea COV etc iar cele artificiale sunt asociate activității antropice și revoluției industriale, considerate ca fiind principalele cauze ale poluării atmosferice.

Studierea poluării aerului a devenit din ce în ce mai importantă datorită unor fenomene ce sunt produse direct prin concentrarea gazelor poluante în anumite regiuni ale globului sau indirect prin fenomene precum ploaia acidă, smogul fotochimic, subțierea stratului de ozon etc.

În prezent distribuția spațio- temporală a acestor poluanți este monitorizată prin diverse metode și tehnici. Aceste metode de determinare sunt cuprind metode in situ, pentru monitorizarea și cuantificarea locală a variațiilor concentrațiilor de gaze, sau sunt utilizate sub formă de rețele de monitorizare la distanță, care oferă o imagine la nivel cvasicontinuu despre variația spațială a gazelor poluante pe suprafețe extinse. Amploarea și complexitatea fenomenelor de poluare necesită astăzi studiarea prin metode relativ ieftine și non-invazive ce pot conduce la realizarea de determinări de la distanță, determinări care prezintă acuratețe în cuantificarea surselor de poluare pe suprafețe extinse și pe suprafețe relativ restrânse.

În 1924 Gordon Dobson efectuează primele observații ale  $\text{O}_3$  din troposfera liberă utilizând principiul tehnicii spectroscopiei optice de absorbție diferențială (DOAS - **D**ifferential **O**ptical **A**bsorption **S**pectroscopy) (Dobson și Harrison, 1926).

Tehnica DOAS pasivă presupune utilizarea radiației solare ca vector de colectare a informațiilor legate de compoziția atmosferei. Această metodă de teledetecție este actuală și presupune costuri relativ mici pentru determinarea poluanților gazoși din atmosferei. Această tehnică permite determinarea numărului de molecule a poluanților gazoși integrat pe coloane verticale din straturile inferioare ale atmosferei. Metoda de determinare este utilizată încă din

1990 la bordul sateliților astfel încât este posibilă, prin acoperire globală, determinarea distribuției spațio-temporale a poluanților atmosferici.

Miniaturizarea și modernizarea spectrometrelor utilizate în observațiile efectuate prin această tehnică au făcut posibilă montarea acestor instrumente la bordul unui număr tot mai de platforme mobile precum: autovehicule, biciclete, avioane, motodeltaplane, UAV, vapoare, sateliți etc. Fiecare din platformele enumerate prezintă avantaje și dezavantaje în determinarea poluării aerului. Astfel, instrumentele satelitare sunt capabile astăzi să asigure acoperire globală zilnică însă la o rezoluție spațială de ordinul zecilor de kilometri pătrați (van Geffen et al., 2017), fiind puțin probabilă detectarea unor surse de dimensiuni mici (traficul rutier, platforme industriale mici, orașe mici etc.). Celelalte platforme mobile pot determina distribuția poluării la nivel local și chiar la nivel de stradă, însă limitările acestor platforme țin de traseul urmărit (bicicletă, autovehicul) sau de timpul de survolare (avion, motodeltaplan, UAV).

Dezvoltarea actuală a tehnicii DOAS cuprinde realizarea de profile troposferice ale gazelor poluante prin determinări efectuate la diferite unghiuri de observare față de orizontală. Acesta tehnică numită MAX – DOAS (**M**ulti **A**Xis **D**ifferential **O**ptical **A**bsorption **S**pectroscopy) poate fi utilizată în estimarea concentrației poluanților la diferite altitudini în troposferă prin cuplarea cu modele de simulare a transferului radiativ.

Teza este structurată în 6 capitole:

În Capitolul 1 este prezentat stadiul actual al cunoașterii în domeniul tehnici DOAS. Acest capitol cuprinde și informații legate de caracteristicile și dinamica atmosferei în transportul constituenților minori atmosferici.

Capitolul 2 descrie modul în care interacționează radiația solară cu atmosfera. Totodată, sunt reliefate și principiile de utilizare a tehnicii DOAS și a instrumentalului folosit.

Capitolul 3 prezintă două studii efectuate pentru evaluare poluării actuale cu NO<sub>2</sub> din Europa pentru pregătirea unor campanii de observații DOAS.

Capitolul 4 concentrează o serie de studii în care sunt prezentate corelări și similitudini între observațiile DOAS satelitare, măsurători ale rețelelor de monitorizare a calității aerului europene, observații DOAS efectuate de la bordul unui autovehicul asupra poluării cu NO<sub>2</sub> de la nivel local, regional (estul Europei) și European. De asemenea, sunt prezentate rezultatele unor campanii de măsurători DOAS efectuate în România (AROMAT – 2) și Olanda (CINDI – 2) în 2015, respectiv 2016. Aceste campanii prezintă modul în care poluarea atmosferică cu NO<sub>2</sub> este determinată sinergetic și complementar prin intermediul observațiilor DOAS mobile efectuate la sol și din aer.

În Capitolul 5 sunt descrise realizarea și utilizarea a unui nou instrument de tip MAX - DOAS și efectuarea, cu acesta, a unor observații MAX – DOAS la nivel local. Validarea secvenței de scanare a instrumentului a fost determinată prin comparații sinergetice cu observații ZSL - DOAS mobile.

Capitolul 6 expune și dezvoltă concluziile cercetărilor efectuate precum și perspectivele unor viitoare studii în domeniul spectroscopiei optice de absorbție diferențială.

În ansamblul direcția de cercetare prezentată în teza de doctorat s-a axat pe determinarea conținutului de dioxidul de azot din troposferă la nivel local, regional și european prin intermediul unor aplicații ale tehnicii DOAS la bordul unor platforme mobile la sol, aeropurtate și din spațiu. Subiectul principal al cercetărilor a fost determinarea unor corelări și similitudini în determinarea coloanelor troposferice de NO<sub>2</sub> între observațiile efectuate de la sol și din spațiu care a dus, ulterior, la abordarea, cu succes, a dezvoltării de noi instrumente și algoritmi de determinare a conținutului troposferic de NO<sub>2</sub>. Teza a fost realizată pe baza unor referințe bibliografice de actualitate, având în vedere acest lucru consider că rezultatele cercetărilor efectuate sunt de interes local, național și internațional, aducând un aport științific asupra determinării poluării atmosferei cu dioxid de azot prin utilizarea unei game largi de aplicații ale tehnicii DOAS.

## CAPITOLUL 1

# Atmosfera terestră, poluarea cu NO<sub>2</sub>, tehnici de măsurare a compoziției atmosferei

### 1.1 Caracterizarea și dinamica atmosferei

Dinamica aerului intervine în procesele atmosferice de schimb energetic și de substanță, astfel circulația atmosferică reprezintă un important factor al bilanțului energetic și de transport global (IPCC, 2007).

Atmosfera Pământului reprezintă învelișul gazos care înconjoară planeta, ce permite transferul energiei între soare și planetă de la o regiune a globului la alta. (Gugiuman, 1975).

Stratificarea învelișului atmosferic este dată de variația temperaturii și presiunii în funcție de altitudine. Atmosfera fiind astfel compusă din 5 straturi: troposfera, stratosferă, mezosfera, termosfera (denumită și ionosfera datorită fenomenelor aurorelor boreale), exosfera. Stratificarea atmosferei conform variației pe verticală a temperaturii și a presiunii poate fi observată în Figura 1.1.

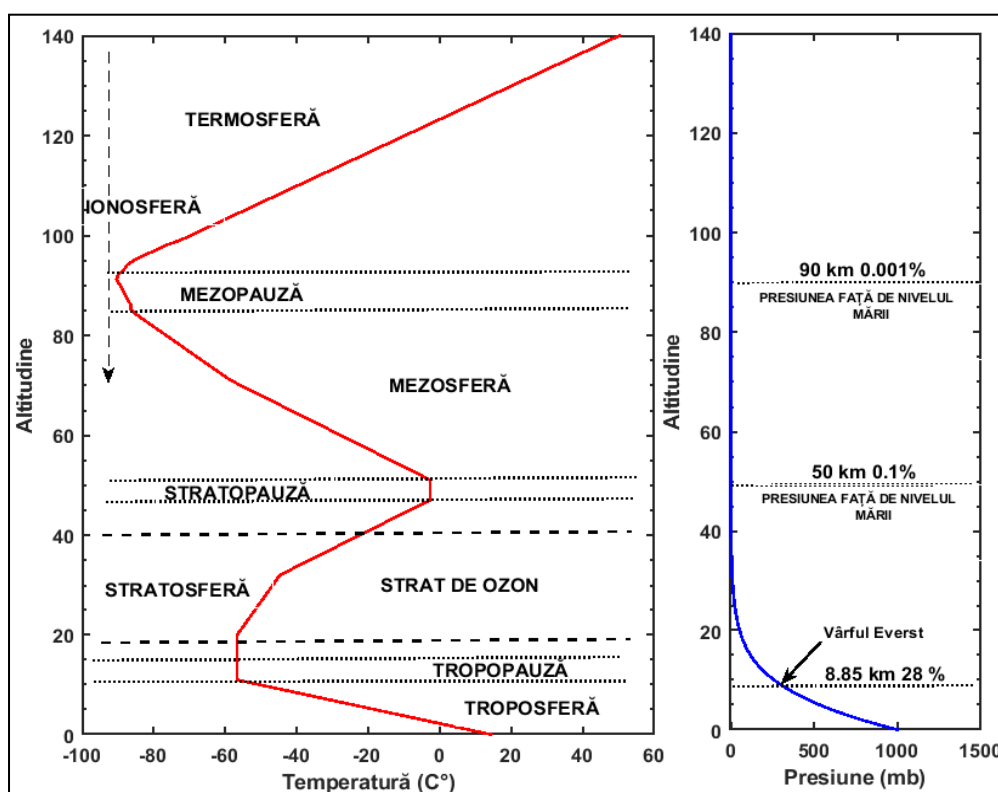


Figura 1.1: Straturile atmosferice, variația temperaturii și a presiunii pe verticală (adaptată după Brasseur și Solomon, 1986)

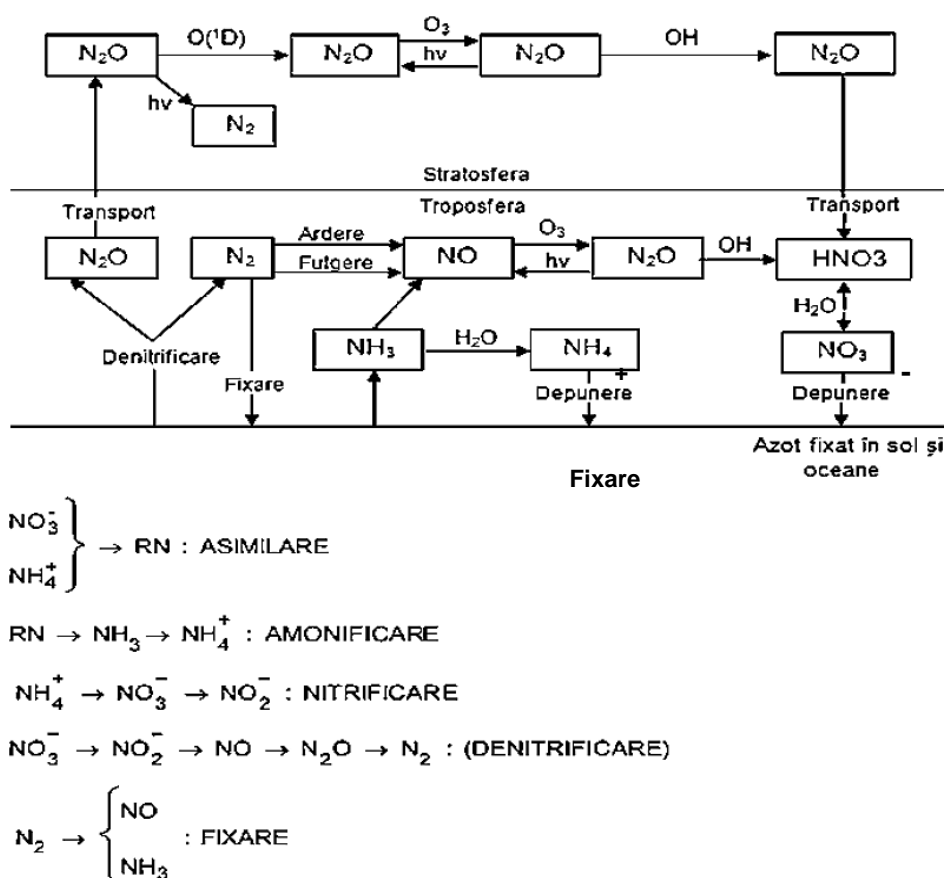
### 1.2 Compuși de azot

Azotul este un nutrient esențial pentru toate organismele vii. Principala sursă de N<sub>2</sub> este reprezentată de atmosfera terestră (78% azot). Azotul este utilizat de aproape toate

organismele vii în starea sa moleculară. Figura 1.2 prezintă principalele procese și surse de formare a oxizilor de azot care, în cele din urmă, sunt depozitați la suprafața Terrei și de care beneficiază procesele biologice.

Principali compuși minori atmosferici în care se află azotul sunt: protoxidul de azot (N<sub>2</sub>O), oxidul de azot (NO), dioxidul de azot (NO<sub>2</sub>), acidul azotic (HNO<sub>3</sub>) și amoniacul (NH<sub>3</sub>).

Dioxidul de azot este un gaz de culoare brun - roșiatic cu un miros înțepător. Colorația acestui compus este dată de capacitatea de a absorbi radiația solară la lungimi de undă cuprinse între 230 – 550 nm (banda UV-vizibil) putând fi astfel observat cu ochiul liber în zonele industriale sau în orașele mari în care concentrația acestuia depășește valoarea de 200 μg/m<sup>3</sup> (Seinfeld și Padis, 2016). Dioxidul de azot se formează în mod natural datorita descărcărilor electrice din atmosferă, a activităților particulelor energetice solare și a vulcanilor. Totodată, acest compus al azotului este emis prin procesele de ardere.



**Figura 1.2:** Procesele compuşilor de azot în atmosferă (adaptată după Seinfeld și Padis, 2016)

### **1.3 Legislația în vigoare pentru stabilirea valorilor limită ale NO<sub>2</sub> din aerul ambiental**

Organizația Mondială a Sănătății (WHO) propune valori limită pentru concentrația de NO<sub>2</sub> de 200 μg/m<sup>3</sup> pentru o oră de expunere și 40 μg/m<sup>3</sup> pentru valoarea medie anuală (WHO, 1997). Uniunea Europeană (UE) utilizează aceleași valori propuse de WHO ca praguri limită admise pentru concentrația de NO<sub>2</sub>. Aceste reglementări legislative asupra poluării cu NO<sub>2</sub> au intrat în vigoare prin Directiva 2008/50/EC în 2010 (EU, 2008). Prin această directivă, este admis un număr de 18 depășiri pe an ale valorii limită pentru o oră. România ca stat membru

UE se supune acestor reglementări implementând aceleași valori prin Legea 104/2011 privind calitatea aerului înconjurător.

În SUA valorile pragurilor limită au fost stabilite de Agenția pentru Poluarea Mediului (EPA) prin Standarde Naționale privind Calitatea Aerului Ambiental (NAAQS) fiind de  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  pentru valoarea maximă admisă pentru o oră și  $53 \mu\text{g}/\text{m}^3$  pentru valoarea medie anuală (<https://www3.epa.gov/airnow/no2.pdf>).

#### **1.4 Stadiul actual al cunoașterii în domeniul tehnicilor de determinare a compoziției atmosferei**

Cunoașterea atmosferei constă în înțelegerea proceselor fizice și chimice ce au loc la nivelul acesteia. Aceste fenomene sunt înțelese datorită unor studii și măsurători intense ale unor parametri relevanți pentru acestea.

Atunci când vorbim despre poluare ne referim la procesul prin care produși sau poluanți de natură gazoasă cu proprietăți oxidante sunt expulzați în atmosferă ca urmare a unui flux tehnologic industrial. Acești poluanți gazoși numiți „constituenți minori” ai atmosferei au o durată de viață în atmosferă de ordinul minutelor (Platt și Stutz, 2008). Determinarea cu precizie a distribuției spațiale a concentrației constituenților minori ai atmosferei utilizând metode de analiză analitică reprezintă o necesitate obiectivă datorită nevoii de rezultate cât mai rapide și de rezoluții tot mai bune.

La ora actuală există o întreagă varietate de tehnici dezvoltate și specializate în observarea constituenților minori atmosferici, câteva exemple de tehnici de observare fiind prezentate mai jos:

- Cromatografia de gaz (GC) - metodă universală de măsurare utilizată in situ sau în laborator;
- Spectroscopia optică - metodă de analiză universală utilizată in-situ și de la distanță pe baza radiației luminoase;
- Spectrometria de masă (MS) - metodă de analiză universală utilizată in-situ sau în laborator prin utilizarea tunurilor de electroni sau atomi;
- Chemiluminiscența – folosită în observarea profilelor de  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  (Sluis et al., 2010);

Tehnica spectroscopiei optice prezintă o serie de avantaje în efectuarea observațiilor atmosferice și anume are o sensibilitate ridicată, este selectivă, universală, poate fi utilizată de la distanță, iar rezultatele pot fi redată în rezoluții de până la  $0.7 \text{ nm}$  (Platt și Stutz, 2008).

Spectroscopia de absorbție joacă un rol proeminent în descoperirea proprietăților fizice și chimice ale atmosferei. Tehnica spectrometriei de absorbție poate fi clasificată în funcție de banda lungimilor de undă la care se fac observațiile.

Pricipalele aplicații de la distanță ale spectrometriei în banda UV/Vis sunt:

- Spectroscopia cu diodă de intensitate variabilă tip laser (TDLS);
- Spectroscopie Fotoacustică (PAS);
- Light Detection And Ranging (LIDAR);
- Absorbție Diferențială prin LIDAR (DIAL);
- Spectroscopia optică de absorbție diferențială (DOAS).

Tehnica DOAS (Spectroscopia Optică de Absorbție Diferențială) este utilizată în demonstrarea rapidă a distribuției spațiale a poluanților gazoși în straturile inferioare ale atmosferei. Este o metodă rapidă deoarece folosește radiația luminoasă ca un canal de colectare a informațiilor legate de abundența constituenților atmosferei:  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{BrO}$ ,  $\text{OCIO}$

**UTILIZAREA TEHNICII SPECTROSCOPIEI OPTICE DE ABSORBȚIE DIFERENȚIALĂ ÎN CUANTIFICAREA  
POLUĂRII ATMOSFERICE CU DIOXID DE AZOT**

and O<sub>4</sub> (Solomon et al., 1987, Johnston et al., 1989, Van Roozendaal et al., 1994, Richter et al., 1999, Wittrock, 2000). Tehnica DOAS se folosește în general la aplicații atât în modul pasiv (folosind surse naturale: Soarele, Luna și stele) cât și activ (surse artificiale: lămpi).

Evoluția istorică a tehnicii DOAS în paralel cu a geometriei de observare a gazelor din atmosferă este prezentată în Tabelul 1.1. Primele observații efectuate în geometrie zenit au demonstrat prezența gazelor poluante în stratosferă și troposferă. Realizarea măsurătorilor în geometria „Off Axis”(geometrie de observare în alte unghiuri decât zenit) realizată de Sanders (Sanders et al., 1993). Aceste cercetări reprezintă primul pas în dezvoltarea și utilizarea unei noi tehnici folosită în zilele noastre numită MAX - DOAS (**M**ulti **A**Xis **D**ifferential **O**ptical **A**bsorption **S**pectroscopy). Această tehnică poate fi utilizată în observații la diferite unghiuri de observare, cât și în măsurători de tip sun tracking (urmărește soarele pe bolta cerului).

Dezvoltarea tehnicii DOAS a dus la posibilitatea utilizării ei pe diferite platforme mobile (sateliți, mașini, UAV, vapoare, avioane etc.), ceea ce oferă posibilitatea de măsurători ale poluării atmosferice pe suprafețe mult mai extinse în diferite straturi atmosferice.

**Tabelul 1.1:** Istoria tehnicii DOAS. Aplicații ale tehnicii DOAS pentru troposferă și stratosferă utilizând diferite platforme și axe de observare. Gama de poluanți atmosferici (adaptare după Platt și Stutz, 2008)

Tehnica aplicată	Specii de gaze poluante analizate	Numarul de axe utilizate	Referințe
COSPEC	NO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , I <sub>2</sub> - Stratosferă	1, (S)	Millan et al. (1969), Davies (1970), Stoiber și Jepsen(1973), Hoff (1992)
DOAS în geometrie zenit utilizând radiația retroîmprăștiată	NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , OClO, BrO, IO Stratosferă și troposferă	1	Noxon (1975), Noxon et al. (1979), Harrison (1979), McKenzie și Johnston (1982), Solomon et al. (1987a, b, 1988, 1989, 1993), McKenzie et al. (1991), Fiedler et al. (1993); Pommereau și Piquard (1994); Eisinger et al. (1997); Wittrock et al. (2000)
Off-Axis DOAS și în geometrie zenit	Stratosferă OClO	2	Sanders et al. (1993)
Off-Axis DOAS	Stratosferă BrO	1	Arpaq et al. (1994)
DOAS în geometrie zenit	Troposferă IO, BrO	1	Kreher et al. (1997); Friess et al. (2001, 2004), Wittrock et al. (2000)
Off axis DOAS	Troposferă BrO	1	Miller et al. (1997)
Off-Axis DOAS la rasarit+direct DOAS moonlight	Profile NO <sub>3</sub>	2, S	Weaver et al. (1996), Solomon (1993), Smith et al. (1990, 1993)
Off Axis DOAS la rasarit	Profile troposferă NO <sub>3</sub>	1	Kaiser (1997), von Friedeburg et al. (2002)
DOAS măsurători aeropurtate	Stratosferă NO <sub>2</sub>	1	Wahner et al. (1989)
DOAS măsurători aeropurtate	Troposferă BrO	2	McElroy et al. (1999)
DOAS măsurători aeropurtate, Off Axis, zenit	Stratosferă măsurători aproape la sol O <sub>3</sub>	3	Petriloti et al. (2002)
MAX-DOAS	Profile ale constituenți minori atmosferici	8+, M	Wagner et al. (2002), Wang et al. (2003), Wagner et al. (2010, 2012), Heue et al. (2003)
MAX-DOAS	Profile troposferice de BrO	4, S	Hönninger și Platt (2002), Hönninger et al. (2004a,b,c)
MAX-DOAS	Profile Constituenți minori atmosferici	2–4, M	Löwe et al. (2002), Oetjen (2002), Heckel (2003), Wittrock et al. (2003, 2004)
MAX-DOAS	Pană de poluare a NO <sub>2</sub>	8, M	von Friedeburg (2003)
MAX-DOAS	BrO în stratul limită planetar marin	6, S/M	Leser et al. (2001, 2003)
MAX-DOAS	Fluxuri de emisii vulcanice de BrO și SO <sub>2</sub>	10, S	Bobrowski et al. (2003)
Multi-Axis-DOAS	Emisii BrO din lacuri sărate	4, S	Hönninger et al. (2004b)



## CAPITOLUL 2

### Tehnica DOAS și instrumente utilizate în teledetecția NO<sub>2</sub>

#### 2.1 Interacțiunea radiației solare cu atmosfera

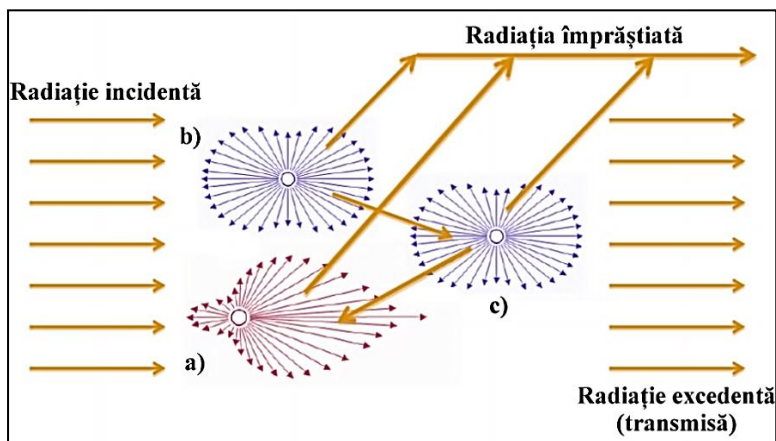
Există o gama variată de procese și fenomene ce stau la baza interacțiunilor dintre radiația electromagnetică și atmosfera terestră, printre care: absorbția, difuzia elastică difuzia inelastică, emisivitatea termică, fluorescența aerosolilor.

La nivelul atmosferei, radiația solară este absorbită de atomi și moleculele. Energia acestor particule crește de la o stare energetică inițială la o stare energetică mai mare egală cu energia fotonului absorbit.

Spectrul total al unei molecule este determinat prin diferența dintre două perechi de tranziții energetice la care se poate analiza molecula (Petty, 2006).

În atmosferă fotonul incident poate fi împrăștiat o singura dată (difuzie unică) sau de mai multe ori (difuzie multiplă). Cele două tipuri de împrăștiere sunt prezentate în Figura 2.2. Difuzia multiplă are loc de regulă în straturile inferioare ale atmosferei atunci când densitatea particulelor crește.

Fenomenele de difuzie a luminii ce au loc în atmosfera terestră sunt: Rayleigh, Mie și Raman. Acestea sunt guvernate de regimuri diferite de împrăștiere a radiației fiind prezentate în Figura 2.1.



**Figura 2.1:** Schemă a procesului de împrăștiere multiplă în atmosferă. a) Difuzia Mie b), c) Difuzia Rayleigh

#### 2.2 Principiul spectroscopiei optice de absorbție. Legea Beer - Lambert

La baza fundamentelor teoretice a spectroscopiei optice de absorbție diferențială se află legea Beer - Lambert care afirmă că intensitatea radiației luminoase la trecerea printr-un mediu optic scade odată cu lungimea și concentrația de particule ale mediului fiind reprezentată spectral printr-un profil Voight (prezentat în Figura 2.2) (Seinfeld și Padis, 2016):

$$I(\lambda) = I_o(\lambda) \exp(-\sigma(\lambda)cL) \quad (2.1)$$

Unde  $I_0(\lambda)$  reprezintă intensitatea inițială a fasciculului de lumină emis de o sursă de radiație,  $I(\lambda)$  este intensitatea radiației fasciculului după ce trece printr-un strat cu o grosime  $L$  în care particulele absorbante se află într-o concentrație  $c$  și  $\sigma(\lambda)$  reprezintă secțiunea transversală de absorbție a absorberului la lungimea de undă  $\lambda$ .

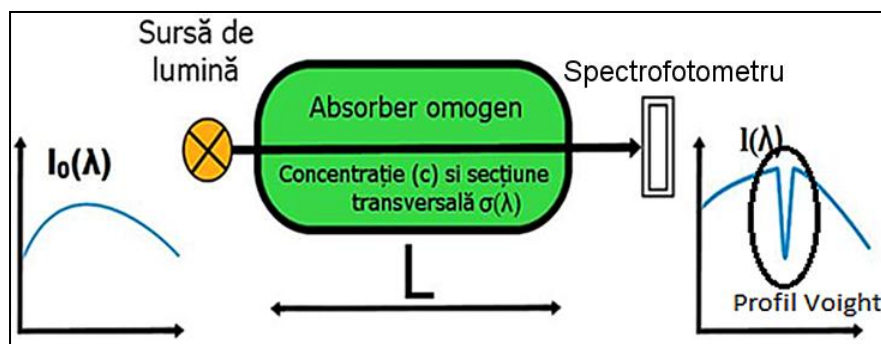


Figura 2.2: Principiul de funcționare al spectroscopiei de absorbție în laborator (adaptată după Merlaud, 2013)

### 2.3 Principiul tehnicii DOAS

Tehnica DOAS introduce un artificiu de calcul cunoscut ca absorbție „diferențială” ce constă în diferența dintre două structuri spectrale de intensități diferite înregistrate la aceleași lungimi de undă (<http://home.elka.pw.edu.pl/rgraczyk/DOAS.pdf>). Diferența dintre spectrul de referință (spectrul radiației incidente) și spectrul măsurat la trecerea radiației prin atmosferă reprezintă principiul de bază al spectroscopiei diferențiale de absorbție optică (Figura. 2.3).

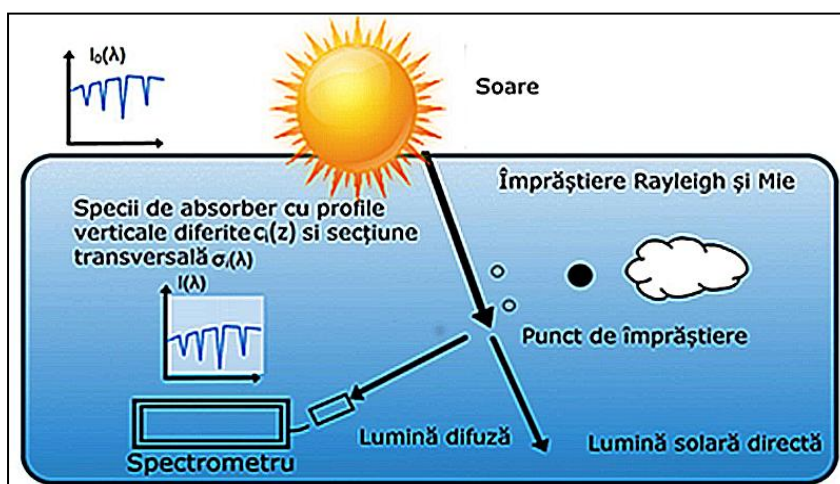
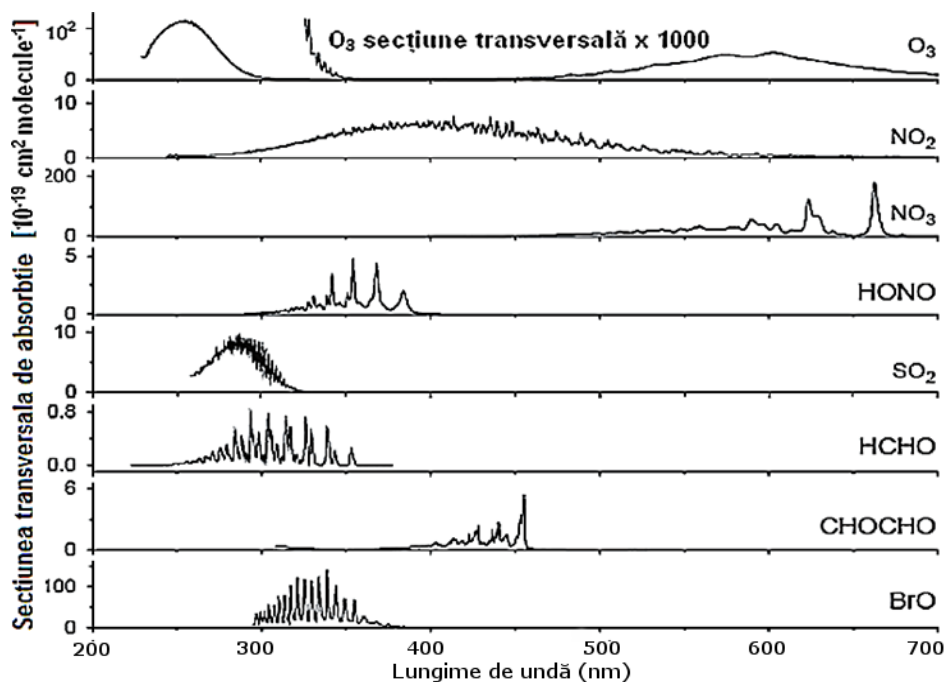


Figura 2.3: Principiul observațiilor spectroscopice în atmosfera liberă. Utilizarea radiației difuzată în determinările DOAS pasive (adaptare după Merlaud, 2013).

În Figura 2.4 sunt prezentate secțiunile transversale de absorbție ale unor poluanți gazoși ce se găsesc în straturile dense atmosferice (troposfera, stratosfera). Aceste structuri spectrale sau secțiuni transversale de absorbție reprezintă „amprente spectrale” ale acestor poluanți atmosferici.



**Figura 2.4:** Secțiunea transversală de absorbție a unor compuși chimici din straturile atmosferice (adaptare după Platt și Stutz, 2008)

Prin derivarea empirică a legii Lambert - Beer, se ia în considerare faptul că intensitatea luminii la trecerea prin atmosferă scade datorită unor parametri ce țin de interacțiunea radiației cu elementele din atmosferă și a unor factori care reduc intensitatea radiației precum: componentele optice ale instrumentului (lentile, oglinzi deflectoare, fibra optică) și turbulențele atmosferice (Platt și Stutz, 2008): .

$$I(\lambda) = I_o(\lambda) \cdot \exp \left[ -L \cdot \left( \sum (\sigma_j(\lambda) \cdot c_j) + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda) \right) \right] \cdot A(\lambda) \quad (2.2)$$

unde concentrația speciei absorbante este  $c_j$  și secțiunea transversală de absorbție a specie  $\sigma_j(\lambda)$ , extincția Rayleigh și Mie  $\varepsilon_R(\lambda)$  și  $\varepsilon_M(\lambda)$ , efectele instrumentale și turbulențele sunt cuantificate de coeficientul  $A(\lambda)$ .

Diferențele dintre spectre sunt înregistrate și reprezentate pe linia de absorbție spectrală a radiației transmise sub formă de structuri spectrale în bandă largă și în bandă de lungimi de undă înguste (Platt și Stutz, 2008).

## 2.4 Aplicații DOAS

În aplicațiile DOAS din laborator mediul absorbant este dens și bine definit (dimensiunea și încărcarea cu absorberi este cunoscută). Pe baza tipurilor de surse de radiații, aplicațiile DOAS pot fi clasificate în active (folosind surse de lumină artificială) și pasive (folosind surse naturale). Aplicațiile active ale tehnicii DOAS sunt realizate în atmosferă liberă, unde densitatea de molecule ale absorberilor este foarte scăzută necesită folosirea unor surse externe foarte puternice. Sursele folosite în astfel de aplicații DOAS permit efectuarea unor observații la distanțe de zeci de kilometri.

Aplicațiile DOAS pasive presupun utilizarea de surse naturale de radiație electromagnetică precum Soarele, Luna și stelele putând fi utilizate la distanțe de până la 1000 km.

Noțiune denumită coloană oblică de densitate SCD (Slant Column Densities) este definită prin tehnica DOAS ca o cuantificare a numărului de molecule integrat pe traseul străbătut de radiația solară până la detector. Acest termen SCD reprezintă densitatea aparentă totală a coloanei deoarece conține contribuția tuturor straturilor atmosferice pe care radiația le parcurge.

Prin utilizarea modelelor de transfer radiativ sau a unor aproximări geometrice ale traseului radiației prin atmosferă este calculat factorul de masă atmosferic sau AMF - Air Mass Factor. Acest parametru face posibilă conversia SCD în coloane verticale de densitate sau VCD (Vertical Column Densities):

$$AMF = \frac{SCD}{VCD} \quad (2.3)$$

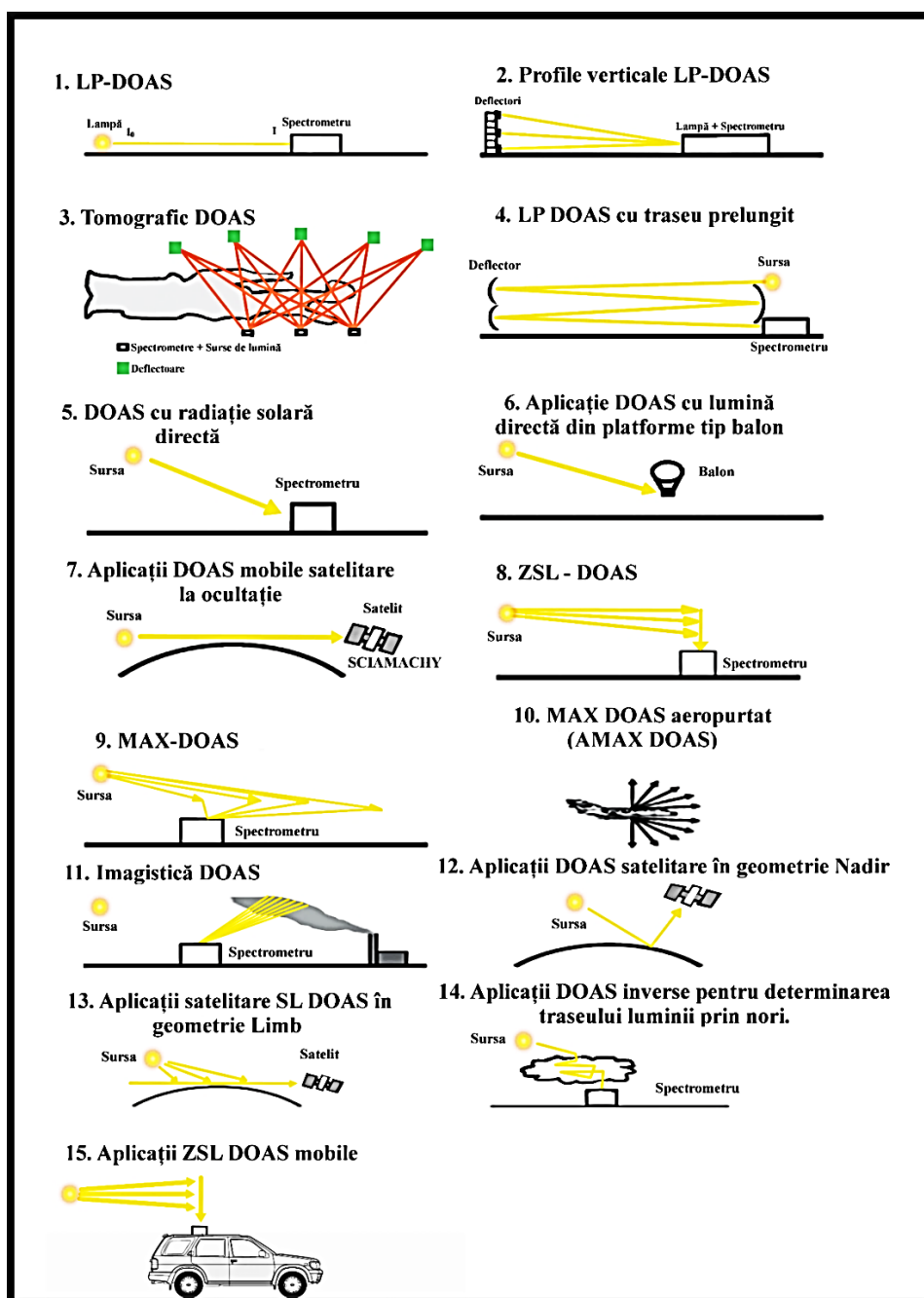


Figura 2.5: Clasificarea aplicațiilor DOAS. Aplicațiile DOAS ce utilizează: surse artificiale de lumină (1-4), surse naturale de lumină (4-8) sau surse de radiație difuzată (8-15). (adaptată după Platz și Stuts, 2008)

Evoluția tehnicii DOAS prezentată în Figura 2.5 face astăzi posibilă monitorizarea poluanților gazoși din straturile inferioare ale atmosferei (PBL, troposferă și stratosferă) utilizând diferite platforme mobile: autovehicule, baloane, UAV (Unmanned Airborne Vehicle), avioane și sateliți.

## 2.5 Modelul de transfer radiativ utilizat

În cazul aplicațiilor DOAS pasive rezultatele sunt greu de interpretat datorită complexității propagării radiației în atmosfera terestră. Utilizarea modelelor de transfer radiativ (RTM) rezolvă problema propagării radiației prin atmosferă prin cuantificarea efectelor proceselor de absorbție și împrăștiere descrise de traseul urmat de radiației în orice direcție.

Aceste modele de cuantificare ale traseului radiației prin atmosferă introduc conceptul de factor de masă atmosferic (AMF). Acest parametru este crucial în determinarea densităților coloanelor verticale (VCD) ale absorberilor atmosferici. Modelul utilizat în această lucrare este UVSpec/DISORT (Stamnes et al.,2000), care rezolvă ecuațiile traiectoriei radiației prin atmosferă. Parametrii de intrare ai modelului trebuie să fie în concordanță cu condițiile reale ale observațiilor DOAS. Rezultatul unei simulări AMF cu acest RTM este prezentat în Figura 2.6.

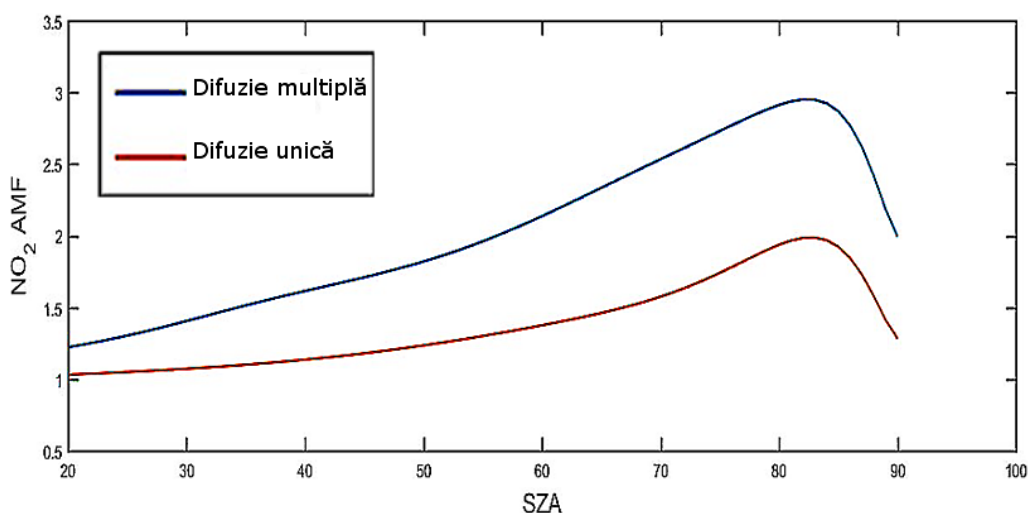
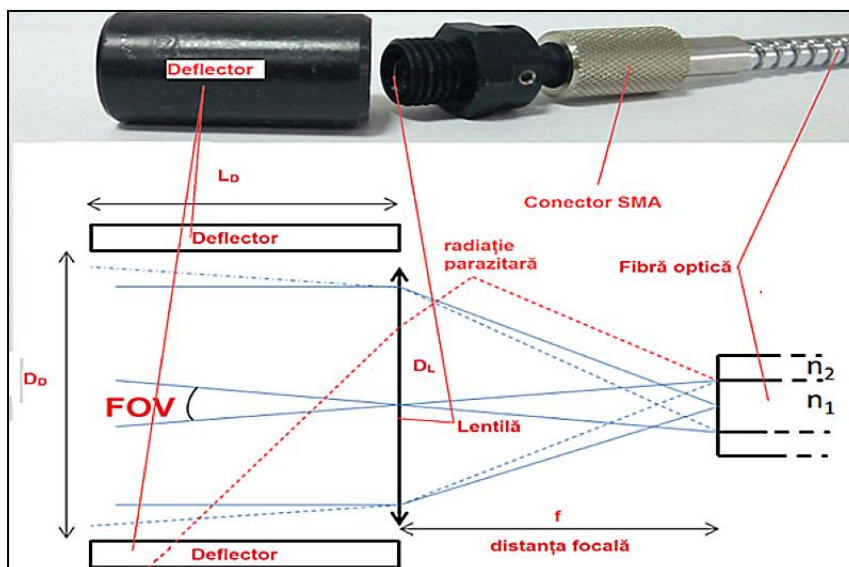


Figura 2.6: Variația AMF pentru difuzie multiplă și unică simulată prin modelul RTM UVspec/DISORT

## 2.6 Componenta spectrofotometrului și a sistemului optic extern utilizat

Componenta unui instrument utilizat în aplicațiile DOAS cuprinde: un sistem optic extern de transmitere a radiației și un spectrofotometru.

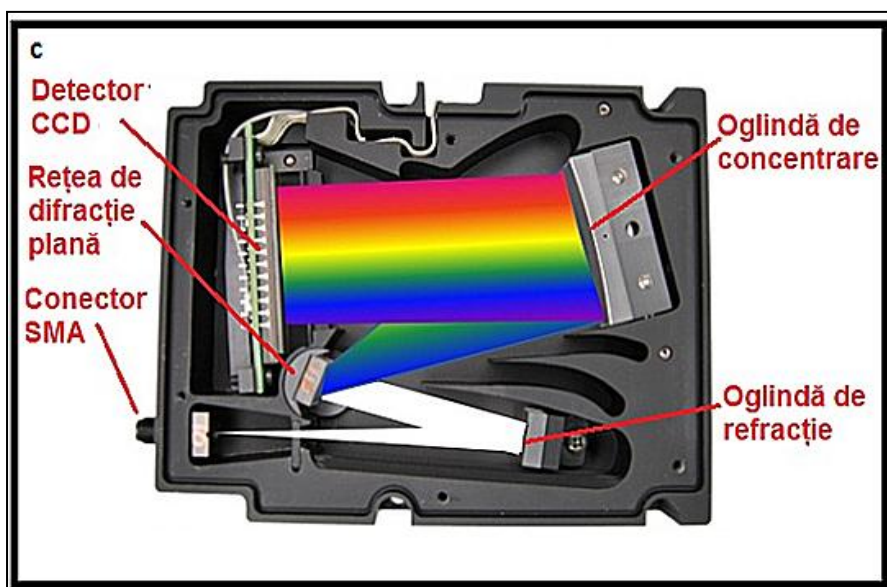
Sistemul optic extern transmite semnalul luminos către instrument. Acesta este compus dintr-un deflector, lentile colmatate (pentru banda UV în aplicațiile UV - Vis) și fibra optică (prezentat în Figura 2.7).



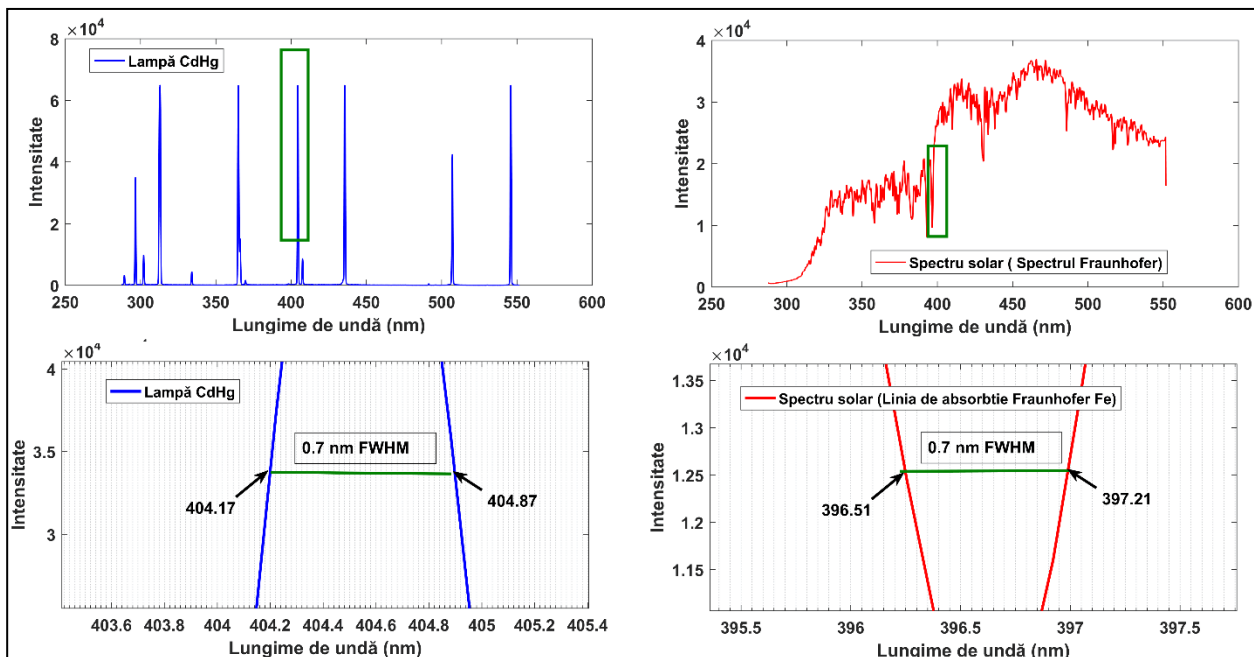
**Figura 2.7:** Schema sistemului optic de captare a radiației. ( $D_D$  și  $L_D$  reprezintă diametrul respectiv lungimea deflectorului,  $D_L$  diametrul lentilei). În partea superioară este prezentat ansamblul optic de captare a radiației pentru aplicațiile DOAS (adaptare după Merlaud, 2013).

Spectrometrul utilizat în elaborarea cercetărilor din această teză este AvaSpec ULS2048XL Starline (prezentat în Figura 2.8). Interiorul spectrofotometrului cuprinde o serie de sisteme optice ce conduc fotonii către un detector. Acest spectrofotometru a fost utilizat în aplicațiile ZSL - DOAS statice, aplicațiile ZSL - DOAS mobile și în aplicațiile MAX – DOAS efectuate în cadrul experimentelor cuprinse de această teză. Instrumentul prezintă un domeniu ideal UV/Viz (295 – 550 nm) pentru detectarea  $\text{NO}_2$  dar și a altor poluanți atmosferici. Avantajele acestui instrument sunt: rezoluție spectrală (0.7 nm - FWHM – Full Width at Half Maximum determinată experimental și prezentată în Figura 2.9), costuri mici pentru consumabile și mentenanță, mobilitate, posibilitatea studierii poluanților detectați în domeniul UV/Viz (295 – 550 nm), posibilitatea utilizării în diferite aplicații DOAS, teledețecția.

Dezavantaje: dependența de condițiile de nebulozitate atmosferică, dependența de prezența unei surse de radiație constante, limitarea doar la măsurători diurne;



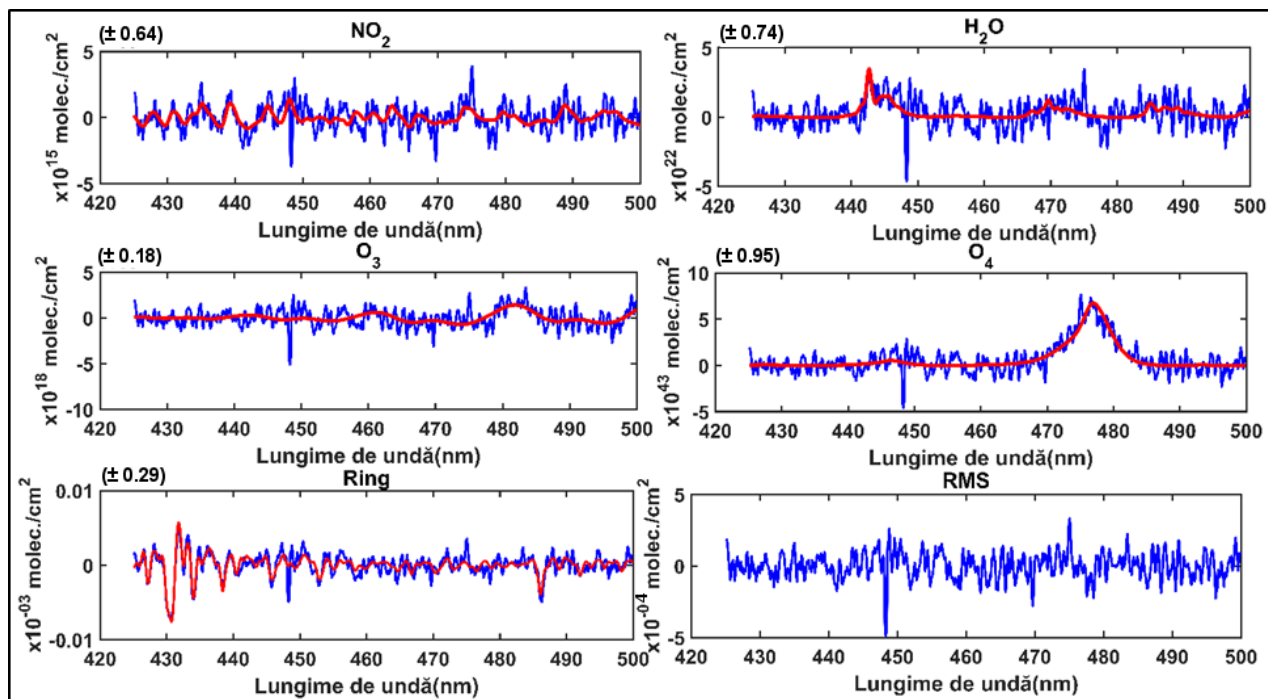
**Figura 2.8:** Sistemul optic intern al unui spectrofotometru de tip Czerny-Turner AvaSpec ULS2048XL Starline (adaptată după <https://www.slideshare.net/Themadagen/benno-oderkerk-avantes>).



**Figura 2.9:** Determinarea experimentală a rezoluției spectrale (FWHM) cu ajutorul unei lămpi HgCd (stânga cu albastru) și cu ajutorul unui spectru solar înregistrat la zenit (dreapta cu roșu).

## 2.7 Software -ul utilizat în analiza spectrală

Analiza spectrală a spectrelor determinate în timpul campaniilor de măsurători a fost realizată cu ajutorul software-ului QDOAS dezvoltat de institutul Belgian Institute for Space Aeronomy (BIRA-IASN) (Fayt și Van Roozendael, 2001).



**Figura 2.10:** Rezultatul primelor trei etape (calibrare, preprocesare, fitare) utilizând software-ul QDOAS pentru determinarea NO<sub>2</sub> DSCD. Linia roșie reprezintă rezultatul convoluției secțiunilor transferale la rezoluția instrumentului. Linia albastră reprezintă spectrul măsurat.

Rezultatul analizei spectrale este dat de obținerea coloanelor oblice diferențiale de densitate (DSCD) pentru gazul poluant studiat. Incertitudinile date de analiza spectrală sunt dependente de raportul semnal zgomot și sunt estimate ca fiind cuprinse între 25 - 30 %.

Valorile DSCD rezultate în urma analizei spectrale prezintă diferența dintre spectrul de referință și cel măsurat prin diverse aplicații DOAS. În analiza spectrală sunt utilizați ca parametri de intrare (prezentați în Tabelul 2.1): spectrul solar de referință, amprentele spectrale ale absorberilor. Rezultatul unei analize spectrale este prezentat în Figura 2.10. Algoritmul software-ului QDOAS este descris de patru etape: calibrarea, preprocesarea, procesarea, afisarea rezultatelor în fișierul ASCII sub formă de DSCD.

**Tabelul 2.1:** Secțiuni transversale ale absorberilor ( $O_4$ ,  $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2O$ ) utilizate ca parametri de convoluție și fitare în analiza spectrală utilizând software-ul QDOAS

<b>Molecule</b>	<b>Temperatura determinări</b>	<b>Referințe</b>
$NO_2$	298 K	(Vandaele et. al, 1998)
$O_3$	293K	(Bogumil et. al, 2000)
$O_4$	293 K	(Thalman et. al, 2013)
Ring	N/A	(Chance et. al, 1997)
$SO_2$	294 K	(Vandaele et. al, 1998)
$H_2O$	296K	(Rothman et. al, 2010)
Domeniul spectral $NO_2$	425-495 nm	
Domeniul spectral $SO_2$	305-325 nm	
Fitare polinomială de ordin	5	



## CAPITOLUL 3

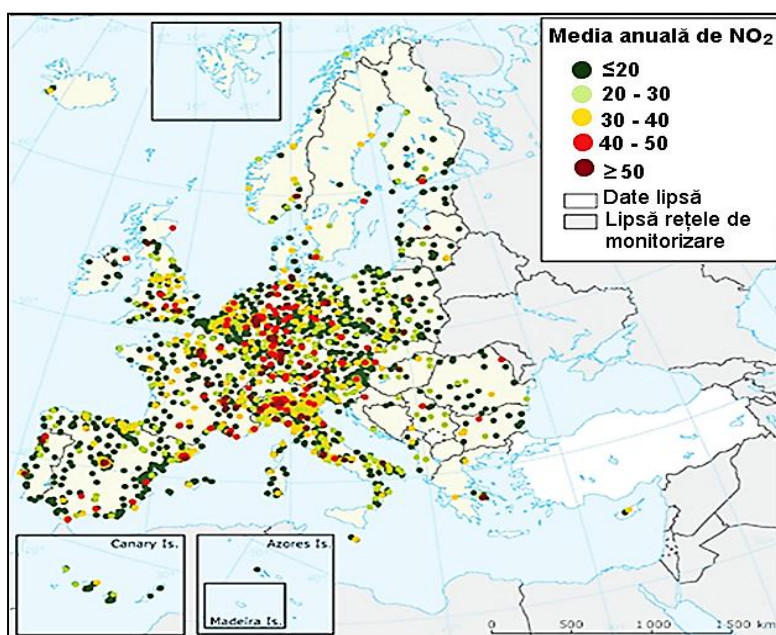
### Cercetări proprii privind nivelul de poluare cu NO<sub>2</sub> în Europa

#### 3.1 Cercetări privind evoluția concentrațiilor de NO<sub>2</sub> în Europa

##### 3.1.1 Date și metode utilizate

Pentru realizarea acestor cercetări s-au utilizat date privind concentrațiile de NO<sub>2</sub> la sol aflate în baza de date validată a EEA (Agenția Europeană de Mediu) pentru perioada 2000 - 2012. Concentrațiile de NO<sub>2</sub> utilizate în acest studiu reprezintă media anuală a observațiilor orare ale stațiilor de monitorizare a calității aerului din 15 orașe europene: Amsterdam, Berlin, București, Budapest, Debrecen, Edinburgh, Galați, Hamburg, London, Milano, Paris, Roma, Rotterdam, Strasbourg și Viena. Rețeaua de monitorizare a calității aerului la nivel Europei prezenta în 2012 un număr de 8400 de stații de monitorizare a poluanților atmosferici (se observa în Figura 3.1).

Pentru analiza evoluției concentrațiilor de NO<sub>2</sub> pentru cele 15 orașe s-a utilizat valoarea medie anuală înregistrată la fiecare stație luând în considerare și tipul stației: fond (background) și trafic(traffic). S-a realizat o clasificare a rezultatelor în funcție de concentrațiile de NO<sub>2</sub> observate la nivelul fiecărui tip de stație și situația poluării cu NO<sub>2</sub> la nivel de oraș. Valorile obținute au fost comparate cu valoarea pragului limită reglementat de UE și propus de WHO de 40 μg/m<sup>3</sup>. De asemenea, a fost realizată o analiză statistică de estimare a procentului de populație afectat de depășirea pragului limită admis de UE. Acest prag limită a intrat în vigoare la 1 Ianuarie 2010 prin Directiva 2008/50/EU.



**Figura 3.1:** Rețeaua de monitorizare a NO<sub>2</sub> la nivelul Europei. Valorile medii ale concentrațiilor de NO<sub>2</sub> înregistrate pentru anul 2015 (sursa [www.eea.europa.eu](http://www.eea.europa.eu))

### 3.1.2 Rezultate și discuții

Prezentarea evoluției concentrației anuale de  $\text{NO}_2$  doar la nivel de oraș pentru perioada 2000 - 2012 poate duce la o interpretare eronată a nivelului de poluare la care este supusă populația din cele 15 orașe europene. Datele obținute de la fiecare tip de stație ne pot indica cu precizie ce zone ale orașului sunt mai poluate în decursul unui an. Un alt aspect important în determinarea nivelului de poluare îl reprezintă numărul înregistrat al depășirilor pragului limită.

Prin programul Data Quality Objective (DQO) bazele de date sunt filtrate astfel încât conțin valori ale poluanților monitorizați având incertitudine de determinare: 50% pentru  $\text{PM}_{10}$  și  $\text{PM}_{2.5}$ , 30% pentru  $\text{O}_3$  și 25% pentru  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}_2$  și  $\text{SO}_2$  (EU, 2008; Castell et al., 2017).

În Figura 3.2 este prezentat rezultatul analizei statistice privind reprezentarea procentului de locuitori al fiecărui oraș ce este pasibil de expunerea la concentrații de  $\text{NO}_2$  ce depășesc pragul limită stabilit de UE și WHO. În cazul celor 15 orașe studiate populația cel mai mult afectată de depășirea pragului limită a  $\text{NO}_2$  este cea asociată stațiilor de tip trafic.

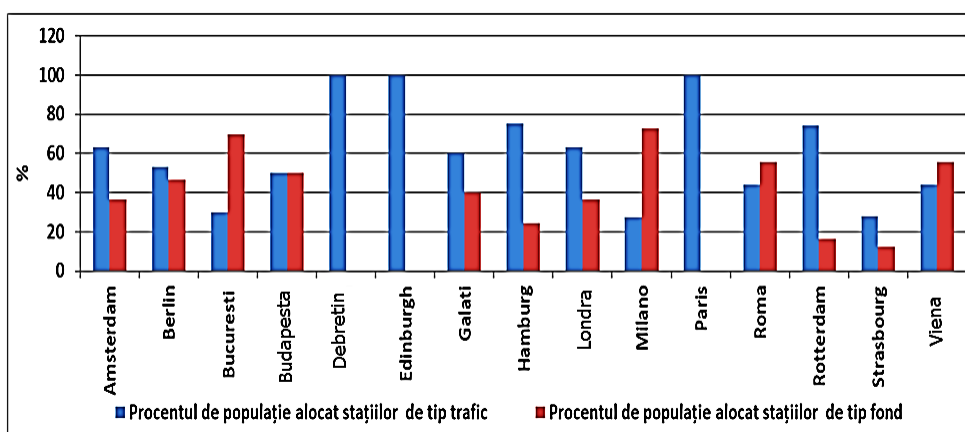
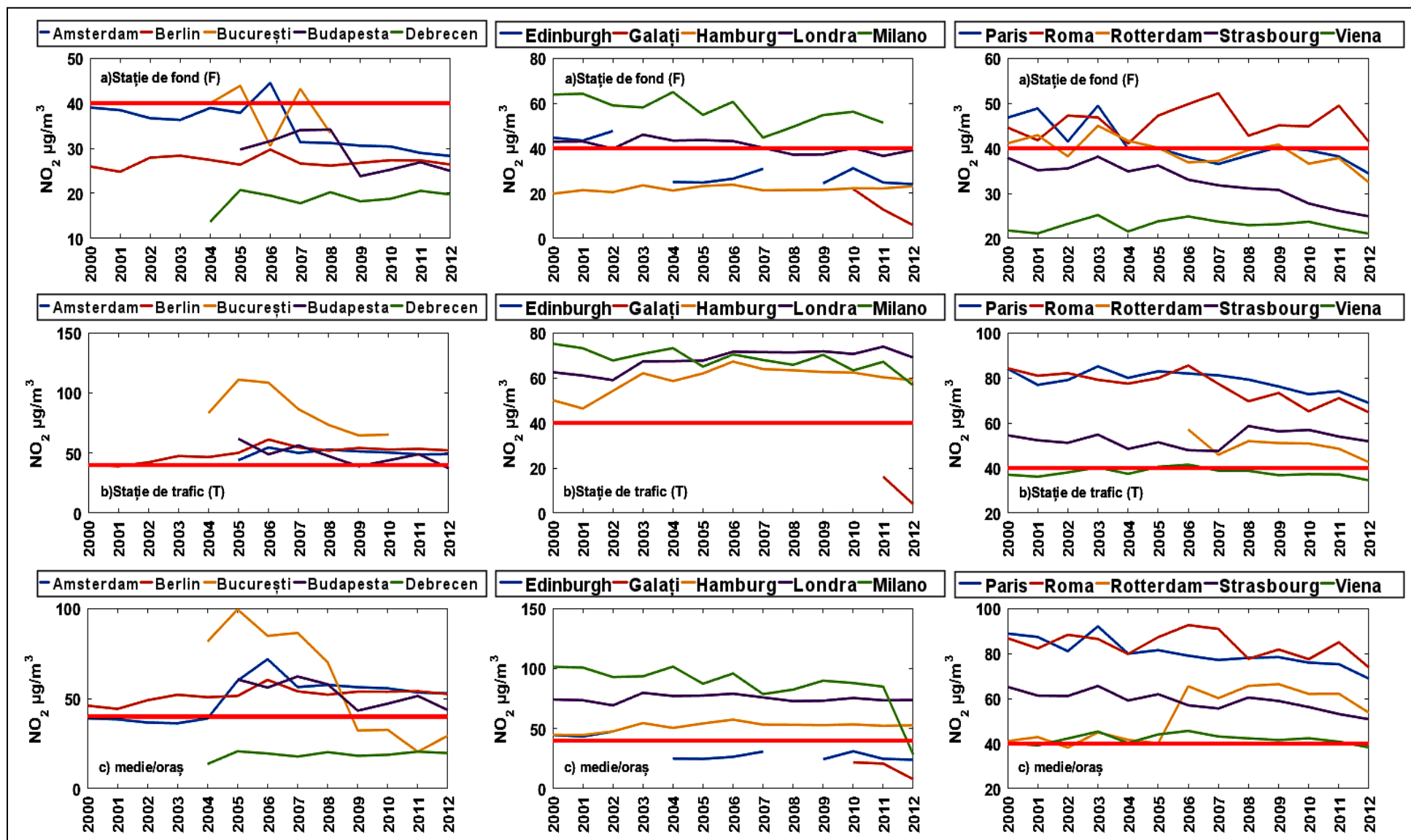


Figura 3.2: Procentul populației afectată de concentrații ale  $\text{NO}_2$  ce depășesc pragul limita admis de UE/WHO pentru cele 15 orașe (B5. Roșu, A. et al., 2016)



**Figura 3.3:** Concentrațiile medii anuale de NO<sub>2</sub> pentru perioada 2000 – 2012 la nivel de: oraș (c) stație de monitorizare a calității aerului de tip trafic (b) stație de monitorizare a calității aerului de fond (a). Comparații cu valoare limită admisă UE (linia roșie) (B5. Roșu, A. et al., 2016)

Rezultatele analizei mediilor anuale de NO<sub>2</sub> prezentate în Figura 3.3 arată diferența dintre evaluarea la nivelul unui întreg oraș și cele observate la nivelul fiecărui tip de stație. În Figura 3.3 se poate observa diferența dintre concentrațiile de NO<sub>2</sub> observate la stațiile de monitorizare tip fond (valori mai mici) față de cele tip trafic (valori mai mari), Stațiile de tip trafic fiind amplasate în general în zone unde traficul rutier este foarte intens și există un flux ridicat de tranzit al populației.

Valorile concentrațiilor medii anuale pentru NO<sub>2</sub> înregistrate de stațiile de monitorizare de tip fond (Figura 3.3 a) arată depășiri ale valorilor limită pentru orașele: Milano, Roma, Paris (2000 – 2003, 2009), Londra (2000, 2001, 2003 - 2007, 2010), Rotterdam (2000, 2001, 2003, 2009), Amsterdam (2006), București (2005, 2007), Edinburgh (2000 - 2002).

Concentrația medie anuală rezultată din observațiile stațiilor de tip trafic (Figura 3.3 b) din cele 15 orașe prezintă depășiri ale valorii limită pentru aproape toate orașele cu excepția: Galați, Budapesta (2009), Viena (2000 - 2002, 2004, 2009 - 2012). Aceste valori subliniază ideea că autovehiculele sunt o sursă foarte importantă de NO<sub>2</sub>.

Concentrațiile anuale de NO<sub>2</sub> înregistrate la nivel de oraș pentru cele 15 locații selectate în cadrul acestui studiu, prezentate în Figura 3.3, arată o scădere a emisiilor pentru perioada 2000 – 2012.

### **3.1.3 Concluzii**

Concluziile studiului efectuat asupra evoluției concentrațiilor anuale de NO<sub>2</sub> la sol susțin ideea că poluarea aerului cu dioxid de azot la nivelul celor 15 orașe europene a scăzut. Acest lucru poate fi explicat de măsurile aplicate la nivel de oraș pentru reducerea emisiilor astfel încât să se înregistreze valori în concordanță cu pachetul de măsuri UE „Climate and Energy” ce propune reducerea emisiilor cu 20% până în anul 2020.

Compararea valorilor concentrațiilor anuale de NO<sub>2</sub> cu cea a pragului limită anual de 40mg/m<sup>3</sup> intrat în vigoare în 2010 scot în evidență diferențele ce apar la prezentarea nivelului de poluare înregistrat de fiecare tip de stație față de cel observat la nivel de oraș pentru perioada 2000 – 2012. Reprezentările grafice rezultate în urma studiului reiau ideea că populația este afectată cel mai mult în regiunile unde poluarea cu NO<sub>2</sub> prezintă valori mari (în zona amplasamentului stațiilor de monitorizare a calității aerului de tip trafic) și cel mai puțin afectată în regiunile cu poluare mai scăzută (stațiile de monitorizare a calității aerului de tip fond).

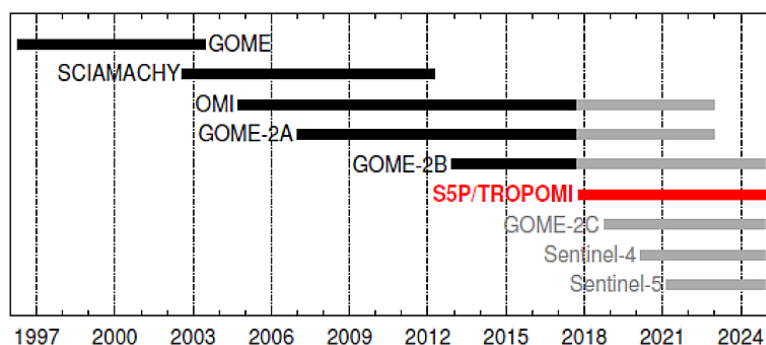
Rezultatele cercetărilor prezentate în acest capitol prezintă nivelul de poluare din Europa bazat pe calcule statistice și măsurători ce sunt cuprinse de baze de date validate la nivel european. Scopul acestor studii la reprezentat pregătirea unor campanii de măsurători DOAS în Europa.

## CAPITOLUL 4

### Comparația între măsurători DOAS la sol și observații satelitare utilizate pentru determinarea NO<sub>2</sub>

#### 4.1 Stadiul actual al observațiilor satelitare pentru determinarea NO<sub>2</sub>

Instrumentele satelitare DOAS realizează observații ale compoziției atmosferei la diferite rezoluții spațiale, în deplasarea lor pe orbitele helio - sincrone polare (aproximativ 800 km față de suprafața terestră). Aceste diferențe între rezoluții sunt datorate geometriei prin care se face scanarea, modului de scanare, caracteristicilor instrumentului (prezentate în Tabelul 4.1). Instrumentele satelitare capabile de detectare a poluării cu NO<sub>2</sub> sunt prezentate în Figura 4.1.



**Figura 4.1:** Perioada de funcționare preconizată a instrumentelor satelitare utilizate în monitorizarea NO<sub>2</sub> în stratosferă și troposferă la nivel global (preluare din van Geffen et al., 2017)

**Tabelul 4.1:** Caracteristici ale instrumentelor satelitare dedicate monitorizării NO<sub>2</sub> și a altor constituenți minori atmosferici din troposferă și stratosferă prin observații în geometrie nadir (adaptare după ESA/NASA)

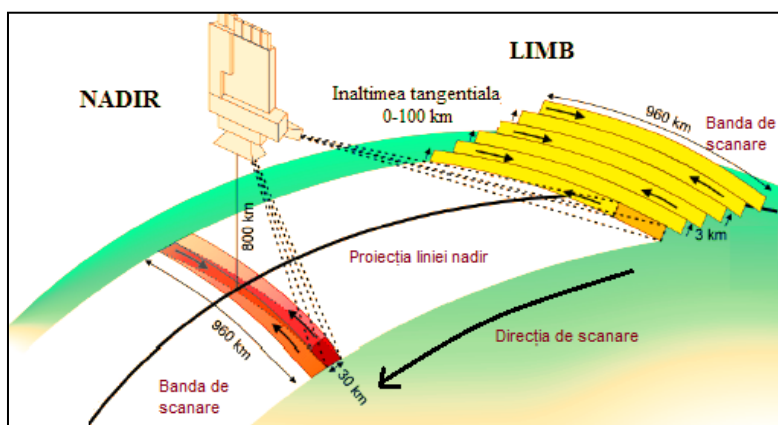
Platforma satelitară	Instrument DOAS	Perioada de funcționare	Rezoluția Spațială nadir (km <sup>2</sup> )	Acoperire globală (zile)	Rezoluție spectrală FWHM (nm)	Domeniul spectral (nm)	Trecere Ecuator	Unghi de scanare
ERS-2	GOME	1995 - 2003	40x320	3	0.17 - 0.33	240 - 790	10:30	±32°
ENVISAT	SCHIAMACHY	2002 - 2012	30x60	6	0.48 - 1.48	240 - 2405	10:00	+32°/-31°
AURA	OMI	2004 - prezent	24x13	1	0.45 - 1	270 - 500	13:45	±114°
METOP - A	GOME-2A	2006 - prezent	80x40	1	0.24 - 0.53	240 - 790	9:30	±57°
METOP - B	GOME-2B	2013 - prezent	80x40	1	0.24 - 0.53	240 - 790	9:30	±57°
S5P	TROPOMI	2017-prezent	7x7	1	0.25 - 0.54	270 - 2385	10:00	±114°

Diferențele dintre aceste instrumente satelitare sunt de regulă datorate rezoluției spațiale a unui pixel scanat deasupra suprafeței de survol (Municipiul Rotterdam prezentat în Figura 4.2).

Toate instrumentele DOAS spațiale: GOME, SCIAMACHY, GOME-2A, GOME-2B, OMI realizează măsurători perpendicular pe suprafața terestră (geometrie nadir-perpendicular pe suprafața). Instrumentele SCIAMACHY și TROPOMI sunt singurele instrumente satelitare ce poate realiza observații în geometrie limb (tangențial pe suprafața terestră) și la ocultăție (prezentat în Figura 4.3).



**Figura 4.2:** Acoperirea spațială a pixelilor instrumentelor satelitare DOAS utilizate în monitorizarea NO<sub>2</sub>. Comparație efectuată deasupra orașului Rotterdam, Olanda. (adaptată după <http://www.tropomi.eu>)



**Figura 4.3:** Schema observațiilor efectuate de senzorul spațial SCIAMACHY și TROPOMI (adaptare după ESA)

## 4.2 Observarea evoluției conținutului troposferic de NO<sub>2</sub> în cinci orașe importante din Europa utilizând instrumente satelitare DOAS

### 4.2.1 Date și metode utilizate

Cercetările au avut drept scop evaluarea similitudinii dintre valorile concentrației de NO<sub>2</sub> înregistrate la nivelul solului cu ajutorul stațiilor de monitorizare a calității aerului prin tehnica chemiluminiscenței și conținutul troposferic observat de instrumentele DOAS satelitare pentru orașele europene: Atena, București, Hamburg, Helsinki, Paris. Datele cuprind medii anuale pentru perioada 2002 – 2015.

Observațiile satelitare pentru NO<sub>2</sub> sunt prezentate sub forma de medii anuale ale VCD<sub>tropo</sub> (densitate troposferică din coloană verticală), fiind extrase din determinări zilnice ale instrumentelor spațiale UV-Vis: OMI, SCHIAMACHY, GOME – 2. Pentru ușurința exprimării, se va folosi pe întreg parcursul tezei formularea de **coloana verticală troposferică de NO<sub>2</sub>** (VCD<sub>tropo</sub>) pentru a descrie numărul de molecule de NO<sub>2</sub> dintr-o coloană verticală atmosferică (troposferică), de la suprafața Pământului până la limita superioară a atmosferei (troposferei) având secțiunea de 1 cm<sup>2</sup>.

Stațiile de monitorizare a calității aerului sunt clasificate în funcție de rolul lor și de locația în care sunt amplasate în două categorii: suburbane (S) și urbane (U). O altă direcție a

studiului a constat în evaluarea concentrațiilor medii anuale înregistrate în raport cu limitele impuse de Directiva 2008/50/EC care stabilește o valoare limită anuală de  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

#### 4.2.2 Rezultate și discuții

Prin compararea și observarea variației poluării cu  $\text{NO}_2$  la nivelul solului (stațiile in situ – observații locale) și în straturile atmosferice (instrumente satelitare - suprafețe mari) putem cuantifica și observa modul în care constituenți minori atmosferici dispersează. De asemenea, prin aceste comparații se poate verifica care este cel mai sensibil instrument satelitar în determinarea poluării de la nivelul solului.

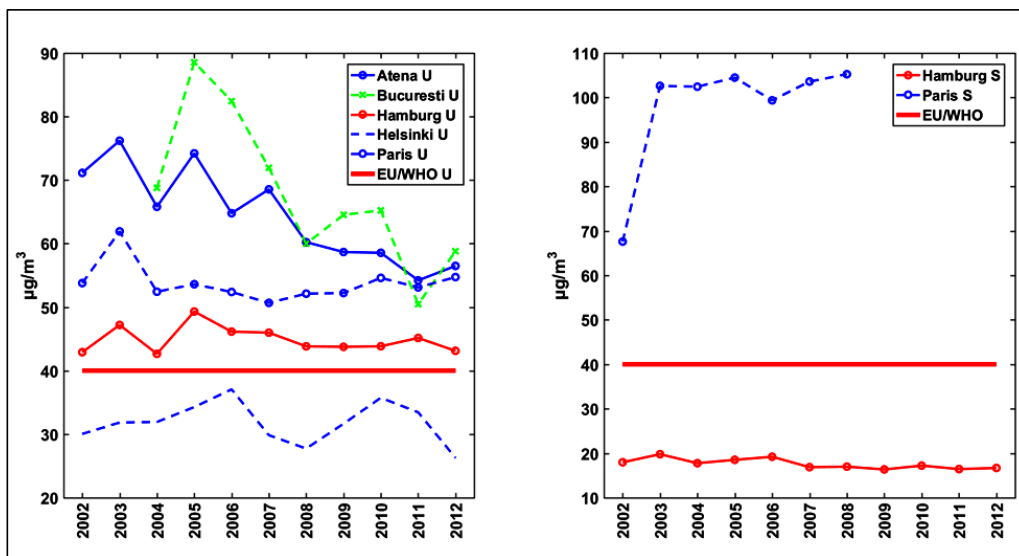
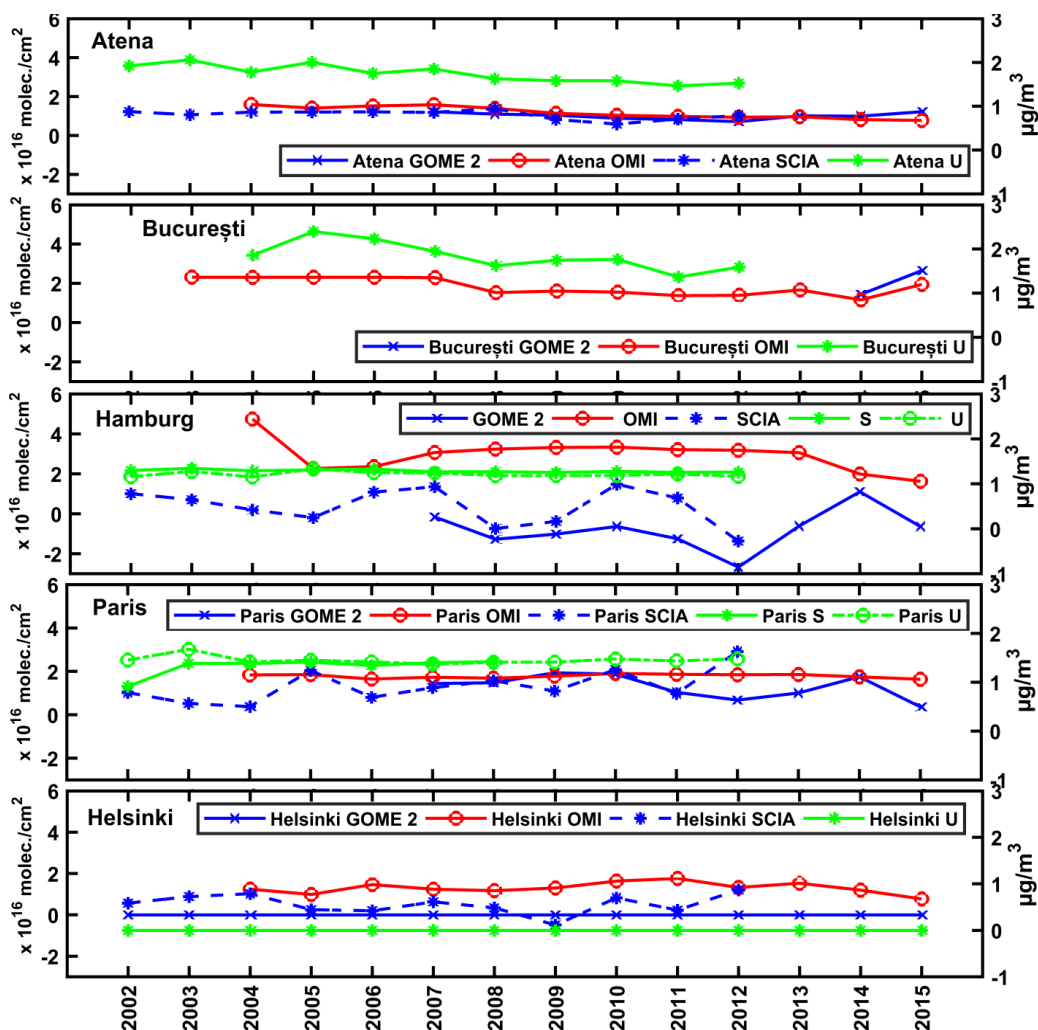


Figura 4.4: Valorile concentrațiilor medii anuale de  $\text{NO}_2$  măsurate la sol pentru cele 5 orașe raportate la valoarea limită admisă de UE și WHO (B3 Roșu et al., 2016).

În Figura 4.4 sunt prezentate valori ale concentrației  $\text{NO}_2$  înregistrate la sol în zonele urbane și suburbane ale fiecărui oraș unde se observă depășirea valorii limită de  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  stabilită de WHO și reglementată de UE pentru toate orașele excetând: Helsinki U și Hamburg S. Valorile medii anuale de  $\text{NO}_2$  măsurate prezintă o tendință de creștere în zona urbană a orașului Hamburg și Paris (U și S)

În acest studiu au fost reprezentate în paralel observațiile satelitare cu măsurătorile efectuate de stațiile de monitorizare a calității aerului pentru a observa tendința poluării aerului pentru perioada 2002 - 2015 în cele 5 orașe europene, dar și pentru a observa dacă cele două metode de cuantificare a  $\text{NO}_2$  prezintă corelări pentru această perioadă

Incertitudinile asociate determinării densității moleculelor de  $\text{NO}_2$  din troposferă prin observații satelitare sunt: pentru OMI -  $0.75 \times 10^{15} \text{ molec./cm}^2$  (Boersma et al., 2007, 2011), pentru SCHIAMACHY 15% (Richter et al., 2005), pentru GOME 2 40 - 80% (Valks et al., 2011). Valorile negative ale coloanelor verticale troposferice de  $\text{NO}_2$  se explică ținând cont de faptul că se utilizează același spectru de referință pentru extragerea tuturor  $\text{VCD}_{\text{tropo}} \text{NO}_2$ . Aceste valori negative nu arată lipsa  $\text{NO}_2$  ci indică faptul că densitatea moleculelor este mai mică decât cea a spectrului de referință utilizat de algoritmul DOMINO v2.0 (Boersma, 2007, 2011).



**Figura4.5:** Medii anuale ale  $VCD_{\text{tropo}}$  pentru  $\text{NO}_2$  observate de instrumentele satelitare comparate cu valori medii anuale ale concentrațiilor de  $\text{NO}_2$  înregistrate de cele două categorii de stații de monitorizare a calității aerului: U (urban) și S (rural) pentru cele cinci orașe în perioada 2002 – 2015 (B3 Roșu et al., 2016).

În Figura 4.5 se poate remarca că evoluția coloanei verticale de  $\text{NO}_2$  observată de senzorii satelitari (OMI, SCIAMACHY și GOME 2) este oarecum, asemănătoare cu cea a concentrației de  $\text{NO}_2$  înregistrată de stațiile de monitorizare a calității aerului (U) (ambele arată o ușoară tendință descendentă). Valorile factorului R de corelare dintre măsurătorile stațiilor de monitorizare și cele ale instrumentelor satelitare se afla în Tabelul 4.2. Acest lucru arată ca instrumentul satelitar OMI cu cea mai buna rezoluție spațială (detalii în Tabelul 4.1) poate fi utilizat în determinarea cu precizie a poluării cu  $\text{NO}_2$  la nivelul solului deasupra orașelor mari.

**Tabelul 4.2:** Valoarea factorului  $R^2$  de corelare între observațiile DOAS satelitare și stațiile de monitorizare a calității aerului pentru cele 5 orașe europene **cifrele îngrosate corespund unor valori semnificative ale coeficientului de corelație ( $p < 0.05$ )** (B3 Roșu et al., 2016);

Oraș/Instrument DOAS	OMI	SCIAMACHY	GOME_2
<b>HAMBURG_U</b>	<b>0.78</b>	0.18	0.49
<b>HELSINKI_U</b>	0.38	0.31	0.23
<b>PARIS_U</b>	<b>0.69</b>	0.09	0.29
<b>ATHENA_U</b>	<b>0.78</b>	0.50	0.45
<b>BUCURESTI_U</b>	<b>0.74</b>	N/A	N/A
<b>HAMBURG_S</b>	0.38	0.30	0.29
<b>PARIS_S</b>	0.38	0.13	0.48



### 4.2.3 Concluzii

Acest subcapitol prezintă studiul variației conținutului de NO<sub>2</sub> produs de activitatea antropică din cinci orașe din Europa prin intermediul instrumentelor DOAS satelitare în perioada 2002 - 2015. Pentru a avea o imagine clară asupra distribuției spațiale și temporale a poluării cu NO<sub>2</sub> din cele cinci orașe s-au analizat complementar cantitățile de NO<sub>2</sub> înregistrate de determinările satelitare și cele înregistrate de stațiile de monitorizare a calității aerului.

Rezultatele studiului arată că s-a înregistrat o scădere a evoluției conținutului de NO<sub>2</sub> în cele cinci orașe din Europa: Atena, București, Hamburg, Helsinki, Paris. Studiul efectuat dovedește că instrumentele UV-Vis satelitare oferă informații privind variația anuală a poluării cu NO<sub>2</sub> produsă de aglomerările urbane. S-a evidențiat că cel mai important instrument satelitar în înregistrarea fidelă a conținutului de NO<sub>2</sub> emis de aglomerările urbane este OMI iar acest lucru este susținut de numărul ridicat de corelări cu determinările efectuate la sol ( $R > 0.5$ ).

Valorile înregistrate de stațiile de monitorizarea a calității aerului din cele 5 orașe prezintă starea poluării la nivelul solului din interiorul orașelor prin intermediul stațiilor urbane și în zonele periferice prin stațiile suburbane. În cazul concentrațiilor înregistrate în interiorul orașelor s-au evidențiat depășirea limitei anuale reglementate de UE în 4 orașe cu excepție în Helsinki și București în anul 2011.

## 4.3 Observații ale NO<sub>2</sub> în zona de Sud-Est a României utilizând tehnica DOAS mobilă în geometrie zenit

### 4.3.1 Date și metode utilizate

În acest studiu s-a utilizat tehnica DOAS la bordul unui autovehicul pentru determinarea coloanelor verticale troposferice de NO<sub>2</sub> în interiorul și exteriorul municipiului Galați. Rezultatele obținute sunt susținute complementar de valori înregistrate de stațiile de monitorizare a calității aerului din oraș. Un alt obiectiv al studiului constă în realizarea unor hărți de dispersie utilizând modele de interpolare pe baza observațiilor DOAS efectuate în Municipiul Galați.

Observații DOAS mobile au fost efectuate în Municipiul Galați (localizat 45°26'22"N, 28°2'4"E) în perioada 2 – 4 Februarie 2017. Pentru perioada campaniei de măsurători nu au fost disponibile observații satelitare. Fapt ce a condus la compararea conținutului de NO<sub>2</sub> detectat de sistemul ZSL – DOAS UGAL cu alte metode de cuantificare a conținutului de NO<sub>2</sub> (stațiile locale de monitorizare a calității aerului).

În Figura 4.6 este prezentat traseul urmat de sistemul mobil DOAS pentru determinarea conținutului de NO<sub>2</sub>. Condițiile atmosferice, direcția și viteza vântului utilizate în acest studiu au fost extrase din baza de date a site-ului [www.wunderground.com](http://www.wunderground.com).

Unul din obiectivele observațiilor DOAS mobile a fost intersectarea cu locațiile stațiilor de monitorizare a calității aerului (GL) în sensul de a realiza o comparație calitativă cu valorile concentrațiilor de NO<sub>2</sub> înregistrate de acestea (detalii în Tabelul 4.3).

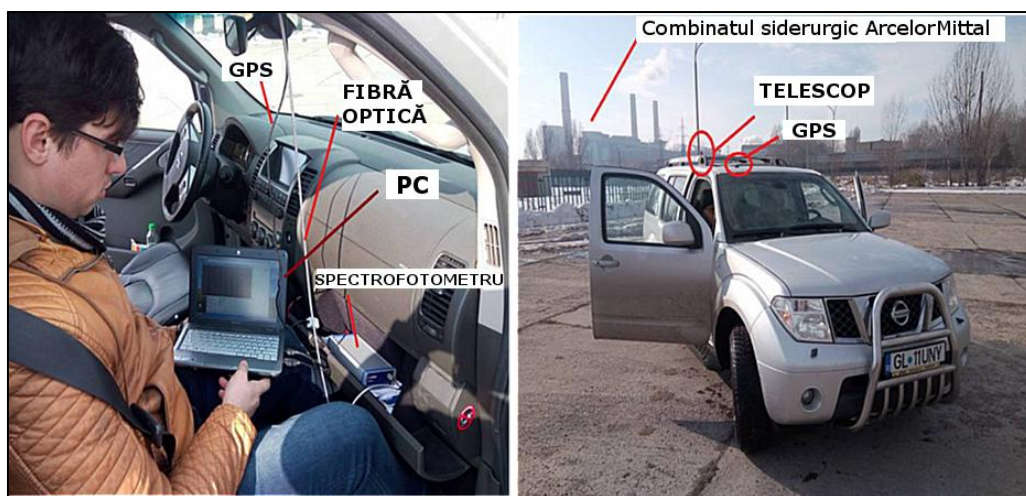
UTILIZAREA TEHNICII SPECTROSCOPIEI OPTICE DE ABSORBȚIE DIFERENȚIALĂ ÎN CUANTIFICAREA POLUĂRII ATMOSFERICE CU DIOXID DE AZOT



**Figura 4.6:** Traseul urmat sistemul mobil DOAS pentru efectuarea observațiilor în Municipiul Galați în perioada 2 – 4 Februarie 2017 (linia punctată cu roșu). Locațiile stațiilor de monitorizare a calității aerului (punctele albastre) (B1 Roșu et al 2016).

**Tabelul 4.3:** Tipul și locațiile stațiilor de monitorizare a calității aerului din Municipiul Galați (sursa ANMP Galați, 2017)

Codul Stație	Longitudine (E)	Latitudine (N)	Tip stație
GL_1	28°1'4.26"	45°25'77"	Industrială
GL_2	28°3'17"	45°25'53"	Suburbană
GL_3	28°2'2.18"	45°28'22"	Urbană
GL_4	28°0'23"	45°24'40"	Trafic



**Figura 4.7:** Configurația sistemului mobil ZSL - DOAS UGAL(stânga). Platforma mobilă sau autovehiculul (dreapta) (B1 Roșu et al 2016)

Sistemul mobil ZSL - DOAS UGAL a fost utilizat în determinarea conținutului troposferic de NO<sub>2</sub>. Acesta cuprinde: platforma mobilă sau laborator mobil – autolaboratorul din dotarea Facultății de Științe și Mediu din Galați, instrumentul de determinare a densităților de molecule de NO<sub>2</sub> - spectrofotometru AvaSpec ULS2048XL (Figura 4.7). Spectrofotometrul este alimentat și transmite spectrele înregistrate către un laptop (PC) printr-o interfață USB 2. Poziția geografică a sistemului DOAS este înregistrată simultan cu fiecare determinare DOAS prin intermediul unui GPS tip mouse model BR-355S4. Ansamblul complet al sistemului mobil DOAS se poate observa în Figura 4.7

Observațiile ZSL - DOAS mobile constau în amplasarea telescopului pe plafonul autovehiculului, fiind poziționat în geometrie zenit sau la 90° față de orizontală (Figura 4.7).

Analiza spectrelor înregistrate a fost realizată utilizând software-ul QDOAS dezvoltat de institutul BIRA (Fayt și Van Roozendaal, 2001; Van Roozendaal et al., 2002). Fereastra spectrală în care se face analiza pentru determinarea cantităților de NO<sub>2</sub> cuprinde domeniul spectral între 425 – 500 nm. Rezultatul analizei spectrale îl reprezintă coloana diferențială oblică de densitate (DSCD) care reprezintă diferența dintre spectrul măsurat și spectrul de referință (SCD<sub>ref</sub>):

$$SCD = DSCD + SCD_{ref} \quad (4.1)$$

Spectrul de referință a fost înregistrat într-o zonă rurală de lângă orașul Galați având o valoare  $2.8 \times 10^{15}$  molec./cm<sup>2</sup> și incertitudinea de determinare calculată de software-ul QDOAS de  $\pm 0.42 \times 10^{15}$  molec./cm<sup>2</sup>. Media incertitudinilor NO<sub>2</sub> DSCD înregistrate în cele 3 zile este sub 30%.

Rezultatele determinărilor DOAS realizate în Municipiul Galați au fost ulterior mediate și utilizate în generarea unor hărți de predicție a dispersiei. Hărțile de predicție au fost elaborate utilizând un software GISprin care s-au aplicat metodele de interpolare: Kriging și IDW (Inverse Distance Weightes). Pentru metoda de interpolare Kriging au fost aplicate două subclase de interpolare KOP (Kriging Ordinary Prediction) și KUC (Kriging Universal Constant) (Wong et al., 2004)

În această cercetare s-a utilizat o abordare nouă prin care s-a aproximat DSCD ca fiind egal cu VCD prin considerația că observațiile DOAS mobile au fost efectuate în jurul orei prânzului iar SCD<sub>ref</sub> a fost înregistrat într-o zonă rurală în care încărcarea cu NO<sub>2</sub> a atmosferei este foarte scăzută.

Factorul de masă atmosferică utilizat în convertirea coloanei oblice în VCD a fost estimat geometric prin relația:

$$AMF(geo) = 1/\sin(\alpha) \quad (4.2)$$

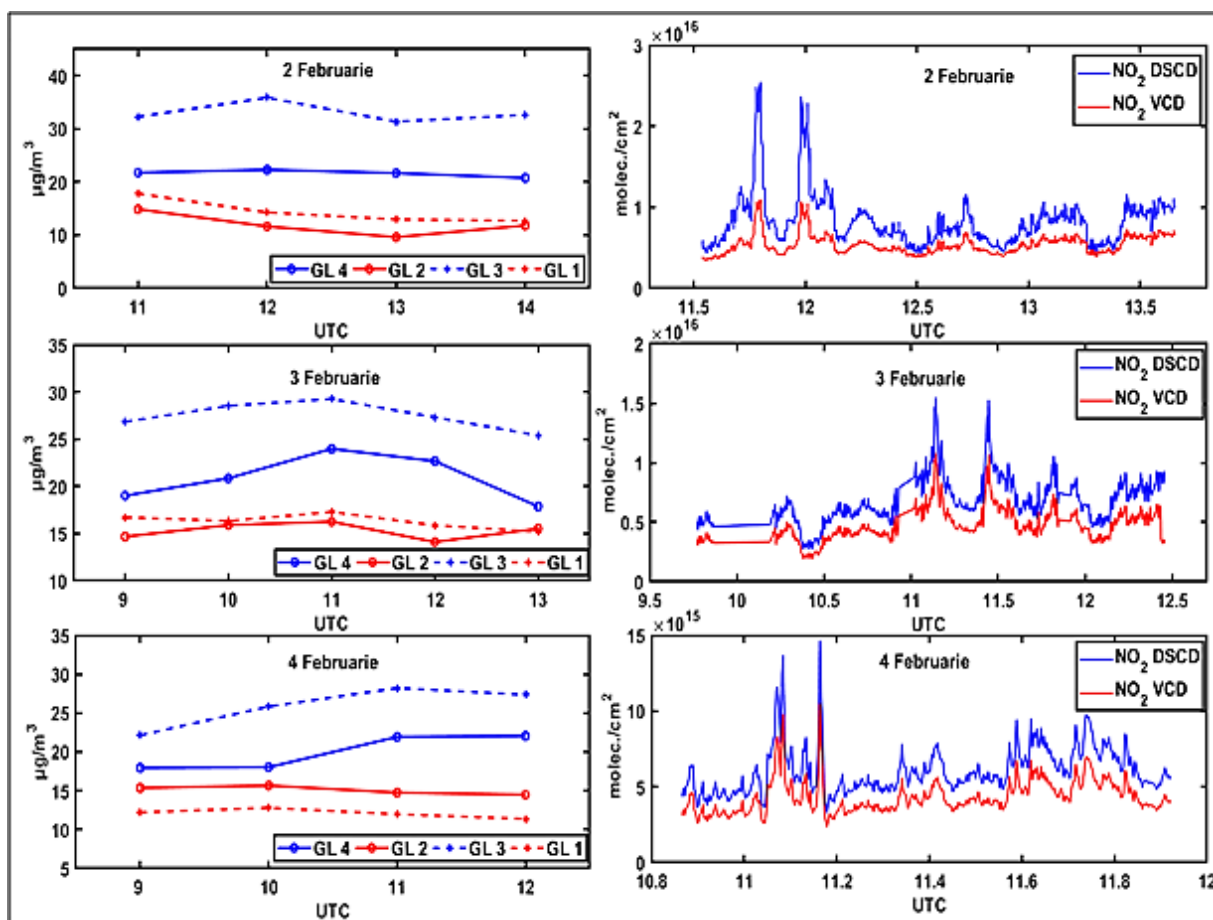
unde  $\alpha$  reprezintă unghiul solar zenital al fiecărei observații DOAS

AMF(geo) poate fi calculat utilizând poziția geografică și ora la care se realizează determinarea DOAS utilizând relația 4.4.

### 4.3.2 Rezultate și discuții

Rezultatele analizei spectrale sunt prezentate în Figura 4.8 (dreapta) sub formă de NO<sub>2</sub> DSCD din care au fost extrase valori ale NO<sub>2</sub> VCD prin aplicarea unui factor de masă atmosferic calculat prin relația 4.4. Această metodă de estimare poate fi aplicată doar în cazul determinărilor efectuate atunci când soarele este poziționat la unghiuri zenitale mici (la orele prânzului) în condiții de cer senin. Figura 4.8 (dreapta) prezintă două valori ridicate ale VCD NO<sub>2</sub> în intervalul orar 11 - 12 UTC pentru toate cele trei zile de observații. Aceste valori se

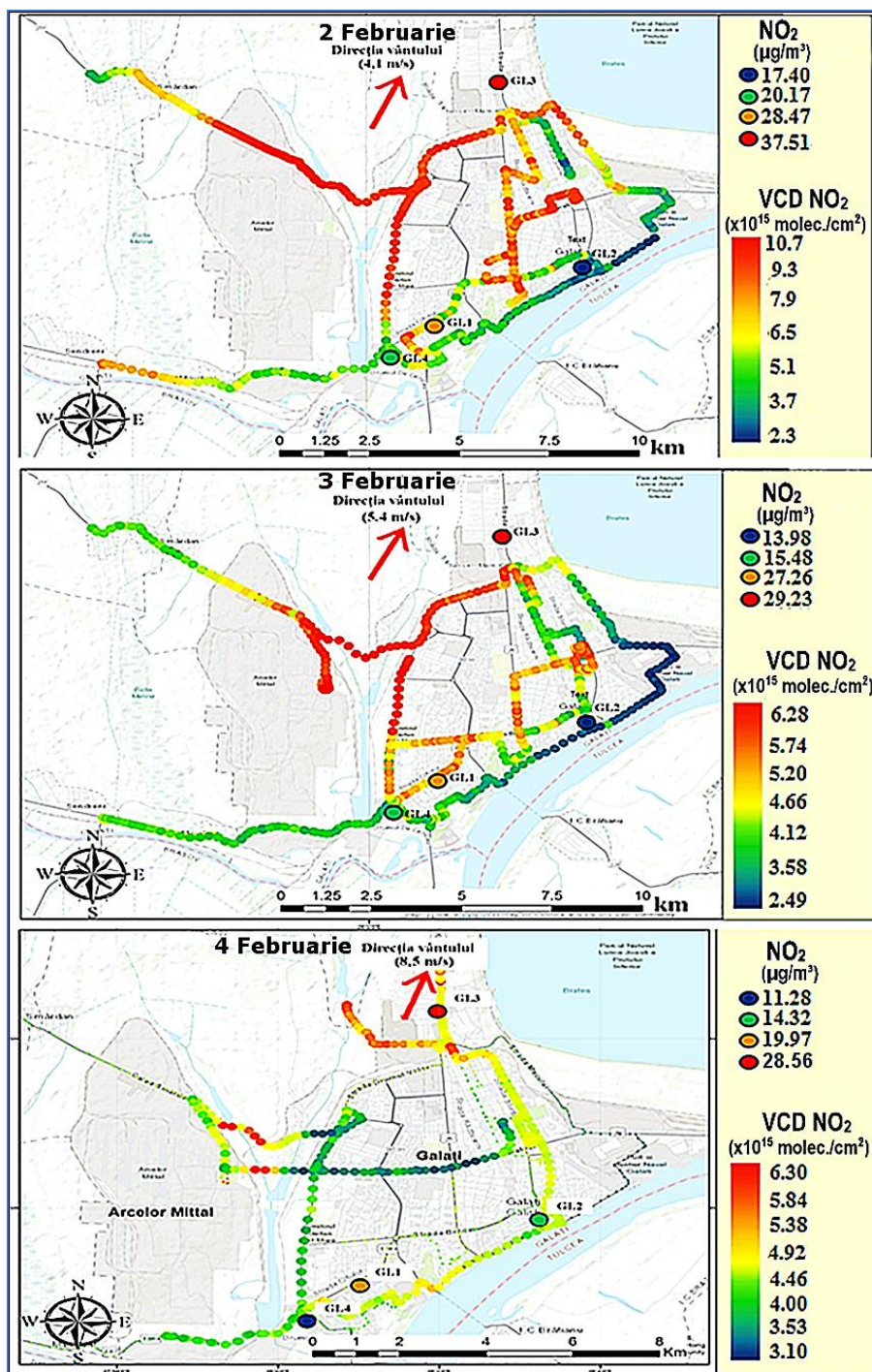
datorează în principal trecerii pe sub pana de emisie a Combinatului Siderurgic ArcelorMittal. Alte valori ridicate ale NO<sub>2</sub> VCD se datorează intersectării cu emisii ale traficului rutier local sau a altor surse din interiorul orașului.



**Figura 4.8:** Variația NO<sub>2</sub> DSCD și VCD extrase din observațiile DOAS (dreapta). Concentrațiile de NO<sub>2</sub> (stânga) înregistrate intervalul orar 9 – 14 în Municipiul Galați (**B1 Roșu et al 2016**).

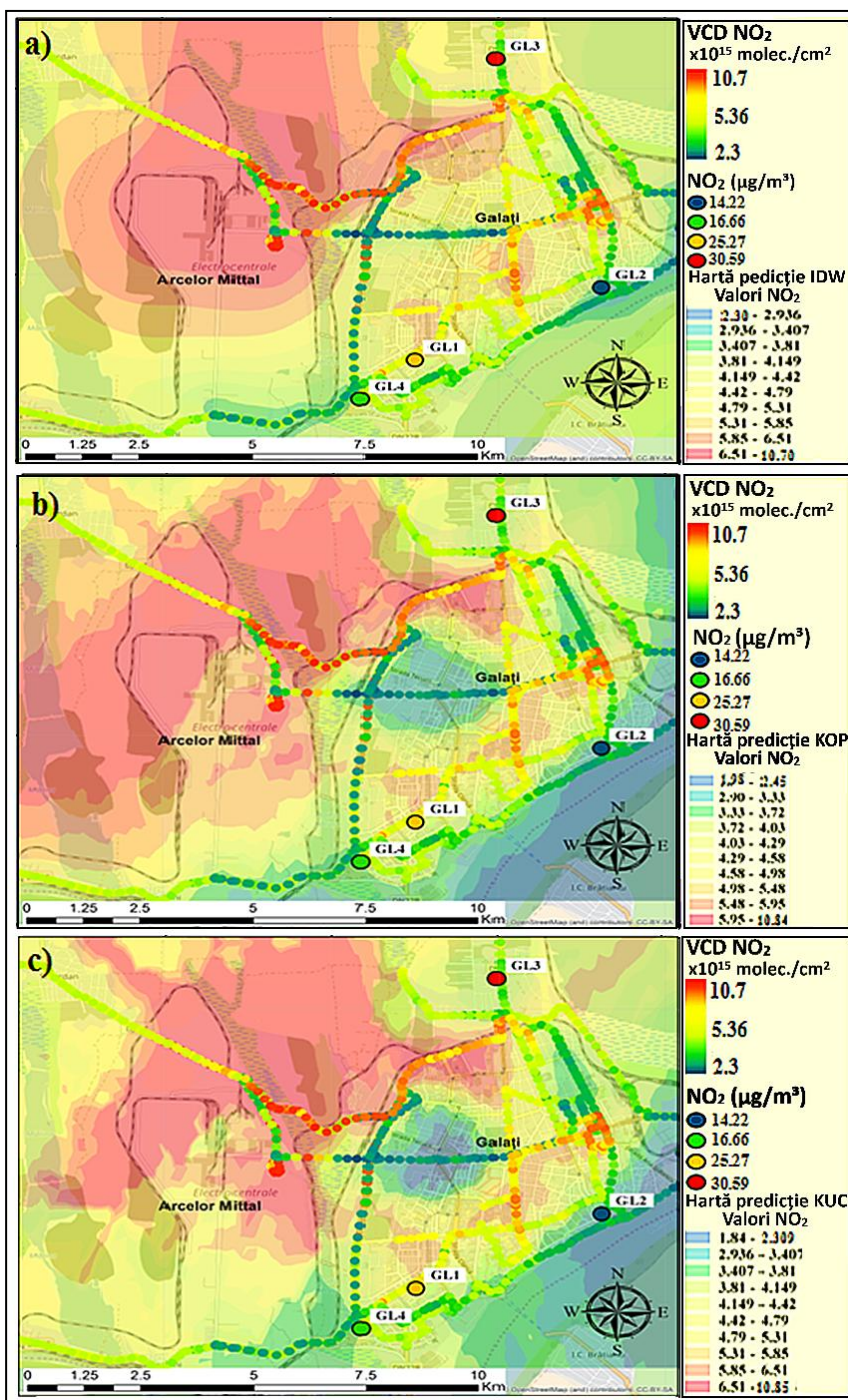
În Figura 4.8 se poate observa comparația între valorile concentrațiilor de NO<sub>2</sub> înregistrate de stațiile GL și valorile densităților de coloană verticală troposferică extrase din determinările ZSL - DOAS mobile. Se constată că atât observațiile DOAS cât și cele ale stațiilor GL înregistrează valori ridicate de NO<sub>2</sub> în zona de nord a orașului (stația GL\_3).

Prin reprezentarea grafică din Figura 4.9 realizată cu ajutorul unui software GIS se pot remarca valori ridicate ale NO<sub>2</sub> VCD pe artere rutiere principale ale Municipiului Galați. Pe centura Galațiului în primele 2 zile, s-au înregistrat valori ale NO<sub>2</sub> VCD cuprinse între 10.7 – 5.3 x10<sup>15</sup> molecule/cm<sup>2</sup>. Intervalul în care au fost observate aceste valori coincid cu orele la care traficul rutier este intens. În schimb în data de 4 Februarie fiind zi de weekend, s-a observat o scădere bruscă a cantităților emise pe același traseu în același interval orar. Singura zona care rămâne la fel de poluată este zona în care se află pana de poluare emisă de Combinatul Siderurgic ArcelorMittal detectată în toate cele trei zile de sistemul mobil DOAS. De asemenea, se poate observa pe baza codului de culoare ca stația GL\_3 din nordul orașului a înregistrat valorile cele mai mari ale concentrației de NO<sub>2</sub> în intervalul orar în care au fost efectuate determinările DOAS mobile.



**Figura 4.9:** Hărți ale NO<sub>2</sub> VCD obținute din observațiile DOAS mobile în geometrie zenit efectuate în perioada 2 – 4 Februarie 2017. Valorile medii ale concentrației de NO<sub>2</sub> înregistrate de stațiile de monitorizare a calității aerului din Municipiul Galați (GL) în timpul observațiilor DOAS (B1 Roșu et al 2016).

Media NO<sub>2</sub> VCD rezultată din același interval orar pentru cele trei zile de observații DOAS a fost utilizată în generarea a trei modele de predicție a dispersiei conținutului troposferic de NO<sub>2</sub>. Aceste hărți de predicție a dispersiei cuprind două metode de interpolare IDW și Kriging (KOP și KUC) fiind ilustrate în Figura 4.10. Aria totală pe care a fost realizată predicția distribuției cuprinde un pătrat cu o suprafață de 225 km<sup>2</sup>. Modelele de dispersie utilizate integrează și mediază valorile observațiilor DOAS în suprafețe rasterizate în care distribuția verticalei troposferei este uniformă pentru dimensiunea unui pixel al hărți generate.



**Figura 4.10:** Harți de predicție a dispersiei NO<sub>2</sub> generate pe baza observațiilor DOAS mobile (NO<sub>2</sub> VCD) realizate prin metodele de interpolare: a)IDW, b)KOP c)KUC

În Figura 4.10 se remarcă că în toate hărțile de predicție sursa majoră a emisiilor de NO<sub>2</sub> din Municipiul Galați este reprezentată de Combinatul Siderurgic ArcelorMittal. Valorile emisiilor generate de trafic prezintă valori „aplatizate” datorită medierii observațiilor DOAS dar și datorită efectelor date de rasterizarea stratului troposferic interpolat prin metode diferite. Această aplatizare este afișată diferit de fiecare raster interpolat. În partea de Sud a Municipiului Galați se observă în toate cele trei modele de predicție valori scăzute ale încărcări troposferei cu NO<sub>2</sub> lucru observat și în VCD observate direct din observațiile DOAS.

Prin analiza statistică a valorilor VCD măsurate și cele prezise de cele trei metode de interpolare s-a arătat că cel mai adecvat model de predicție a distribuției coloanelor troposferice

de NO<sub>2</sub> din perimetrul analizat este IDW, urmat de modelul KUC și KUP. Valorile înregistrate pentru ambii factori de corelare sunt prezentate în Tabelul 4.4.

**Tabelul 4.4:** Coeficienți de corelare între observațiile DOAS mobile și hărțile de predicție al dispersiei

<b>Metodă de interpolare</b>	<b>Rădăcina pătratică (R<sup>2</sup>)</b>	<b>Factor de corelare Pearson (ρ)</b>
DOAS vs IDW	0.717	0.847
DOAS vs KOP	0.604	0.777
DOAS vs KUC	0.699	0.836

### 4.3.3 Concluzii

În acest studiu s-au prezentat o serie de observații DOAS mobile efectuate în Municipiul Galați în același interval orar în perioada 2 – 4 Februarie 2017. Aceste determinări sunt completate prin compararea cu valorile înregistrate de stațiile de monitorizare a calității aerului locale și în corelate cu direcția vântului. Prin utilizarea coordonatelor GPS și a unui sistem geografic informatic s-au realizat hărți ale distribuției spațiale ale NO<sub>2</sub> prin interpolare din observațiile DOAS.

Reprezentarea spațială conform coordonatelor GPS a valorilor obținute pentru NO<sub>2</sub> VCD din observațiile DOAS mobile și a celor măsurate de stațiile GL prezintă Combinatul Siderurgic ArcelorMittal ca principală sursă de emisii în Municipiul Galați. Alte surse importante sunt sursele mobile generate de traficul rutier de pe arterele principale. Prin medierea valorilor NO<sub>2</sub> VCD determinate pentru perioada 2 - 4 Februarie s-au realizat trei hărți de predicție a dispersiei la nivel local a poluării cu NO<sub>2</sub> bazate pe două metode de interpolare: IDW și Kriging. Toate hărțile au indicat că sursa principală de emisii de NO<sub>2</sub> în Municipiul Galați este combinatul siderurgic. Doar câteva surse datorate traficului au fost identificate în interiorul Municipiului. Evoluția emisiilor de NO<sub>2</sub> determinată în această campanie arată că activitatea populației din oraș are un impact semnificativ asupra modului în care este detectată poluarea aerului cu NO<sub>2</sub>. Acest lucru este dovedit de efectul fenomenului de „sfârșit de săptămână”. Prin analiza statistică a rezultatelor obținute în urma interpolărilor observațiilor DOAS s-a stabilit că harta de predicție a dispersiei descrisă de modelul IDW este cea mai adecvată în prezentarea unor distribuții de predicție a emisiilor de NO<sub>2</sub>.

## 4.4 Determinari ale densitaților troposferice de NO<sub>2</sub> utilizând tehnica DOAS la bordul unui autovehicul în Europa de Est

### 4.4.1 Metodologie

În această secțiune sunt prezentate rezultate ale măsurătorilor ZSL - DOAS mobile efectuate în estul Europei realizate cu ajutorul sistemului ZSL-DOAS UGAL. Observațiile DOAS mobile au fost efectuate în perioada 2015 – 2016 în România, Bulgaria, Moldova și Grecia. Traseul total al determinărilor ZSL - DOAS acoperă aproximativ 1400 km și este prezentat în Figura 4.11 și Tabelul 4.5. Pentru observațiile efectuate în Europa de Est s-a utilizat un sistem ZSL-DOAS identic cu cel utilizat în cazul observațiilor efectuate în Municipiul Galați.

Spectrele înregistrate au fost supuse analizei spectrale utilizând versiunea 3.2 a software-ului QDOAS (Danckaert et al., 2017).

**Tabelul 4.5:** Detalierea traselor din 2015 – 2016 al sistemului mobil ZSL - DOAS UGAL (L2 Constantin et al., 2017)

Țara	Data	Traseul observațiilor DOAS	Distanța parcursă
Bulgaria	19 Mai 2016	Graichar - Varna	100 km
Grecia	22 Martie 2016	Agia triada - Alexandropolis	330 km
România	24 Iunie 2015	Craiova - Rovinari	90 km
	1 Mai 2016	Sebeș - Slobozia	470 km
	19 Mai 2016	Galați – Vama Veche	300 km
Moldova	5 Septembrie 2015	Sărata galbenă - Cricova	70 km



**Figura 4.11:** Traseul observațiilor DOAS efectuate la bordul unui autovehicul în Sud – Estul Europei (L2 Constantin et al., 2017)

Pentru extragerea conținutului troposferic de NO<sub>2</sub> s-a utilizat un algoritm complex ce poate fi reprezentat prin următoarea relație:

$$VCD_{tropo} = \frac{(DSCD + SCD_{ref})}{AMF_{tropo}} - VCD_{stratoOMI} \quad (4.3)$$

unde VCD<sub>tropo</sub> – conținutul troposferic de NO<sub>2</sub> extras din observațiile sistemului ZSL DOAS UGAL, DSCD – conținutul de NO<sub>2</sub> rezultat din analiza spectrală a spectrelor înregistrate de sistemul ZSL – DOAS UGAL, SCD<sub>ref</sub> – spectrul de referință al cărui conținut de NO<sub>2</sub> este determinat cu precizie prin observații ZSL - DOAS complementare la răsărit și prin aplicarea metoda Langley- plot pentru diferite intervale de SZA, AMF<sub>tropo</sub> – factorul masic atmosferic rezultat din simulării succesive cu ajutorul RTM-ului UvSpecDisort, VCD<sub>strato</sub> – conținutul stratosferic extras din observațiile instrumentului satelitar OMI.

Algoritmului de estimare a coloanei verticale troposferice de NO<sub>2</sub> din observațiile ZSL - DOAS prezintă o complexitate ridicată datorită multiplelor etape necesare în determinarea parametrilor utilizați. Fiecare etapă de determinare a parametrilor este susceptibilă la introducerea unui buget de erori în determinarea finală a coloanelor troposferice verticale de NO<sub>2</sub>.

$$\sigma_{VCD_{tropo}} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{DSCD}}{AMF_{tropo}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{SCD_{ref}}}{AMF_{tropo}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{SCD_{strato}}}{AMF_{tropo}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{SCD_{tropo}}}{AMF_{tropo}^2} * \sigma_{AMF_{tropo}}\right)^2} \quad (4.4)$$

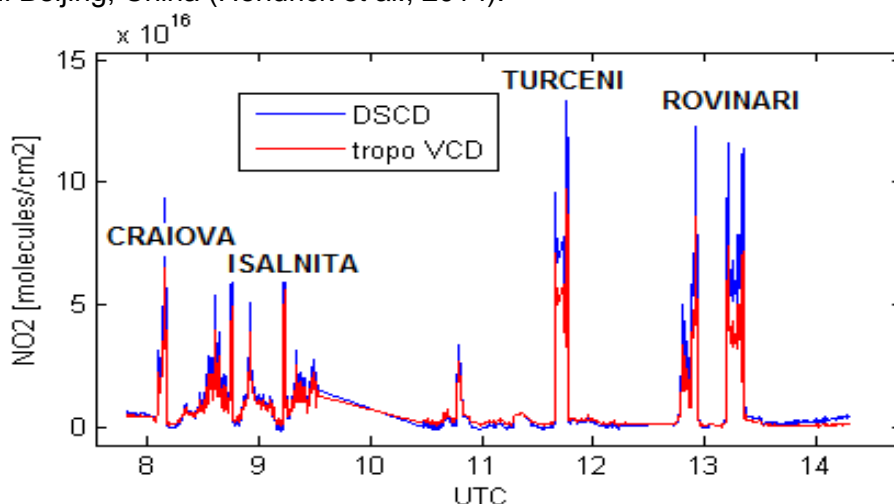


Incertitudinea de determinare a  $VCD_{\text{tropo}} \text{ NO}_2$  introdusă de relația 4.4 este cuprinsă între 20 - 25%.

#### 4.4.2 Compararea observațiilor ZSL - DOAS mobile cu observații satelitare ale senzorului OMI în estul Europei

Valorile eronate datorate obstrucționării câmpului vizual (FOV – Field Of View) al sistemului ZSL-UGALDOAS au fost eliminate cu ajutorul rezultatelor analizei spectrale pentru RMS și  $O_4$ . Aceste rezultate ale analizei spectrale pentru DSCD  $O_4$  și RMS sunt utilizate în filtrarea anomaliilor din spectrele DSCD  $\text{NO}_2$  (valori foarte mici sau extrem de mari). Având în vedere că variația diurnă a coloanelor de densitate DSCD  $O_4$  și RMS este foarte mică se poate realiza o verificare a valorilor de  $\text{NO}_2$  înregistrate indentificând anomaliile spectrale. Astfel valorile eronate ale densităților de molecule de  $\text{NO}_2$  date de obstrucționare a FOV pot fi filtrate cu ușurință.

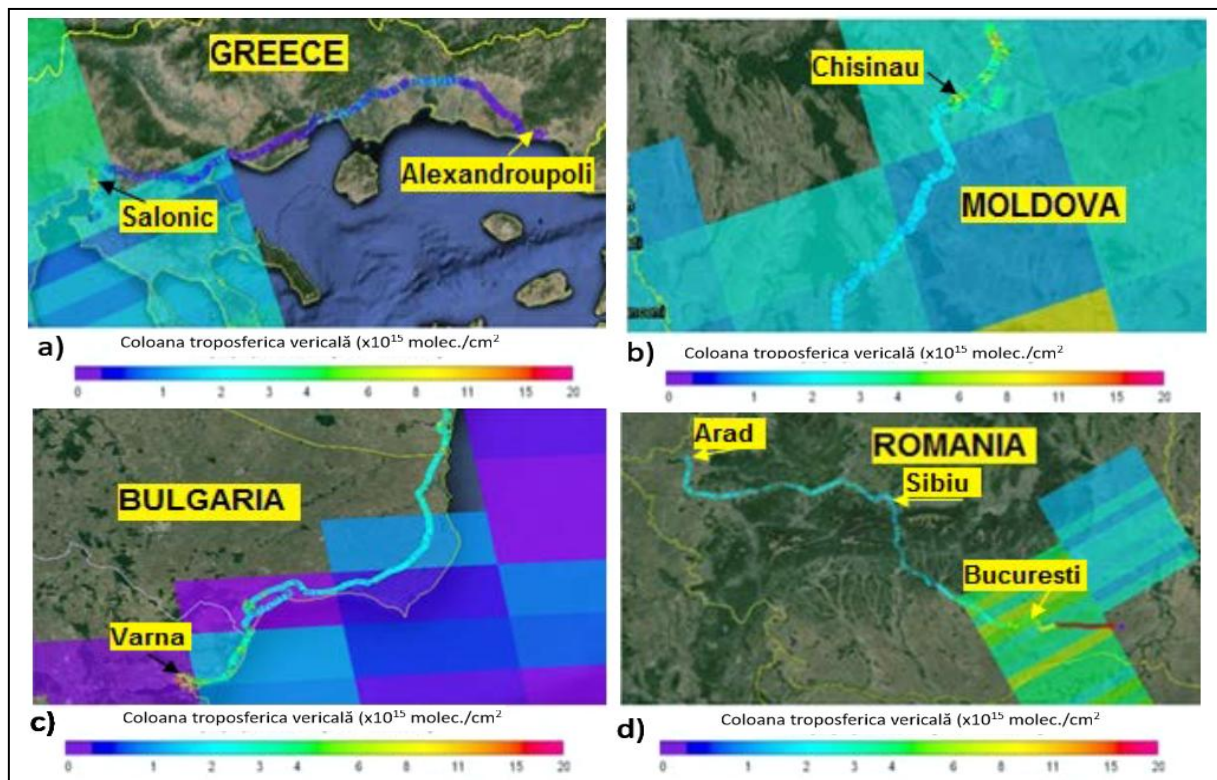
În Figura 4.12 putem observa variațiile  $\text{NO}_2$  extrase din spectrele înregistrate în luna Iunie 2015 în apropierea termocentralelor din Craiova, Ișalnița, Turceni și Rovinari. Pentru traseul efectuat pe teritoriul României, cea mai ridicată valoare a coloanei troposferice  $VCD \text{ NO}_2$  de  $1 \times 10^{17}$  molec./ $\text{cm}^2$  a fost înregistrată de sistemul mobil ZSL - DOAS UGAL în apropierea termocentralei de la Turceni, valoare care este de 10 ori mai mare decât media observațiilor DOAS efectuate în aceeași zi fiind comparabilă cu zone extrem de poluate precum zona orașului Beijing, China (Hendrick et al., 2014).



**Figura 4.12:** Variația diurnă a DSCD și  $VCD_{\text{tropo}} \text{ NO}_2$  determinate prin observații ZSL - DOAS mobile în Valea Jiului, România pe data de 24 Iunie 2015 (L2 Constantin et al., 2017).

În regiunea României observațiile satelitare ale instrumentului OMI au înregistrat valori ale  $VCD \text{ NO}_2$  cuprinse între  $2.65 - 3.01 \times 10^{15}$  molec./ $\text{cm}^2$ , eroarea de determinare fiind estimată cu ajutorul modelului DOMINO v2.0 și fiind cuprinsă între  $0.95 - 1.24 \times 10^{15}$  molec./ $\text{cm}^2$ .

În Figura 4.13 este prezentată comparația în coduri de culoare dintre observațiile satelitare și determinările cu sistemului ZSL - DOAS UGAL efectuate pe trasee realizate în România, Bulgaria, Grecia și Moldova ce intersectează orașe importante din Europa de Est. Cele mai interesante rezultate au fost obținute prin observațiile ZSL - DOAS efectuate pe data de 1 Mai 2016 în zona limitrofă a Municipiului București pe drumul național DNCB/Șoseaua Odăii, unde s-a înregistrat o valoare maximă a coloanei verticale de densitate troposferică de  $8(\pm 1.05) \times 10^{15}$  molec./ $\text{cm}^2$ . Valorile și erorile de determinare a  $VCD \text{ NO}_2$  observate de instrumentul satelitar OMI în această zi au fost extrase din pixeli ce acoperă întreaga suprafață a Bucureștiului și prezintă o valoare de  $5.9(\pm 2.87) \times 10^{15}$  molec./ $\text{cm}^2$ .



**Figura 4.13:** Compararea VCD  $\text{NO}_2$  observat în estul Europei de sistemul mobil ZSL - DOAS față de cel observat de senzorul satelitar OMI deasupra traseelor efectuate în: a) Grecia b) Moldova c) Bulgaria d) România (L2 Constantin et al., 2017)

În Figura 4.13 este ilustrată distribuția spațială a coloanelor de densitate troposferică pentru  $\text{NO}_2$  extrase din observațiile sistemului DOAS mobil și cele ale senzorului OMI. Conținutul troposferic de  $\text{NO}_2$  detectat în apropierea principalelor orașe întâlnite pe traseul observațiilor atât de sistemul ZSL - DOAS UGAL cât și de instrumentul OMI sunt prezentate în Tabelul 4.6.

Observațiile DOAS mobile înregistrate în interiorul pixelilor hărților de distribuției spațiale observate de senzorul satelitar OMI au fost mediate în funcție de coordonatele colțurilor pixelilor. Pentru aglomerări urbane importante e.g. București și Salonic există o concordanță bună între observațiile efectuate din spațiu de OMI și observațiile ZSL - DOAS de la sol. Valori ridicate ale  $\text{NO}_2$   $\text{VCD}_{\text{tropo}}$  pot fi observate în zonele din apropierea orașelor indicând faptul că aglomerările urbane au un impact major în bugetul emisiilor troposferice de  $\text{NO}_2$ .

Media observațiilor  $\text{NO}_2$   $\text{VCD}_{\text{tropo}}$  la sol arată că senzorul OMI subestimează  $\text{NO}_2$  din coloanele troposferice. O prima explicație este dată de faptul că rezoluția spațială a instrumentului satelitar OMI este mare ( $13 \times 24 \text{ km}^2$ ) în comparație cu cea a sistemului mobil ( $116 \text{ m}^2$ ) astfel încât un pixel al instrumentului satelitar reprezintă o medie între valorile mari din apropierea sursei de  $\text{NO}_2$  și cele mult mai mici din vecinătatea acesteia

**Tabelul 4.6:** Conținutul de NO<sub>2</sub> extras din observațiile ZSL - DOAS mobile și observații ale instrumentului satelitar OMI (L2 Constantin et al., 2017)

Oraș	Data	Medi a NO <sub>2</sub> VCD tropo (x10 <sup>15</sup> molec./ cm <sup>2</sup> )	Interval de timp observații ZSL - DOAS UGAL (UTC)	Valoare pixel NO <sub>2</sub> OMI (x10 <sup>15</sup> molec./cm <sup>2</sup> )	Ora survolare OMI (UTC)
Arad (RO)*	01.05.2016	2.12(±0.42)	8.30-8.58	n/a	n/a
Braila (RO)	19.05.2016	12.6(±0.26)	7.60-8.05	1.62(±0.95)	11.61
Bucuresti (RO)	01.05.2016	4.11(±0.61)	15.81-16.53	5.94(±2.87)	10.26
Constanta (RO)	19.05.2016	6.02(±1.21)	10.28-10.41	1.21(±0.88)	11.61
Craiova (RO)	24.06.2015	23.4(±4.4)	7.91-8.23	2.95(±0.95)	11.01
Galati (RO)	19.05.2016	10.3(±2.74)	6.88-7.51	0.86(±0.75)	
Isalnita (RO)	24.06.2015	10.9(±3.45)	8.39-9.51	2.95(±0.95)	11.01
Pitesti (RO) *	01.05.2016	2.09(±0.49)	14.8-14.97	n/a	n/a
Rovinari (RO)	24.06.2015	15.4(±3.56)	12.72-13.55	3.0(±1.24)	11.01
Sebes (RO) *	01.05.2016	3.11(±0.77)	11.41-11.81	n/a	n/a
Sibiu (RO) *	01.05.2016	1.69(±0.34)	12.37-12.48	n/a	n/a
Turceni (RO)	24.06.2015	15.4(±2.77)	10.50-12.01	2.65(±0.95)	11.05
Chisinau (MD)	05.09.2015	3.43(±0.68)	13.84-14.06	1.56(±0.64)	10.99
Albena (BG)	19.05.2016	3.30(±0.59)	13.84-13.91	0.05(±0.95)	11.61
Varna (BG)	19.05.2016	5.82(±0.47)	15.81-16.53	2.14(±1.58)	11.61
Alexandroupoli (GR)*	22.03.2016	0.92(±0.24)	16.29-16.42	n/a	11.01
Kavala (GR) *	22.03.2016	0.78(±0.13)	14.67-14.81	n/a	11.01
Komotini (GR) *	22.03.2016	1.23(±0.19)	15.55-15.79	n/a	11.01
Thessaloniki (GR)	22.03.2016	5.44(±0.84)	13.21-13.45	5.66(±1.56)	11.01

#### 4.4.3 Concluzii

În această subcapitol fost prezentat un studiu amplu asupra distribuției spațiale și temporale a conținutului de NO<sub>2</sub> din troposferă observat cu un sistem DOAS amplasat la bordul unui automobil în estul Europei. Determinarea conținutului troposferic de NO<sub>2</sub> necesită observații complementare ZSL - DOAS staționare la răsărit și simulări multiple ale factorului masic AMF. Prin analiza s-a determinat statistic importanța acestor parametri utilizați în calcularea erorilor de determinare a VCD NO<sub>2</sub> din troposferă. Calculul statistic a demonstrat că erorile de determinare sunt cuprinse între 20 - 25 % și sunt datorate în mare măsură analizei spectrale, aceasta fiind determinată de softul QDOAS.

Conținutul de NO<sub>2</sub> din coloanele troposferice a fost determinat din observații efectuate la sol cu ajutorul sistemului ZSL - DOAS UGAL și comparate complementar cu observațiile satelitare ale instrumentului satelitar UV-Vis OMI. S-a constata că o bună corelare între observațiile DOAS din spațiu și cele efectuate la sol în special pentru aglomerările urbane de mari dimensiuni (București și Thessalonik). S-a observat că pentru surse punctiforme, în condiții de stabilitate atmosferică, instrumentul satelitar OMI subapreciază cantitatea troposferică de NO<sub>2</sub> spre deosebire de sursele extinse spațial (orașe) unde cantitatea determinată este apropiată ca cea înregistrată de la sol (observațiile ZSL –DOAS).

Se poate ajunge la concluzia că atât sistemul ZSL - DOAS UGAL, cât și senzorul OMI sunt instrumente de sensibile în determinarea încărcării troposferice cu NO<sub>2</sub> din zone în care sunt prezente surse antropice (platforme industriale și orașe mari).

#### 4.5 Observații ZSL - DOAS efectuate la bordul unui autovehicul pentru determinarea NO<sub>2</sub> VCD troposferice în Europa

În acest subcapitol vor fi prezentate rezultatele celor mai lungi trasee de observații mobile DOAS efectuate în Europa pentru determinarea dioxidului de azot troposferic (articol aflat în pregătire). Măsurătorile s-au desfășurat în perioada 13 Septembrie – 2 Octombrie 2016 în: România, Ungaria, Austria, Germania, Olanda, Belgia, Luxemburg, Franța, Spania, Portugalia, Italia, Slovenia. Aceste măsurători au fost efectuate în timpul campaniei DEDICAT fiind rezultatul îndeplinirii unui obiectiv al proiectului **PN1**. Traseul total parcurs cuprinde aproximativ 11000 de km din care 5600 km sunt observații ZSL - DOAS. Detalii despre traseele observațiilor ZSL - DOAS și perioada în care au fost efectuate pot fi consultate în Tabelul 4.7. Toate observațiile au fost realizate în condiții de cer senin sau cu o acoperire a noroasă cuprinsă între 10 – 20%.

**Tabelul 4.7:** Trasee parcurse de ZSL - DOAS UGAL în estul Europei

Țara	Data	Traseu	Distanța măsurată (km)
Ungaria- Austria	13.09.2016	Zseged – Budapesta – Bratislava - Viena	580
Germania -Olanda	14.06.2016	Mainz - Koln - Ninjmegen – Utrech-Lopik	500
Olanda -Belgia-Luxemburg	25.09.2016	Utrech-Amsterdam – Antwerp – Bruxelles - Luxemburg	620
Franța	26.09.2016	Dijon-Paris – Orleans - Limoges	680
Franța- Spania	27.09.2016	Toulouse - Zaragoza	480
Spania	28.09.2017	Madrid - Salamanca	500
Spania -Portugalia	29.09.2017	Vitoria - Gasteiz – Valadolid - Porto	650
Franța	30.09.2018	Toulouse - Marseille - Monaco	580
Italia-Slovenia	01.10.2016	Milano – Veneția – Trieste - Zagreb	550
România	02.10.2016	Arad - Sebeș – Deva - Pitești	470

Toate spectrele au fost înregistrate cu un sistem ZSL – DOAS asemănător cu cel folosit în observațiile efectuate în Municipiul Galați și în estul Europei. În timpul campaniei de măsurători sistemul ZSL - DOAS UGAL a înregistrat un număr de 18000 de spectre ce au fost analizate prin intermediul software-ului QDOAS.

Spectrele înregistrate au fost analizate prin intermediul software-ului QDOAS fiind exprimate în DSCD NO<sub>2</sub> și reprezentate prin intermediul unui software GIS în Figura 4.16 sub formă de trasee ale observațiilor ZSL – DOAS UGAL.

Figura 4.14 ilustrează valori ridicate ale DSCD NO<sub>2</sub> înregistrate în zonele din apropierea aglomerărilor urbane mari. Cele mai ridicate valori ale NO<sub>2</sub> în coloanele aparente au fost înregistrate pe centura Parisului pe data de 26 septembrie 2016, valori cuprinse între 8.36 – 6.8 x 10<sup>16</sup> molec./cm<sup>2</sup>. Cele mai mici valori cuprinse între 3.5 – 0.13 x 10<sup>16</sup> molec. /cm<sup>2</sup> s-au înregistrat în apropierea graniței dintre Franța și Luxemburg, la granița dintre Spania și Franța (zonă montană), în estul a Portugaliei, în vestul Spaniei și în vestul României. Valorile mici ale DSCD NO<sub>2</sub> au fost detectate de sistemul ZSL - DOAS UGAL în zonele montane sau în zonele unde pot acționa brize oceanice sau maritime (Peninsula Iberică, coastele riverane mărilor Tireniană și Adriatică). Zonele urbane au fost în general caracterizate de valori ridicate ale DSCD NO<sub>2</sub> cuprinse între 4.93 – 8.36 x 10<sup>16</sup> molec. NO<sub>2</sub>/cm<sup>2</sup>.

Valorile înregistrate ale DSCD NO<sub>2</sub> pentru întreaga campanie de observații ZSL - DOAS au fost convertite în VCD<sub>tropo</sub> cu ajutorul algoritmului folosit în cazul observațiilor efectuate în estul Europei.

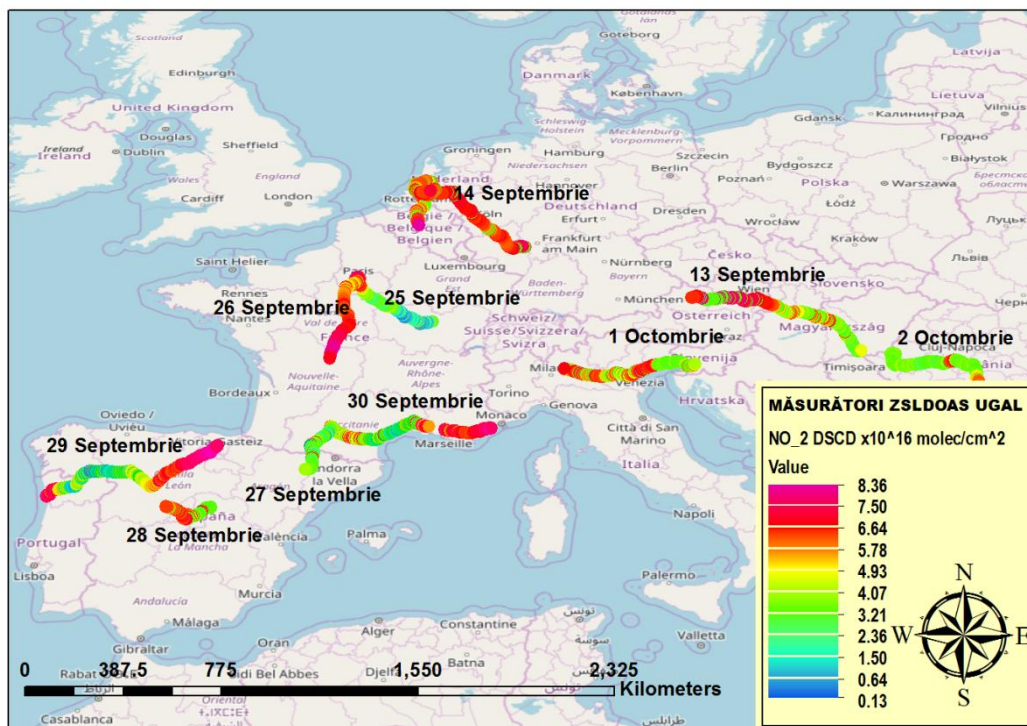


Figura 4.14: Harta distribuției DSCD NO<sub>2</sub> observată de sistemul ZSL - DOAS UGAL în timpul campaniei DEDICAT

#### 4.5.1 Comparații cu observații ale instrumentului satelitar OMI

Rezultatele exprimate sub formă de NO<sub>2</sub> VCD<sub>тропо</sub> derivate din observațiile ZSL - DOAS mobile au fost comparate cu determinări ale celui mai avansat instrument satelitar, OMI. Determinările satelitare au fost descărcate de pe portalul OpenDap/NASA sub forma de rastere globale georeferențiate (fișiere tip netcdf sau .n4). Cantitatea troposferică de NO<sub>2</sub> extrasă din observațiile sensorului OMI a fost convertită prin recombinarea pixelilor la o rezoluție de 25 x 25 km<sup>2</sup>. Observațiile satelitare DOAS în geometrie nadir pentru un set de coordonate geografice date se realizează o dată pe zi, la aproximativ aceeași oră. Pe de altă parte observațiile sistemului ZSL - DOAS UGAL au fost efectuate continuu.

Figura 4.15 ilustrează variațiile diurne ale densității de molecule NO<sub>2</sub> din coloanele verticale de troposferă extrase din cele 10 zile de observații ZSL - DOAS. Valori ridicate ale VCD NO<sub>2</sub> s-au înregistrat în intervalul orar 10:30 – 15:30 UTC la trecerea sistemului mobil pe lângă surse fixe reprezentate în general de aglomerări urbane de dimensiuni considerabile.

Valori ridicate ale NO<sub>2</sub> DSCD și VCD<sub>тропо</sub>, înregistrate la un interval orar apropiat de apusul soarelui (15 -18 UTC), sunt datorate cuantificării unui număr mare de molecule de NO<sub>2</sub> pe traseul radiației solare. În acest interval orar traseul parcurs de radiația solară crește odată cu coborârea poziției soarelui pe bolta cerească (SZA).

În intervalul orar 12 - 13 UTC s-a identificat o suprapunere a valorilor NO<sub>2</sub> înregistrate de DSCD și VCD. Acest lucru demonstrează că factorul AMF folosit în determinarea NO<sub>2</sub> VCD prezintă valori apropiate cu cele reale, în care raportul coloanei oblice diferențiale (SCD) față de cea verticală (VCD) la SZA 0° este =1.

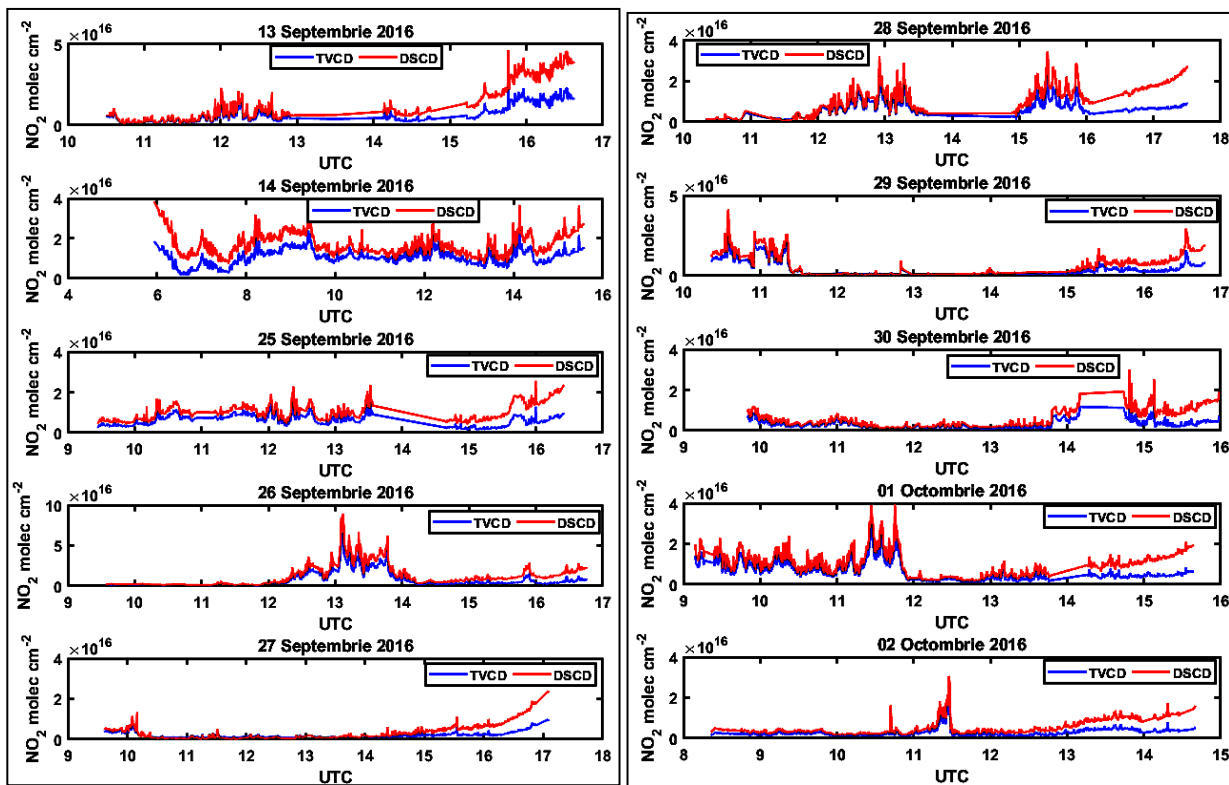


Figura 4.15: Variațiile DSCD și  $VCD_{\text{tropo}}$  extrase din observațiile ZSL - DOAS efectuate în Europa pentru perioada 13 Septembrie – 2 Octombrie.

Valori ridicate ale  $\text{NO}_2$  VCD sunt întâlnite în apropierea unor surse fixe sau a surselor localizate pe teritoriul orașelor. Detectarea valorilor ridicate de  $\text{NO}_2$  de sistemul ZSL - DOAS UGAL în apropierea sau la o distanță considerabilă de orașe se datorează în principal dispersiei cauzate de vânt. De asemenea, aceste valori pot fi și rezultate ale aglomerării ale traficului rutier pe traseele pe care au fost efectuate determinările ZSL - DOAS mobile. Cea mai ridicată valoare a  $\text{NO}_2$  de  $6.23(\pm 0.05) \times 10^{16} \text{ molec./cm}^2$  s-a înregistrat pe data de 26 septembrie la ora 13:06 UTC în zona de nord est a centurii orașului Paris. Valori relativ ridicate ale  $\text{NO}_2$  au fost înregistrate pe traseul parcurs în data de 14 septembrie în vestul Europei pe tronsonul Mainz-Utrecht având o medie de  $1.87(\pm 0.04) \times 10^{16} \text{ molec./cm}^2$ . S-a remarcat că valorile  $\text{NO}_2$  VCD troposferice medii ale observațiilor efectuate în zone montane (traseul Toulouse- Zaragoza –  $2.53 \pm 0.04 \times 10^{15} \text{ molec./cm}^2 \text{ NO}_2$ ) și în estul Europei (traseul Arad-Pitești -  $2.84 \pm 0.02 \times 10^{15} \text{ molec./cm}^2 \text{ NO}_2$ ), prezintă valori 6 ori mai mici decât cele înregistrate pe trasele efectuate în vestul Europei.

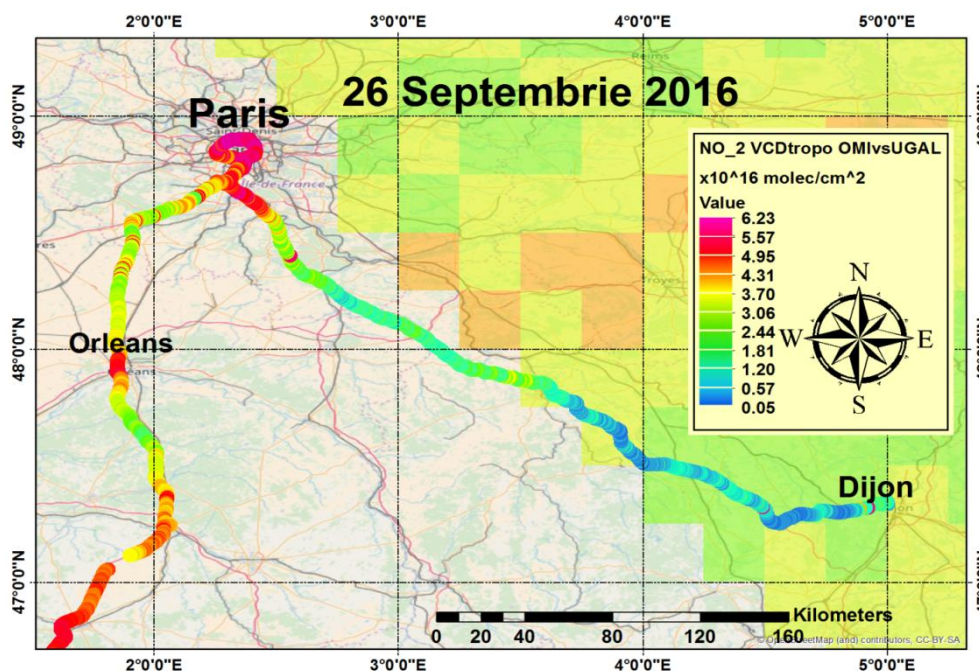
Pentru compararea cantității troposferice de  $\text{NO}_2$  determinate de sistemul ZSL - DOAS UGAL cu cele înregistrate de senzorul spațial OMI s-au selectat doar pixelii cu centrul lor aflat la o distanță între 10 - 15 km față de traseul observațiilor DOAS mobile la sol. Pentru a diminua diferențele dintre conținutul troposferic de  $\text{NO}_2$  înregistrat de senzorul OMI față de cel detectat de observațiile ZSL - DOAS s-a realizat medierea valorilor  $VCD_{\text{tropo}}$  pentru fiecare pixel în parte, ce prezintă suprapunerea determinărilor celor două sisteme DOAS. Valorile maxime, minime și medii înregistrate de instrumentul satelitar OMI și de sistemul ZSL DOAS sunt prezentate în Tabelul 4.8.

Traseele efectuate pe 13 respectiv 14 septembrie 2016 nu prezintă suprapuneri cu scanările efectuate de instrumentul satelitar OMI.

**Tabelul 4.8:** Comparații ale conținutului troposferic de NO<sub>2</sub> detectat de instrumentul satelitar OMI și sistemul ZSL – DOAS UGAL pe perioada campaniei DEDICAT DOAS

Instrument/VCD (x10 <sup>16</sup> molec./cm <sup>2</sup> )	NO <sub>2</sub> VCDmin	NO <sub>2</sub> VCDmax	NO <sub>2</sub> VCDmedie	Data	Distanța comparată (km)
Sistem ZSL – DOAS UGAL	0.05 (±0.01)	3.7 (±0.52)	0.86 (±0.08)	26.09.2016	152
Instrument satelitar OMI	1.87 (±0.85)	3.5 (±1.28)	1.92 (±0.95)	26.09.2017	152
Sistem ZSL – DOAS UGAL	2.31 (±0.29)	2.55 (±0.42)	2.48 (±0.47)	29.09.2017	57
Instrument satelitar OMI	2.55 (±1.03)	2.89 (±0.89)	2.62 (±1.08)	29.09.2018	57
Sistem ZSL – DOAS UGAL	0.07 (±0.02)	4.82 (±0.78)	3.26 (±0.48)	28.09.2016	500
Instrument satelitar OMI	1.52 (±0.89)	4.27 (±1.52)	2.96 (±1.31)	28.09.2017	500
Sistem ZSL – DOAS UGAL	0.02 (±0.008)	4.62 (±0.59)	3.68 (±0.18)	01.10.2016	550
Instrument satelitar OMI	0.93 (±0.44)	3.1 (±1.27)	2.57 (±1.30)	01.10.2016	550
Sistem ZSL – DOAS UGAL	0.07 (±0.01)	4.82 (±0.75)	1.78 (±0.44)	25.09.2016	620
Instrument satelitar OMI	1.47 (±0.58)	3.14 (±1.14)	2.6 (±1.04)	25.09.2016	620
Sistem ZSL – DOAS UGAL	0.08 (±0.02)	3.16 (±0.58)	0.92 (±0.35)	30.09.2016	210
Instrument satelitar OMI	1.57 (±0.88)	2.25 (±1.35)	1.36 (±0.55)	30.09.2016	210
Sistem ZSL – DOAS UGAL	0.08 (±0.03)	3.98 (±0.42)	0.85 (±0.63)	27.09.2016	480
Instrument satelitar OMI	0.37 (±0.18)	1.57 (±0.87)	0.56 (±1.20)	27.09.2016	480
Sistem ZSL – DOAS UGAL	0.01 (±0.008)	4.22 (±0.97)	1.37 (±0.47)	02.10.2016	470
Instrument satelitar OMI	1.06 (±0.68)	2.34 (±1.25)	1.18 (±0.85)	02.10.2016	470

În cazul observațiilor ZSL - DOAS efectuate pe data de 26 septembrie se pot observa în Figura 4.16 similarități cu determinările instrumentului OMI. Sistemul DOAS UGAL a înregistrat o valoare medie a VCD<sub>tropo</sub> NO<sub>2</sub> de 8.64(±0.43)x10<sup>15</sup> molec./cm<sup>2</sup> valoarea medie a pixelilor înregistrați de instrumentului OMI fiind de 1.92(±0.95)x10<sup>16</sup> molec./cm<sup>2</sup>. Valorile comparate corespund doar suprapunerii temporale a observațiilor celor 2 instrumente efectuate în jurul orei 11 UTC.

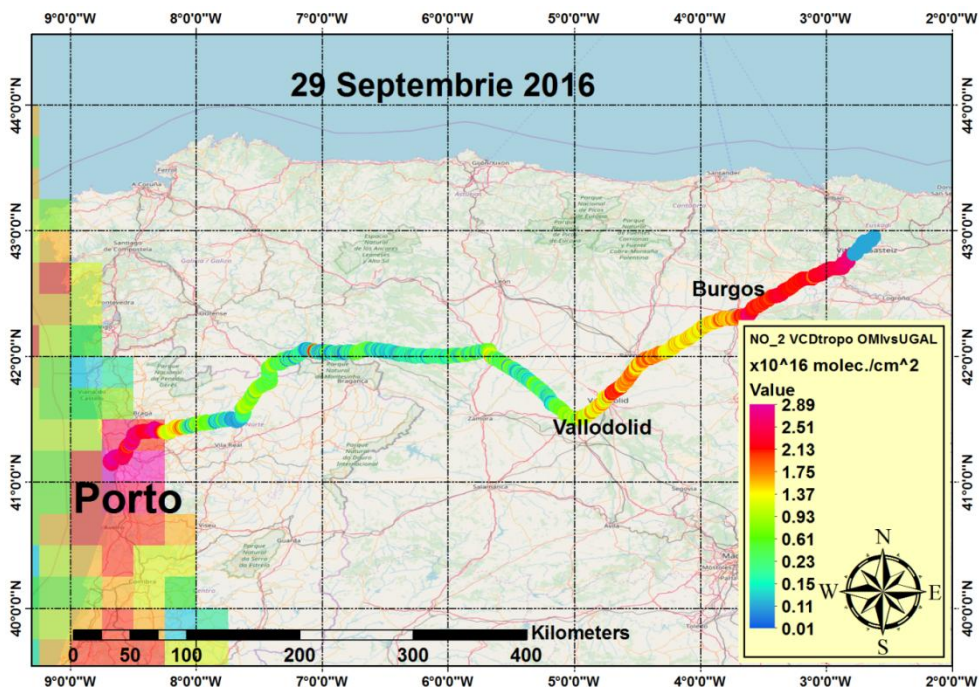


**Figura 4.16:** Comparații între VCD<sub>tropo</sub> NO<sub>2</sub> observate de sistemul ZSL - DOAS și senzorul OMI pe data de 26 septembrie 2016

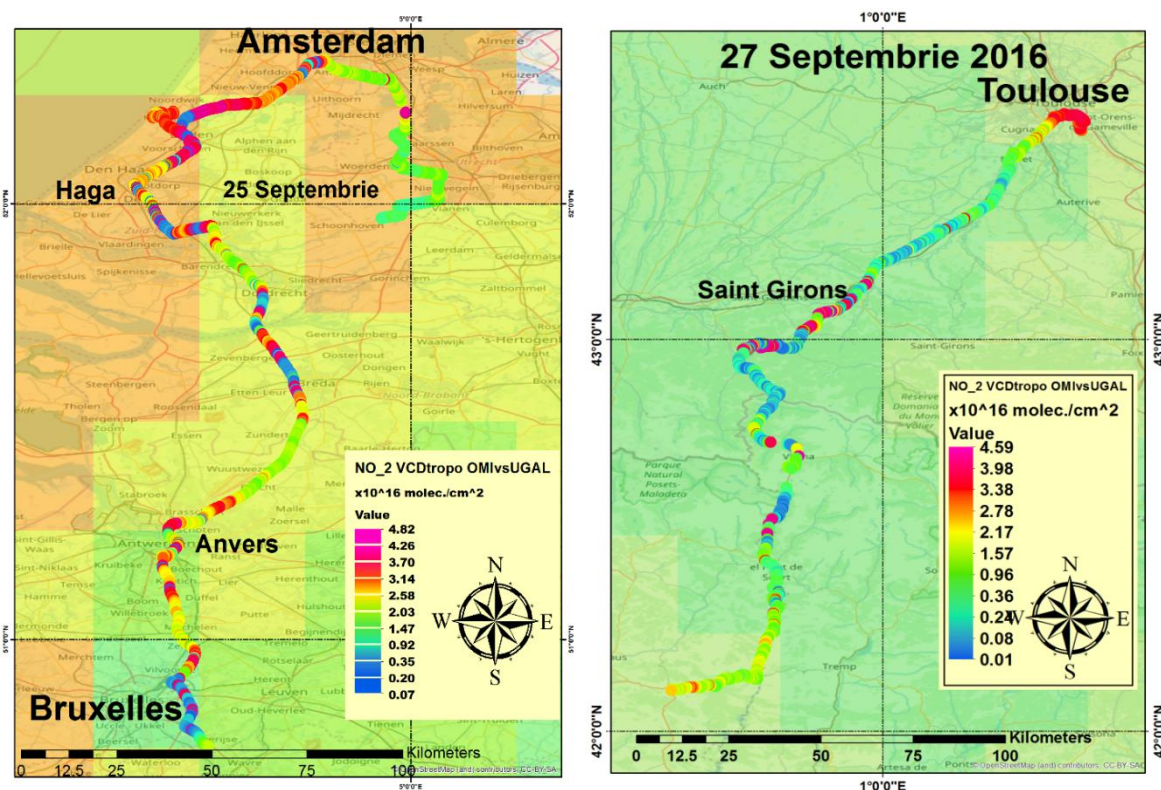
Valorile NO<sub>2</sub> VCD troposferice extrase din observațiile sistemului ZSL - DOAS deasupra orașului Porto (29 Septembrie) (Figura 4.17) prezintă o medie de 2.48(±0.47) x10<sup>16</sup> molec./cm<sup>2</sup>. Valoarea medie de dioxid de azot de 2.62(±1.08) x10<sup>16</sup> molec./cm<sup>2</sup> a fost determinată din pixelii instrumentului OMI înregistrați de-a lungul traseului observațiilor DOAS la sol. Valori ridicate ale poluării cu dioxid de azot au fost înregistrate de sistemul ZSLDOAS în

**UTILIZAREA TEHNICII SPECTROSCOPIEI OPTICE DE ABSORBȚIE DIFERENȚIALĂ ÎN CUANTIFICAREA POLUĂRII ATMOSFERICE CU DIOXID DE AZOT**

apropierea aglomerărilor urbane de dimensiuni semnificative precum Porto și Valladolid. Suprapunerea observațiilor satelitare cu cele mobile de la sol fiind înregistrată doar în regiunea orașului Porto.



**Figura 4.17:** Comparații între  $VCD_{\text{tropo}} \text{NO}_2$  observate de sistemul ZSL - DOAS și senzorul OMI pe data de 29 septembrie 2016.



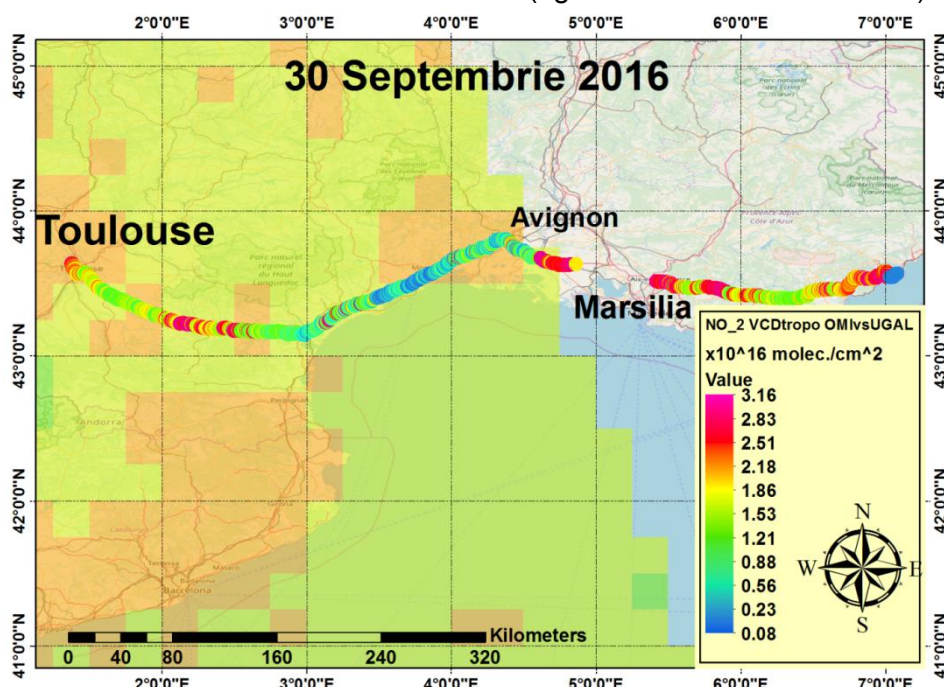
**Figura 4.18:** Comparații între  $VCD_{\text{tropo}} \text{NO}_2$  observate de sistemul ZSL - DOAS și senzorul OMI pe data de 25 și 27 septembrie 2016.

Conținutul troposferic de  $\text{NO}_2$  detectat de sistemul mobil UGAL pe data de 25 septembrie (Figura 4.18 stanga) nu prezintă valori similare cu cele ale instrumentului OMI în



prima porțiune a traseului. Aceste observații au fost efectuate în jurul orei 9 UTC. Ora la care observațiile satelitare au fost efectuate în această regiune coincid cu intervalul 11-12 UTC. Compararea mediei  $VCD_{\text{tropo}} \text{NO}_2$  înregistrate de OMI față de cele înregistrate de măsurătorile mobile DOAS prezintă valori similare.. Pe acest traseu valoarea  $VCD_{\text{tropo}} \text{NO}_2$  detectată de pixeli instrumentului OMI este de  $2.6 (\pm 1.04) \times 10^{16}$  molec./ $\text{cm}^2$ . Continutul troposferic de dioxid de azot detectat de sistemul ZSL - DOAS arată o valoare medie de  $1.78 \pm 0.18 \times 10^{16}$  molec./ $\text{cm}^2$ . Valorile mari  $VCD_{\text{tropo}} \text{NO}_2$  înregistrate de ambele sisteme DOAS sunt întâlnite în zona din sud - vestul Municipiului Amsterdam.

Valori mici ale  $VCD_{\text{tropo}} \text{NO}_2$  au fost detectate pe traseul efectuat în ziua de 27 septembrie (Figura 4.18 dreapta). Media observațiilor ZSL - DOAS fiind egală cu  $8.53(\pm 0.63) \times 10^{15}$  molec./ $\text{cm}^2 \text{NO}_2$ . Valorile determinate din pixeli sensorului OMI pentru același traseu prezintă o medie de  $5.59 (\pm 1.20) \times 10^{15}$  molec./ $\text{cm}^2$ . Valorile medii reduse înregistrate de ambele sisteme DOAS sunt datorate parcurgerii unui traseu parcurs în apropierea unor rezervații naturale montane localizate la granița dintre Franța și Spania. În cazul observațiilor ZSL - DOAS se pot observa valori ridicate în apropierea orașului Toulouse și sporadic de-a lungul traseului, fiind cauzate de surse locale de dimensiuni reduse (aglomerări ale traficului rutier).



**Figura 4.19:** Comparații între  $VCD_{\text{tropo}} \text{NO}_2$  observate de sistemul ZSL - DOAS și sensorul OMI pe data 30 septembrie 2016.

În Figura 4.19 se pot observa valori ridicate ale  $VCD_{\text{tropo}} \text{NO}_2$  pentru ambele sisteme DOAS în apropierea orașului Toulouse, la 100 km de acesta și în apropierea orașului Avignon. Direcția medie a vântului în acest interval a fost predominantă din Sud-Vest. De remarcat faptul că observațiile din spațiu înregistrează o deplasare a valorilor ridicate de  $\text{NO}_2$  spre această direcție, pana de poluare cu  $\text{NO}_2$  fiind înregistrată de sistemul UGAL DOAS în aceeași zonă. Valoarea medie a  $\text{NO}_2 VCD_{\text{tropo}}$  detectată de sensorul OMI pe traseului Toulouse – Monaco este de  $1.36(\pm 0.55) \times 10^{16}$  molec./ $\text{cm}^2$ . Observatiile ZSL - DOAS ce prezintă suprapuneri oservatiile instrumentului satelitar OMI sunt apreciate la o valoare medie de  $0.92(\pm 0.35) \times 10^{16}$  molec./ $\text{cm}^2 \text{NO}_2$ .

Pentru traseul efectuat pe data de 28 septembrie (Figura 4.20) pe teritoriul Spaniei, sistemul ZSL - DOAS UGAL a înregistrat o valoare medie a dioxidului de azot troposferic de  $3.26 (\pm 0.39) \times 10^{16}$  molec./ $\text{cm}^2$ . Valorile ridicate cuprinse între  $4.82 - 3.60 \times 10^{16}$  molec./ $\text{cm}^2$  s-au înregistrat în zona limitrofă a Madridului în intervalul 11-13 UTC. Pe teritoriul metropolei s-a

Înregistrat o bună corelare a observațiilor instrumentului OMI cu cele ale sistemului DOAS mobil. Cantitatea medie de NO<sub>2</sub> extrasă din pixelii observațiilor spațiale, pe traseul parcurs în Spania, este de  $2.96(\pm 1.31) \times 10^{16}$  molec./cm<sup>2</sup>.

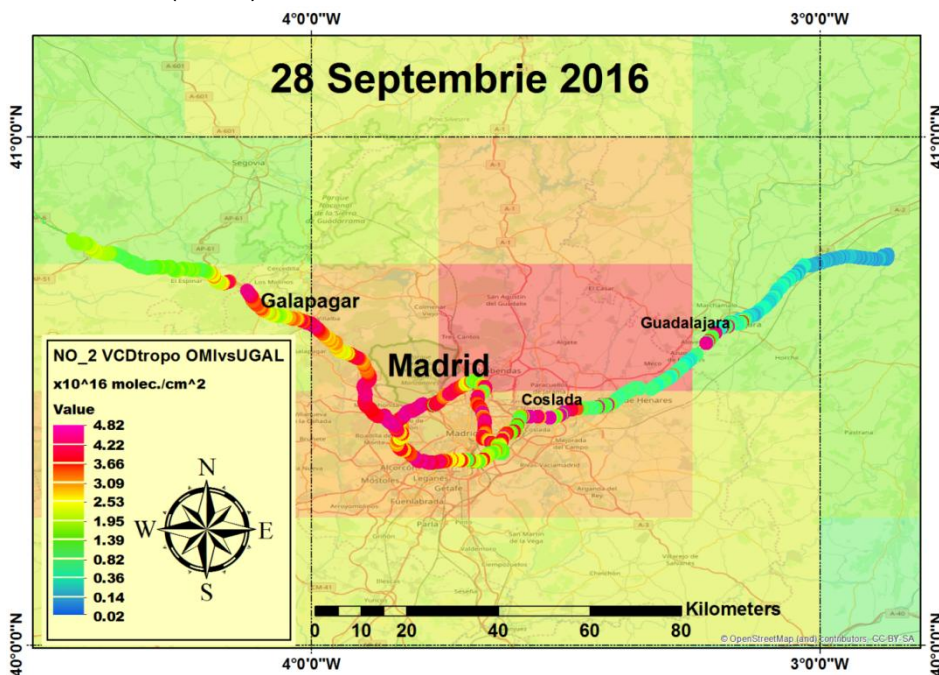


Figura 4.20: Comparații între VCD<sub>tropo</sub> NO<sub>2</sub> observate de sistemul ZSL - DOAS și senzorul OMI pe data de 28 septembrie 2016.

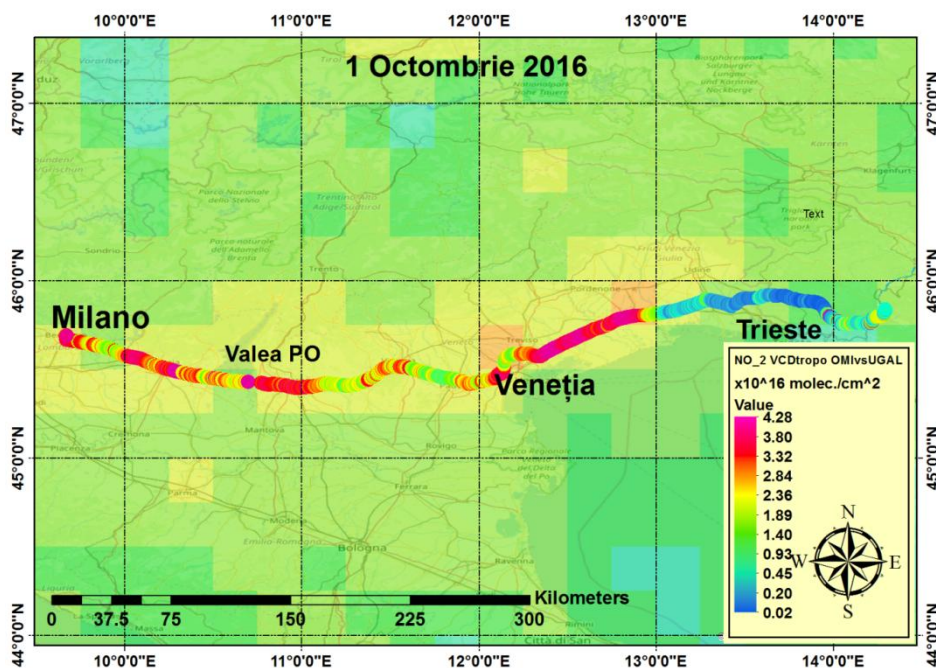
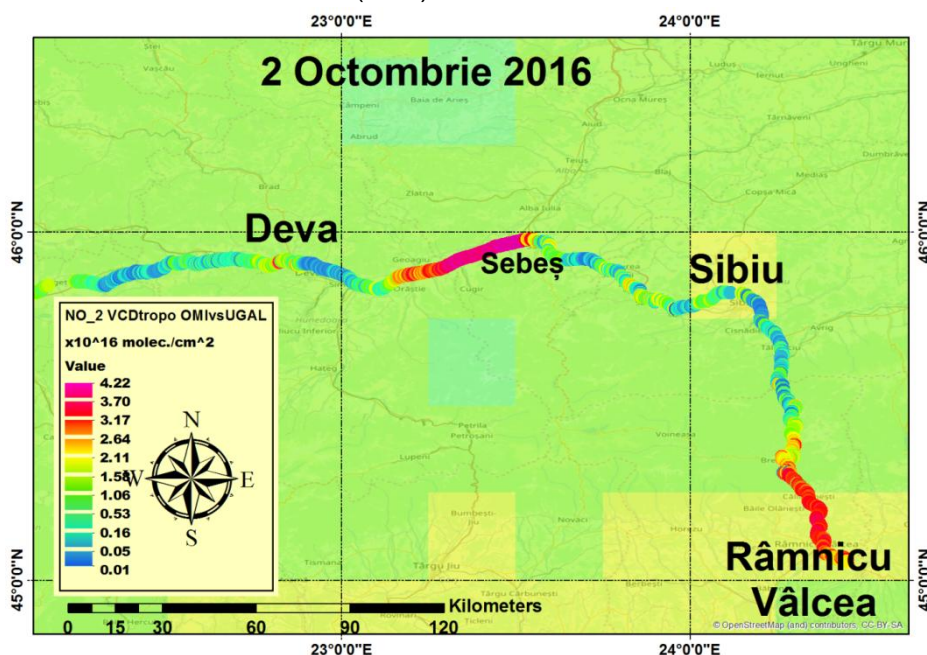


Figura 4.21: Comparații între VCD<sub>tropo</sub> NO<sub>2</sub> observate de sistemul ZSL - DOAS și senzorul OMI pe data de 1 octombrie 2016.

Măsurătorile efectuate în ziua de 1 octombrie (Figura 4.21) au avut ca scop evaluarea conținutului din troposferă în regiunea văii PO (Italia), regiune recunoscută pentru concentrațiile ridicate de NO<sub>2</sub> (Boersma et al., 2011). Acest traseu cuprinde o serie de observații ZSL - DOAS pe tronsonul Milano - Trieste unde s-a înregistrat o corelare bună cu observațiile instrumentului satelitar OMI în intervalul orar 11 - 13 UTC. În regiunea văii PO sistemul DOAS mobil a înregistrat cantități ridicate de NO<sub>2</sub> media fiind aproximată la valoarea de  $3.68(\pm 0.37) \times 10^{16}$

molec./cm<sup>2</sup>. Pentru același traseu încărcarea medie cu NO<sub>2</sub> a troposferei derivată din pixelii senzorului OMI arată o valoare de  $2.57(\pm 1.3) \times 10^{16}$  molec./cm<sup>2</sup>.



**Figura 4.22:** Comparații între  $VCD_{\text{tropo}} \text{NO}_2$  observate de sistemul ZSL - DOAS și senzorul OMI pe data de 2 octombrie 2016.

Media densității troposferice de molecule de NO<sub>2</sub> înregistrată de instrumentului satelitar OMI pentru traseul efectuat în 2 octombrie (Figura 4.22) este de  $1.18(\pm 0.85) \times 10^{16}$  molec./cm<sup>2</sup>. Aceasta cantitate troposferică de NO<sub>2</sub> a fost determinată pentru intervalului orar 11-13 UTC. Observațiile ZSL - DOAS efectuate în același interval orar au detectat o valoare medie de  $1.37(\pm 0.47) \times 10^{16}$  molec./cm<sup>2</sup>. Inadvertențele dintre observațiile DOAS mobile și determinările din spațiu pot fi observate între Municipiul Deva și Sebeș. Valorile ridicate înregistrate de sistemul ZSLDOAS UGAL între  $4.22 - 2.54 \times 10^{16}$  molec./cm<sup>2</sup> pe acest tronson sunt probabil cauzate de obiectivele industriale ce aparțin de Municipiului Sebeș. Datorită vântului aceste emisii au fost dispersate pe o suprafață restrânsă de-a lungul autostrăzii A1. Aceasta reprezintă o posibilă explicație a faptului că instrumentul satelitar OMI nu a detectat valori asemănătoare cu cele detectate de sistemul DOAS mobil.

#### 4.5.2 Concluzii

Acest subcapitol prezintă cele mai lungi serii temporale observate cu un sistem DOAS în geometrie zenit, efectuate la bordul unui autovehicul în Europa. Determinările DOAS mobile din cadrul campaniei DEDICAT au fost realizate în perioada 13 septembrie - 2 Octombrie cu ajutorul unui sistem ZSL - DOAS cu caracteristici identice ca a celui utilizat pentru observațiile realizate în estul Europei.

Harta distribuției DSCD NO<sub>2</sub> pentru toate traseele efectuate arată valori ridicate ale coloanelor totale aparente de NO<sub>2</sub> în apropierea orașelor importante, poluarea cu NO<sub>2</sub> fiind mai intensă în vestul Europei față de Est. Valorile scăzute ale NO<sub>2</sub> din Europa s-au înregistrat în zone montane sau pe traseele în apropierea carora nu există surse de poluare cu NO<sub>2</sub> de suprafață (orașe sau platforme industriale).

Prin compararea  $\text{NO}_2 \text{VCD}_{\text{tropo}}$  ale celor două instrumente s-au observat corelări bune pentru observațiile efectuate în apropierea unor orașe de dimensiuni comparabile cu cele ale unui pixel al instrumentului OMI. Gradul de corelare între valorile observate de sistemul ZSL -

DOAS UGAL și sensorul OMI diferă în funcție de ora la care sunt efectuate determinările. Valori similare mari ale poluării cu  $\text{NO}_2$  au fost detectate de ambele sisteme DOAS în apropierea orașelor: Porto, Madrid, Milano, Veneția, Toulouse, Amsterdam, Haga etc.. Valori mici ale mediilor  $\text{NO}_2$   $\text{VCD}_{\text{tropo}}$  s-au înregistrat în ziua de 27 septembrie într-o regiune împadurită din munți Pirinei și în ziua de 2 octombrie în vestul României.

Prin comparațiile efectuate putem concluziona că sensorul satelitar OMI subapreciază conținutul de  $\text{NO}_2$  observat în zonele de deasupra aglomerărilor urbane. Instrumentul satelitar OMI prezintă avantajul studierii variațiilor  $\text{NO}_2$  din troposferă la nivel regional (datorită rezoluției spațiale de  $13 \times 24$  km), pe când determinările ZSL - DOAS sunt specializate în analiza unor zone mult mai restrânse (de ordinul a sute de metri pătrați).

În urma cercetărilor efectuate asupra conținutului troposferic de  $\text{NO}_2$  observat de instrumentul satelitar OMI și sistemul mobil în Europa putem concluziona că aceste determinări sunt complementare în înțelegerea complexității variației  $\text{NO}_2$  în troposferă.

## 4.6 Campanii de măsurători DOAS internaționale

### 4.6.1 Campania de măsurători AROMAT 2

Campania de măsurători AROMAT (The Airborne ROmanian Measurements of Aerosols and Trace gases) (<http://uv-vis.aeronomie.be/aromat/>) s-a desfășurat în doua etape. Prima etapă a avut loc în Septembrie 2014 (AROMAT-1), iar cea de-a doua etapă în luna August 2015 (AROMAT-2). Campaniile AROMAT au fost finanțate de ESA (Agenția Spațială Europeană). La această campanie de măsurători au participat 9 echipe de cercetare din 5 țări: România - UGAL, INOE, INCAS; Germania - U. Bremen, U. Berlin, MPIC; Belgia - BIRA; Olanda - KNMI; Norvegia - NILU.

Măsurători DOAS au fost efectuate pe durata campaniei AROMAT-2 ce a avut loc în vara anului 2015 la București, Craiova, Turceni și Rovinari. Aceste locații au fost alese datorită nivelului ridicat de poluare cu  $\text{NO}_2$ , ce poate fi observat prin intermediul determinărilor satelitare (Constantin et al., 2016).

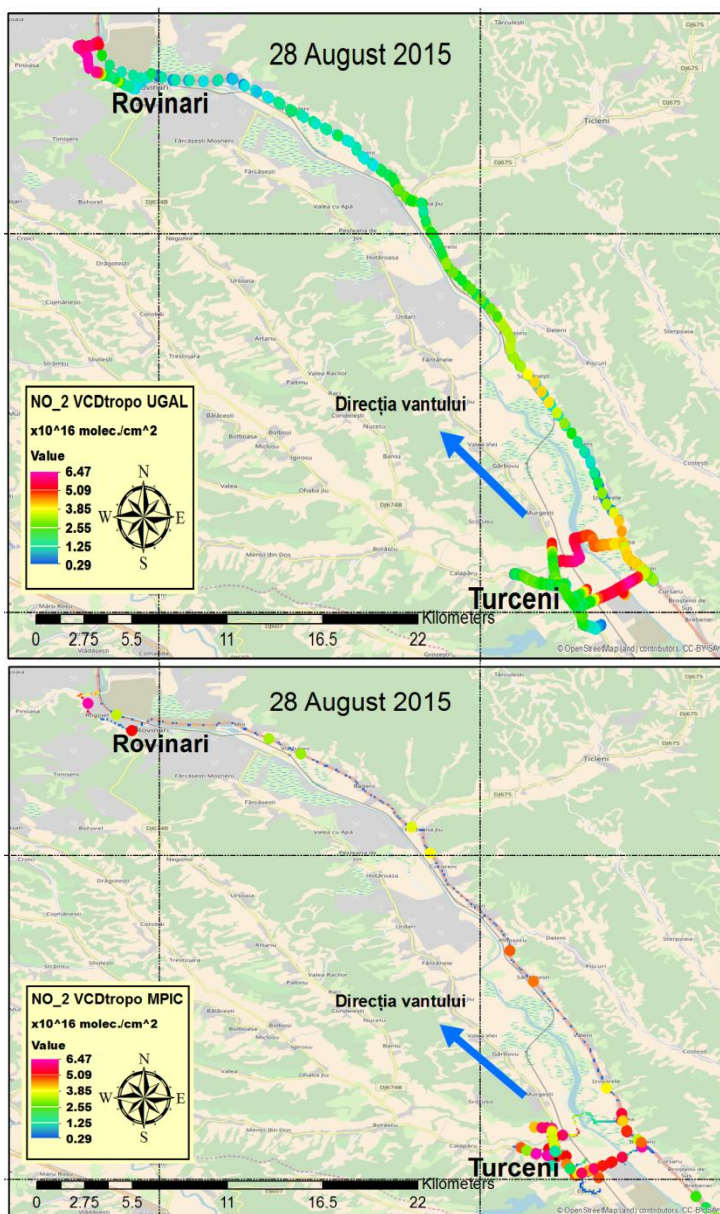


**Figura 4.23:** Sistemele DOAS mobile utilizate în cadrul campaniei AROMAT-2

Cele trei sisteme mobile utilizate în determinarea  $\text{NO}_2$  troposferic sunt prezentate în Figura 4.23. Observațiile acestora au fost normalizate la aceeași scală pentru a putea fi reprezentate în comparația efectuată pe baza codului de culoare prin intermediul unui software GIS.

Obiectivul principal al acestei campanii a cuprins studierea cantității poluanților atmosferici din troposferă prin intermediul unor instrumente de tip DOAS aeropurtate dedicate validării observațiilor satelitare.

În această secțiune este prezentată comparația dintre observațiile DOAS mobile efectuate pe 28 (traseul Turceni – Rovinari) și respectiv 31 August (București) de către sistemele mobile DOAS UGAL, BIRA, MPIC.



**Figura 4.24:** Comparația între VCD<sub>tropo</sub> NO<sub>2</sub> obținut de sistemul MAX - DOAS MPIC (imaginea de jos) și sistemul ZSL - DOAS UGAL (imaginea de sus) în ziua de 28.08.2015 09:00-10:00.

regiunea din apropierea termocentralelor din Valea Jiului. Valorile fiind detectate în același interval orar. Instrumentul SWING (BIRA) a detectat în zona termocentralei Turceni o valoare maximă a NO<sub>2</sub> VCD de  $6.5 \times 10^{16}$  molec./cm<sup>2</sup>. Valorile instrumentul ULM DOAS au detectat o încărcare maximă similară NO<sub>2</sub> VCD de  $4.5 \times 10^{16}$  molec./cm<sup>2</sup>.

În Figura 4.24 sunt comparate rezultatele NO<sub>2</sub> VCD extrase din observațiile sistemelor UGAL și MPIC efectuate în prima etapă a campaniei AROMAT - 2 pe data de 28.08.2016. Determinările au fost efectuate în condiții de cer senin în intervalul orar 6:45 – 10:30 UTC. Se poate observa că ambele sisteme au înregistrat valori ridicate (între  $5.08 - 6.47 \times 10^{16}$  molec./cm<sup>2</sup>) în zonele din apropierea termocentralelor de la Turceni și Rovinari. Inadverențele dintre cele două sisteme DOAS apar datorită timpului de integrare utilizat de sistemul MPIC (5 min) și 10 - 30 secunde utilizat de sistemul ZSL - DOAS UGAL.

În aceeași zi au fost realizat observații ale NO<sub>2</sub> VCD cu instrumente DOAS montate la bordul unui avion SWING - BIRA (Merlaud et al., 2014) și la bordul unui motodeltaplan ULM DOAS - UGAL (Merlaud et al 2012, Constantin et al. 2017). Detalii tehnice despre aceste sisteme DOAS pot fi consultate la adresa web: <http://uv-vis.aeronomie.be/aromat/> sau în raportul final AROMAT 2 (Constantin et al., 2016). Comparând observațiile DOAS la sol cu cele efectuate din aer (Figura 4.25) și cu direcția vantului (Nord-Vest) putem observa valori similare ale poluării cu NO<sub>2</sub> în

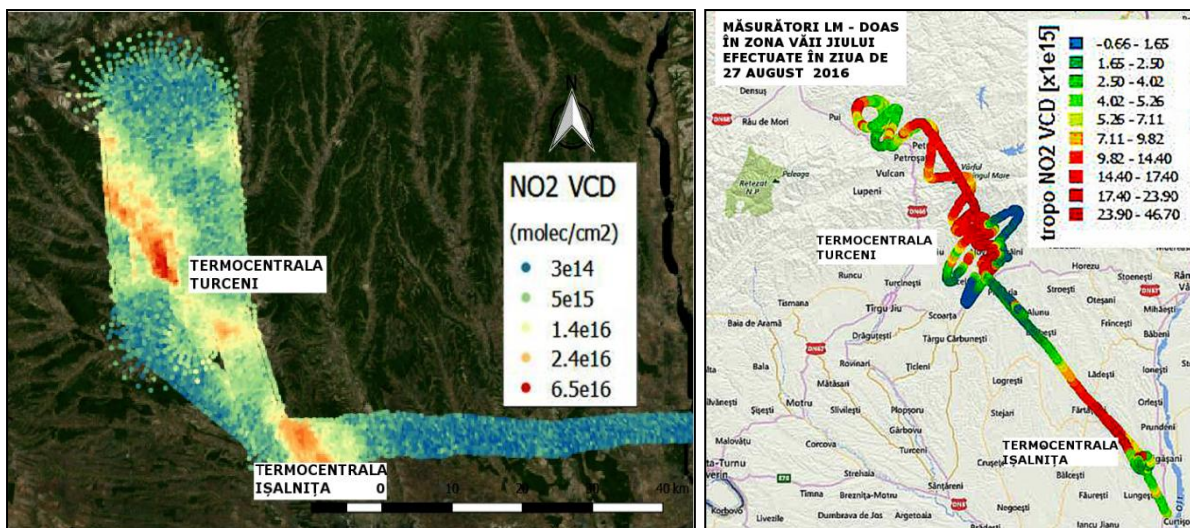


Figura 4.25: Observații ale VCD NO<sub>2</sub> aeropurtate ale sistemelor DOAS ULM UGAL(stânga) și SWING (dreapta) din 28.08.2015 09: 00 – 10:00 UTC (preluare după Constantin et al., 2016)

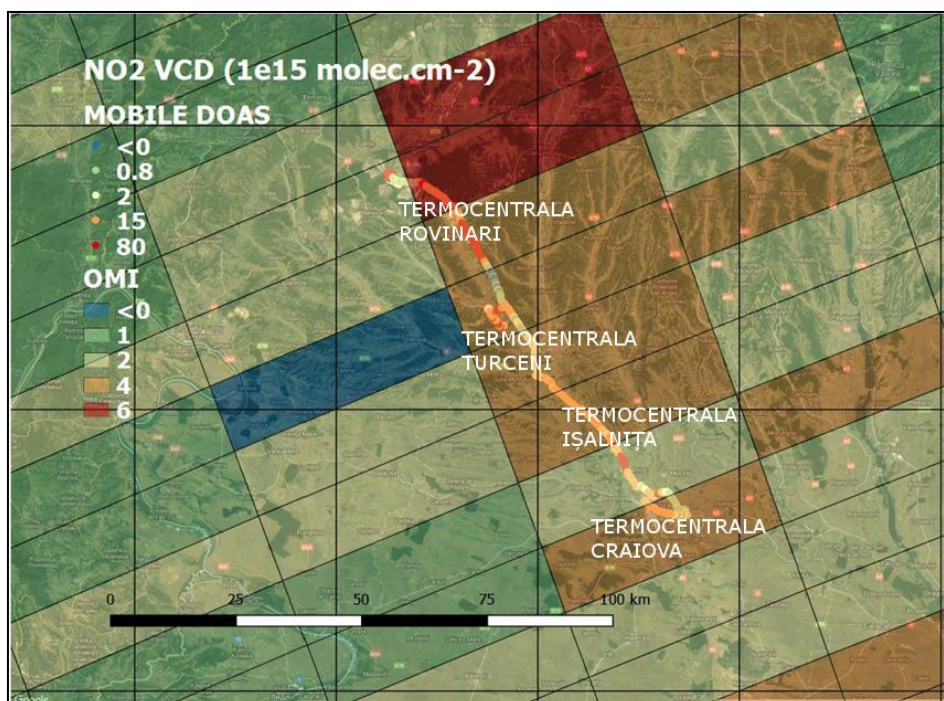


Figura 4.26: Comparația dintre VCD NO<sub>2</sub> extrase din observațiile sistemului ZSL - DOAS UGAL și OMI în data de 27.08.2015 Craiova – Rovinari (preluare după Constantin et al., 2016)

În Figura 4.26 se poate observa comparația în coduri de culoare color dintre observațiile satelitare și cele ale sistemului ZSLDOAS UGAL în regiunea Valea Jiului din 27 August 2015. Se poate observa că valorile înregistrate de instrumentul satelitar sunt descrise de efectul de diluție dat de rezoluția extinsă de detectare a instrumentului OMI. Comparând observațiile medii ale coloanei totale de NO<sub>2</sub> înregistrată de instrumentul satelitar OMI în ziua de 27 August 2016 putem spune că determinările DOAS de la sol prezintă valori comparabile cu cele înregistrate din spațiu.

Cele trei sisteme DOAS mobile de la sol au fost operaționale pentru determinarea conținutului troposferic de NO<sub>2</sub> din Municipiul București în ziua de 31 august 2016. În Figura 4.27 sunt ilustrate traseele celor trei sisteme DOAS mobile (stânga) împreună cu valorile VCD<sub>tropo</sub> NO<sub>2</sub> detectate (dreapta) pentru intervalul 08:00 – 14:00 UTC. Valori mari ale poluării cu NO<sub>2</sub> au fost înregistrate de cele trei sisteme DOAS în centrul Municipiului București și pe șoseaua de centură pe direcția Vest și Nord – Vest.



Figura 4.27: Comparația între  $VCD_{\text{tropo}} \text{NO}_2$  detectat de sistemul MAX - DOAS MPIC și sistemele ZSL - DOAS UGAL și BIRA în ziua de 31.08.2015 în intervalul orar 09:00 - 14:00 UTC (stanga). Traseul celor trei sisteme DOAS (dreapta).

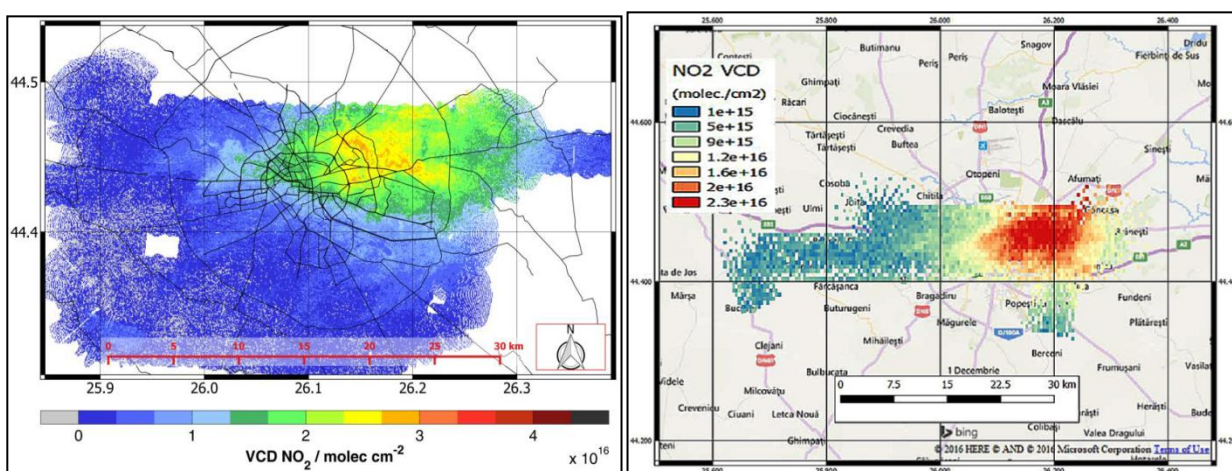


Figura 4.28 : Observații ale  $VCD \text{NO}_2$  aeropurtate ale sistemelor DOAS SWING (imaginea din dreapta), AirMap (imaginea din stânga) din 28.08.2015 UTC 12:30 – 13:45 UTC (preluare după Constantin et al., 2016)

Valorile coloanelor verticale de  $\text{NO}_2$  detectate de instrumentele DOAS aeropurtate prezintă similarități în intervalul orar 12:30 – 13:45 după efectuarea mai multor zboruri, și sunt prezentate în Figura 4.28. Valori maxime au fost înregistrate în partea centrală a Municipiului București, instrumentul SWING înregistrând un maxim de  $2.3 \times 10^{16} \text{ molec./cm}^2$  iar AirMap înregistrând o valoare maximă a  $\text{NO}_2 VCD_{\text{tropo}}$  de  $2.8 \times 10^{16} \text{ molec./cm}^2$ .

În urma campaniilor AROMAT- 1 și 2 zonele din apropierea orașelor București Rovinari și Turceni au devenit zone de interes mondial pentru studierea  $\text{NO}_2$  datorită condițiilor specifice. Condițiile fac referire la faptul că în aceste zone sunt înregistrate valori ale densităților troposferice de  $\text{NO}_2$  de ordinul  $1 \times 10^{17} \text{ molec./cm}^2$  (în Turceni și Rovinari) respectiv  $1 \times 10^{16} \text{ molec./cm}^2$  (București).

#### 4.6.2 Campania de măsurători CINDI 2

Campania de măsurători CINDI-2 (Cabauw Intercomparison of Nitrogen Dioxide Measuring Instruments 2) a fost organizată la centrul KNMI din Cabauw/CESAR în luna Septembrie 2016. Campania a fost dedicată determinării  $\text{NO}_2$  din troposferă prin: efectuarea unor observații DOAS premergătoare campaniei de validarea a noului instrument TROPOMI montat la bordul satelitului Sentinel 5P (lansat în octombrie 2017), realizarea de observații MAX

**UTILIZAREA TEHNICII SPECTROSCOPIEI OPTICE DE ABSORBȚIE DIFERENȚIALĂ ÎN CUANTIFICAREA POLUĂRII ATMOSFERICE CU DIOXID DE AZOT**

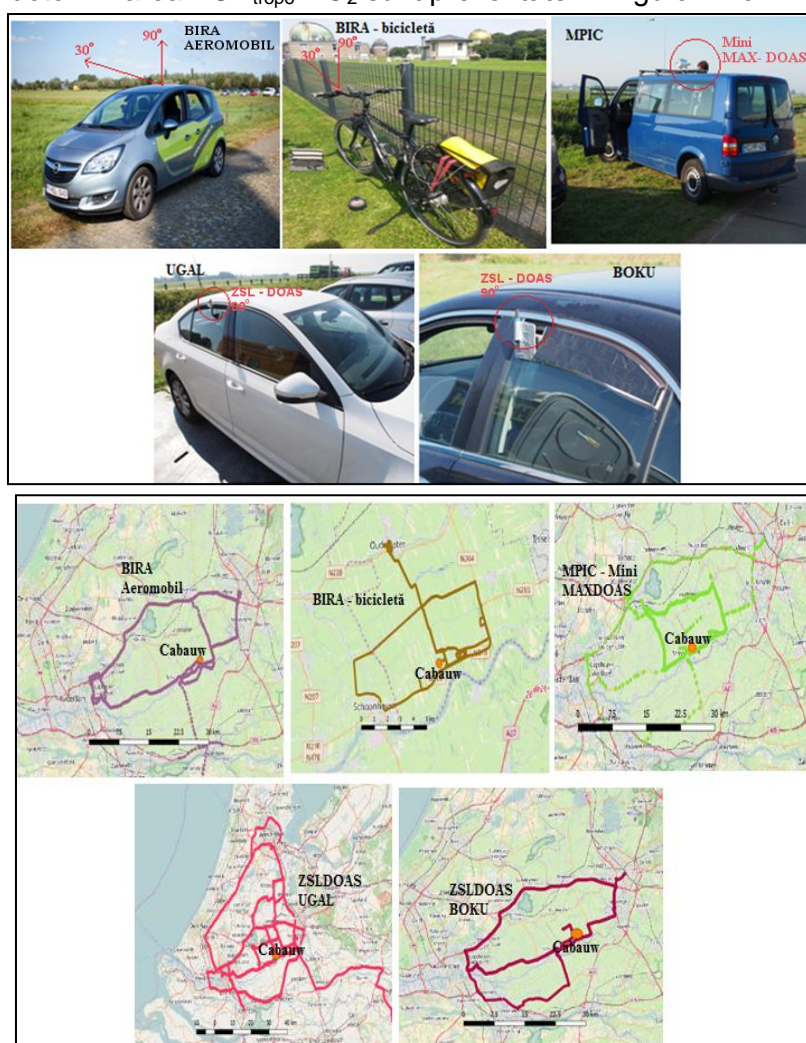
- DOAS pentru determinarea suitei de capacități necesare instrumentelor ce vor fi folosite în cadrul rețelei europene de instrumente MAX - DOAS FRM4DOAS (Fiducial Reference Measurements for Ground-Based DOAS Air-Quality). Complementar acestor observații MAX - DOAS s-au realizat observații ZSL- DOAS mobile.

**Tabelul 4.9:** Caracteristicile sistemelor DOAS mobile (adaptare după Apituley et al 2018, Merlaud et al., 2018)

Echipa	Platforma	Geometria de achiziție	Rezoluția spectrală (nm)	Temperatura internă (° C)
BIRA	autovehicul	zenit și 30°	200 - 750	Ambientală
BIRA	bicicletă	zenit	280 - 550	Ambientală
BOKU	autovehicul	zenit	300 - 550	Ambientală
UGAL	autovehicul	zenit	280 - 550	Ambientală
MPIC	microbuz	Scanări - 1D	299 - 454	-5°

La această campanie au participat 22 de echipe de cercetători din întreaga lume. În această secțiune vor fi menționate doar echipele ce au efectuat observații DOAS mobile în jurul centrului de cercetare KNMI din Cabauw. prezentate în Figura 4.29și Tabelul 4.9.

Au fost efectuate observații cu sistemul ZSL - DOAS UGAL în cadrul acestei campanii de măsurători în perioada 14 – 25 Septembrie 2016. Traseele fiecărui sistem DOAS mobil efectuate pentru determinarea  $VCD_{\text{tropo}} \text{ NO}_2$  sunt prezentate în Figura 4.29 .



**Figura 4.29 :** Sistemele DOAS mobile utilizate în efectuarea observațiilor în perioada campaniei CINDI-2, Olanda. Traseele efectuate de sistemele mobile DOAS (adaptare după Apituley et al 2018, Merlaud et al., 2018)



Observații DOAS mobile au fost efectuate în fiecare zi, însă condiții ideale meteo s-au înregistrat în perioada 13 - 15 septembrie 2016. Figura 4.30. prezintă variațiile coloanelor verticale troposferice de dioxid de azot observate de cele 5 sisteme mobile în această perioadă în intervalul orar 9 – 14 UTC. Se pot observa valori ridicate între  $1.2 - 1.5 \times 10^{16}$  molec./cm<sup>2</sup> înregistrate în partea de Sud-Vest în apropierea orașului Rotterdam. Valori similare au fost înregistrate de toate sistemele mobile DOAS în zona limitrofă din sud-estul orașului Rotterdam. Conform datelor meteo provenite de la institutul KNMI direcția medie a vântului înregistrată în această perioadă a fost spre Nord-Est. Comparația cu datele meteo indică faptul ca valorile mari de NO<sub>2</sub> înregistrate de sistemele DOAS sunt de natură antropică, provenind cel mai probabil din zona orașului Rotterdam.

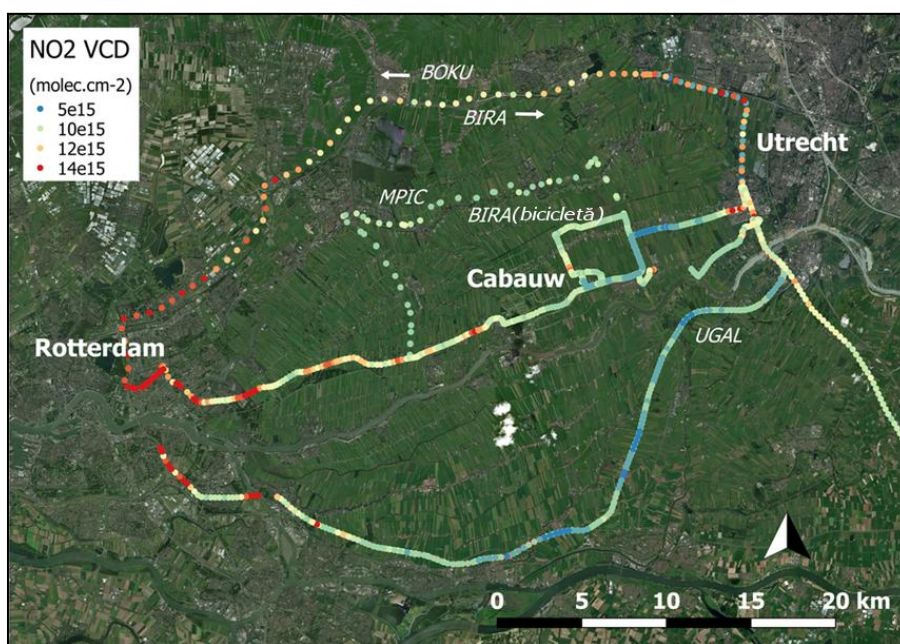


Figura 4.30 : Variația NO<sub>2</sub> VCD înregistrate de sistemele mobile DOAS în perioada 13-15 Septembrie (adaptare după Apituley et al 2018, Merlaud et al., 2018)

#### 4.6.3 Concluzii

În acest capitol au fost prezentate studii în care s-au utilizat determinări DOAS efectuate atât de la sol, din aer și din spațiu. Aceste observații au avut ca scop determinarea densităților de molecule de NO<sub>2</sub> la nivelul straturilor inferioare ale atmosferei în special în troposferă. Studiile efectuate asupra nivelului de poluare utilizând sisteme DOAS mobile la sol și din aer au avut ca principal scop testarea acestor tehnici în perspectiva utilizării lor pentru validarea observațiilor satelitare. Prin identificarea acestor similitudini s-a stabilit o prima etapă în validarea determinărilor DOAS efectuate din spațiu.

Rezultatele acestor cercetări au demonstrat că prin utilizarea în mod complementar sau sinergic a observațiilor DOAS de la sol cu cele aeropurtate și cele efectuate din spațiu, este posibilă cuantificarea, identificarea și înțelegerea mecanismelor ce produc variații ale conținutului de NO<sub>2</sub> la nivel continental, regional și chiar local (orașe mici, localități).

În cadrul campaniei AROMAT 2 am participat efectuând observații ZSL-DOAS mobile în orașele București, Craiova, Rovinari și Turceni în luna August 2016.

În cadrul campaniei CINDI – 2 desfășurată în Cabauw (Olanda) am efectuat observații ale NO<sub>2</sub> de la bordul sistemului ZSLDOAS UGAL împreună cu alte sisteme DOAS mobile pe trasee ce includ aglomerări urbane precum: Rotterdam și Utrecht (Apituley et al 2018).

## CAPITOLUL 5

### Realizarea și utilizarea unui sistem inovativ de tip MAX – DOAS UGAL 2D - DOAS în detectarea NO<sub>2</sub>

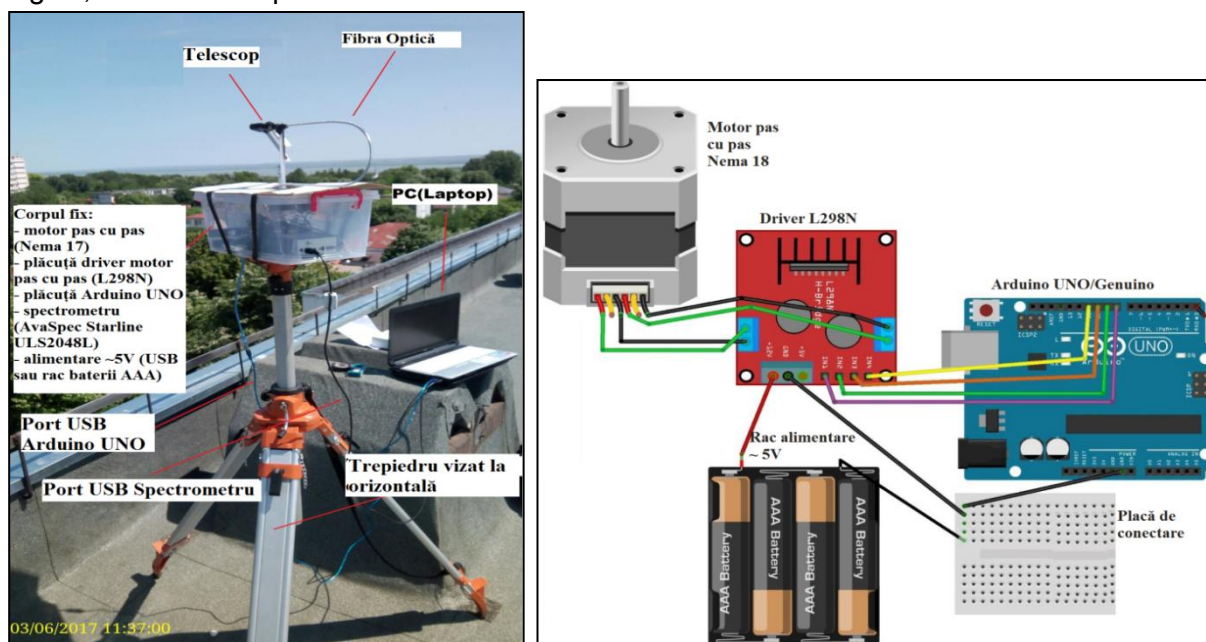
#### 5.1 Caracteristicile instrumentului UGAL 2D - DOAS

Instrumentul UGAL 2D - DOAS a fost dezvoltat de mine în anul 2017 la Facultatea de Științe și Mediu din cadrul Universității „Dunarea de Jos” din Galați. și este primul prototip al unui astfel de sistem din România. Dezvoltarea unui sistem MAX - DOAS la Galați a avut ca punct de plecare studiarea amănunțită a componenței unui astfel de sistem în cadrul campaniei de măsurători CINDI-2 (Cabauw, Olanda). Modul în care a fost proiectat instrumentul UGAL 2D - DOAS face posibilă determinarea conținutului de NO<sub>2</sub> observat la diferite unghiuri de elevație sau la diferite poziții față de punctele cardinale (scanare pe orizontală).

Componența sistemului UGAL 2D - DOAS este prezentată în Figura 5.1. Acesta este alcătuit dintr-un trepied, corpul fix (în care se afla componentele electronice) și brațul mobil. Deplasarea telescopului instrumentului UGAL 2D - DOAS spre diferite unghiuri a fost realizată prin programarea unor cicluri automate de poziționare în limbajul de programare Arduino IDE (Integrated development environment). Aceste scheme logice sunt implementate la nivelul plăcii Arduino UNO ce transmite semnalul plăcuței driver. Aceasta traduce semnalul binar astfel încât motorul „pas cu pas” este acționat urmărind o anumită valoare a unghiului.

Ansamblul optic și instrumentul de achiziție al spectrelor (spectrofotometru) utilizat este identic cu cel folosit de sistemul ZSL - DOAS UGAL în determinarea NO<sub>2</sub> troposferic din Municipiul Galați și din Europa

Pentru experimentele efectuate cu acest instrument au fost realizate mai multe scheme logice, fiecare fiind specifică modului de scanare utilizat.



**Figura 5.1:** Componența sistemului UGAL 2D – DOAS (stanga). Schema componentei electronice a instrumentului UGAL 2D – DOAS (dreapta).

## 5.2 Metodologie experimentală utilizată pentru detectarea NO<sub>2</sub>

Au fost efectuate experimente utilizând tehnica MAX - DOAS pentru determinarea cantității de NO<sub>2</sub> de pe clădirea Facultății de Științe și Mediu (45°26'59"N 28°03'00"E prezentată în Figura 5.2) în ziua de 10.04.2017 și 21.06.2017. Toate experimentele au fost efectuate în condiții de vizibilitate maximă (10 km) și de cer senin.



Figura 5.2: Locația experimentelor utilizând sistemul 2D – UGALDOAS (preluare de pe www.google.ro/maps)

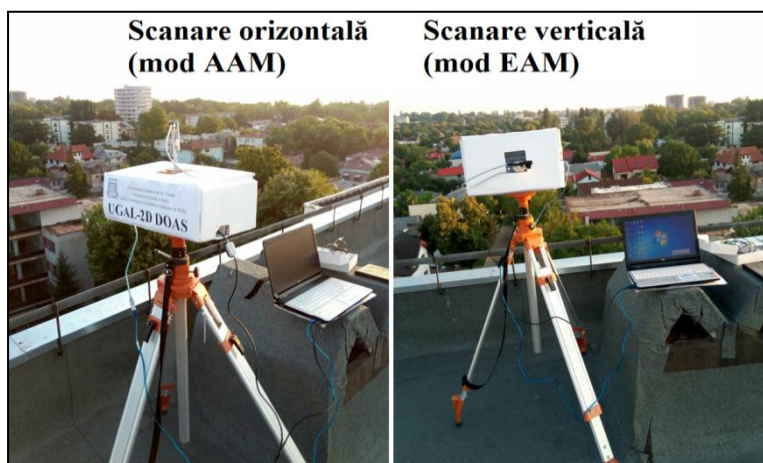


Figura 5.3: Moduri de scanare ale sistemului UGAL 2D - DOAS

Pentru primele observații au fost realizate scripturi IDE Arduino pentru programarea instrumentului în efectuarea de scanări în plan vertical numite EAM (Elevation Angle Mode) și scanări în plan orizontal la 360° AAM (Azimut Angle Mode). Caracteristici ale modurilor de scanare sunt prezentate în Figura 5.3 și Tabelul 5.1.

Analiza spectrală a fost efectuată pentru detectarea NO<sub>2</sub> din fiecare secvență completă a celor două moduri de scanare prin intermediul software-ului QDOAS. Rezultatele sunt exprimate în coloane diferențiale oblice de densitate de dioxid de azot (DSCD). Aceste coloane aparente DSCD oferă informații privind distribuția NO<sub>2</sub> în plan orizontal cât și vertical. Incertitudinile de determinare a NO<sub>2</sub> DSCD sunt deduse din analiza spectrală efectuată cu softul QDOAS fiind cuprinse între 25 - 30% iar valoarea medie de  $\pm 0.78 \times 10^{15}$  molec/cm<sup>2</sup>.

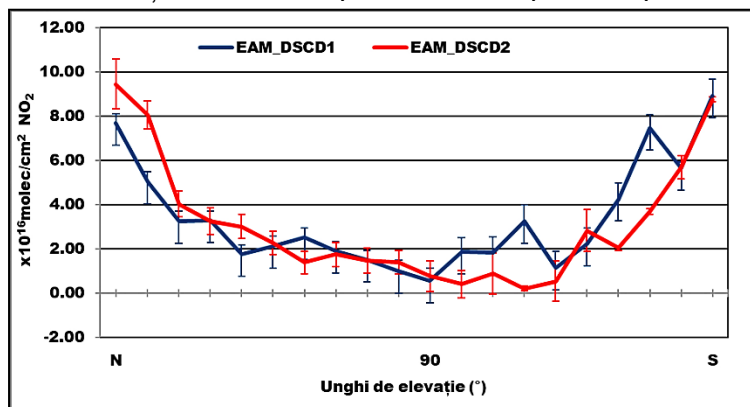
Tabel 5.1: Modurile de scanare UGAL 2D - DOAS

Mod de scanare	Data	Ora	Timpu de integrare (ms)	Eroarea NO <sub>2</sub> DSCD	Timpu de observare	Durață scanare completă
AAM_DSCD1	10/04/17	11:28-11:36	50	4- 21 %	12 s	≈ 8min
AAM_DSCD2	10/04/17	11:56-12:04	50	5 - 21 %	12 s	≈ 8min
EAM_DSCD1	10/04/17	12:21-12:25	30	6- 25.5 %	12 s	≈ 4min
EAM_DSCD2	10/04/17	12:40-12:44	30	10 - 28 %	12 s	≈ 4min

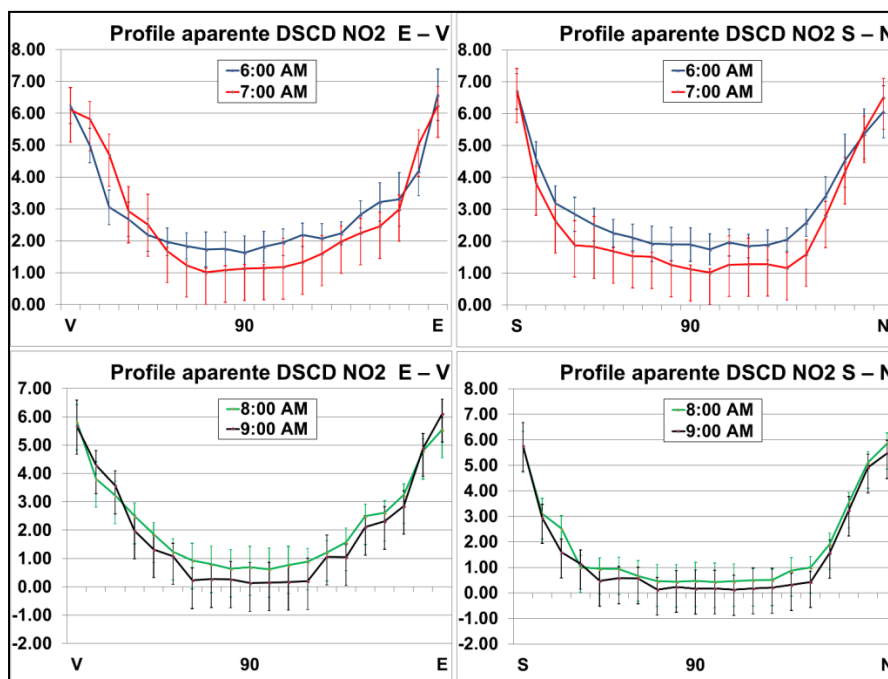
### 5.3 Rezultate experimentale și discuții

În ziua de 10 aprilie 2017 au fost efectuate primele experimente în cele două moduri de scanare utilizând sistemul UGAL 2D - DOAS

În Figura 5.5 sunt prezentate variațiile NO<sub>2</sub> DSCD observate de instrumentul UGAL 2D - DOAS la efectuarea unor scanări în modul EAM. Poziția 0 grade fiind echivalentă cu paralela la orizontală, iar 90° fiind paralela la zenit. Între unghiuri de observare 0 - 90° pentru ambele direcții de scanare se observă o scădere exponențială a conținutului de NO<sub>2</sub>. Acest lucru se datorează în principal traseului mai lung al radiației înregistrate la unghiuri de elevație apropiate de orizontală. Aceste observații efectuate în plan vertical reprezintă profile relative de NO<sub>2</sub>.

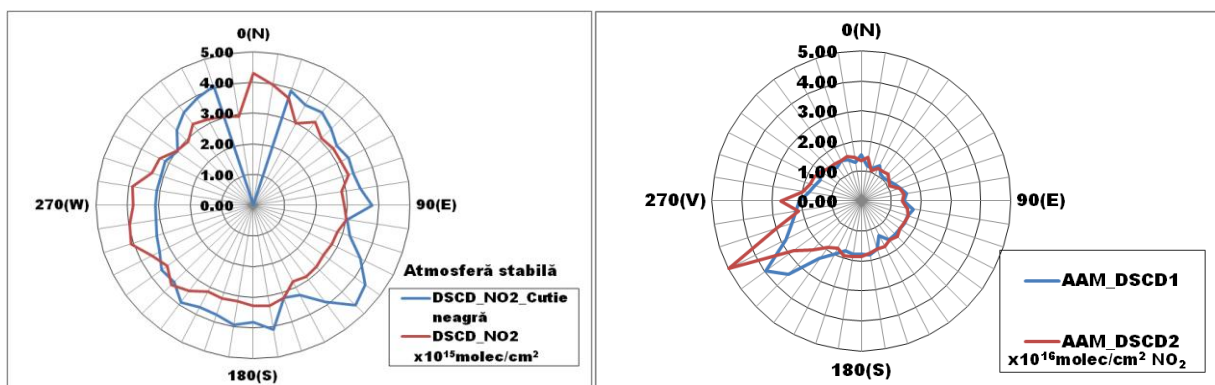


**Figura 5.2:** Rezultatul primului experiment EAM valorile NO<sub>2</sub> DSCD pentru unghiuri de elevație cuprinse între 0°(N) -180°(S) - scanări verticale efectuate în ziua de 10 Aprilie 2017 în interval orar 12:21 - 12:44.



**Figura 5.3:** Profile NO<sub>2</sub> DSCD aparente observate în modul EAM cu instrumentul UGAL 2D - DOAS în data de 21 Iunie 2017, interval orar 06:00 – 09:00.

În ziua de 21 iulie 2017 au fost realizate observații MAX - DOAS ale profilelor aparente de NO<sub>2</sub> între orele 06:00 - 09:00 pe direcția punctelor cardinale principale (N - S, E - V) prezentate în Figura 5.6. Se pot observa variații între mediile orare ale profilelor aparente de NO<sub>2</sub>. În acest interval orar traseul radiației este mai lung, iar observațiile MAX - DOAS sunt susceptibile în detectarea variației de NO<sub>2</sub> din stratosferă.



**Figura 5.4:** Rezultatele DSCD NO<sub>2</sub> ale scanărilor AAM în ziua de 10.04.2017 efectuate în intervalul orar 10:20 – 10:38. Rezultatele experimentului „cutiei negre”(stânga). Rezultatul NO<sub>2</sub> DSCD în condiții de vânt înregistrat în intervalul orar 12:21 - 12:44 (dreapta).

Secvența de scanare a instrumentului a fost validată prin introducerea unui cutii negre în partea de nord a câmpului vizual al instrumentului. Acest experiment a inclus două scanări 360° efectuate în intervalul orar 10:20 – 10:38 în condiții de atmosferă stabilă (fără vânt). Prima scanare AAM a fost realizată cu blocarea câmpului vizual al instrumentului, cea de-a doua fără cutia neagră. În Figura 5.7 sunt prezentate valorile NO<sub>2</sub> DSCD înregistrate în timpul experimentului „cutiei negre”. Rezultatele experimentului au arătat o scădere a semnalului de detectare a NO<sub>2</sub> pe direcția în care a fost amplasată cutia (Nord). Cea de-a doua scanare efectuată imediat după înlăturarea cutiei a detectat o dispersie aproape uniformă a conținutului cu NO<sub>2</sub> înregistrat. Valoarea cea mai ridicată fiind înregistrată pe direcția Nord  $4.31(\pm 0.51) \times 10^{15}$  molec./cm<sup>2</sup>. În aceeași zi a fost efectuat un alt set de două scanări AAM, de această dată în condiții de vânt relativ puternic spre direcția Sud – Vest. Rezultatele analizei spectrale a ambelor scanări au detectat o creștere a valorilor NO<sub>2</sub> DSCD pe direcția Sud-Vest. Valoarea maximă înregistrată fiind de  $4.97(\pm 0.46) \times 10^{16}$  molec./cm<sup>2</sup>. Valorile mari înregistrate pe direcția Sud Vest pot fi cauzate de deplasarea și concentrarea emisiilor de NO<sub>2</sub> a diferitelor surse: traficul rutier, arderea combustibililor fosili etc. O altă posibilă cauză este detectarea emisiilor provenite de la alte surse importante precum Combinatul Siderurgic Arcelor Mittal, localizat pe aceeași direcție.

#### 5.4 Comparații între observații MAX - DOAS și ZSL - DOAS mobil

În ziua de 21.06.2017 s-a realizat un experiment comparativ între observațiile sistemului 2D – UGALDOAS în modul AAM și observațiile sistemului mobil ZSL - DOAS UGAL.

Ambele sisteme DOAS au identificat valori ridicate în zona de Sud - Est a orașului. Valoarea maximă a DSCD NO<sub>2</sub> observată de sistemul MAX - DOAS  $3.82(\pm 0.25) \times 10^{16}$  molec./cm<sup>2</sup> a fost înregistrată în intervalul orar 13:01 – 13:05 (Figura 5.11 d). Valoarea maximă de  $3.68(\pm 0.32) \times 10^{16}$  molec./cm<sup>2</sup> a fost înregistrată de sistemul mobil ZSL - DOAS în același interval orar în apropierea fabricii de ulei Prutul (Figura 5.8 cercul roșu). Valorile mari înregistrate de instrumentul MAX - DOAS pot fi cauzate și de emisii de NO<sub>2</sub> ale traficului auto intens detectate de sistemul ZSL - DOAS în apropierea intersecției a două artere principale din Municipiul Galati.

Valori similare ale ambelor sisteme au fost detectate în aceeași regiune în toate intervalele orare în care s-au efectuat scanări AAM cu sistemul MAX - DOAS. Valori ridicate s-au înregistrat sporadic de cele două sisteme la Nord - Vest (Figura 5.8, cercul orange și Figura 5.11, a și b) și Sud- Vest (Figura 5.8, cercul albastru și Figura 5.11, g și h) față de poziția

instrumentului UGAL 2D - DOAS. Aceste cantități ale NO<sub>2</sub> DSCD sunt posibil cauzate de aglomerări ale traficului rutier sau de alte surse fixe rezultate din activitatea populației.

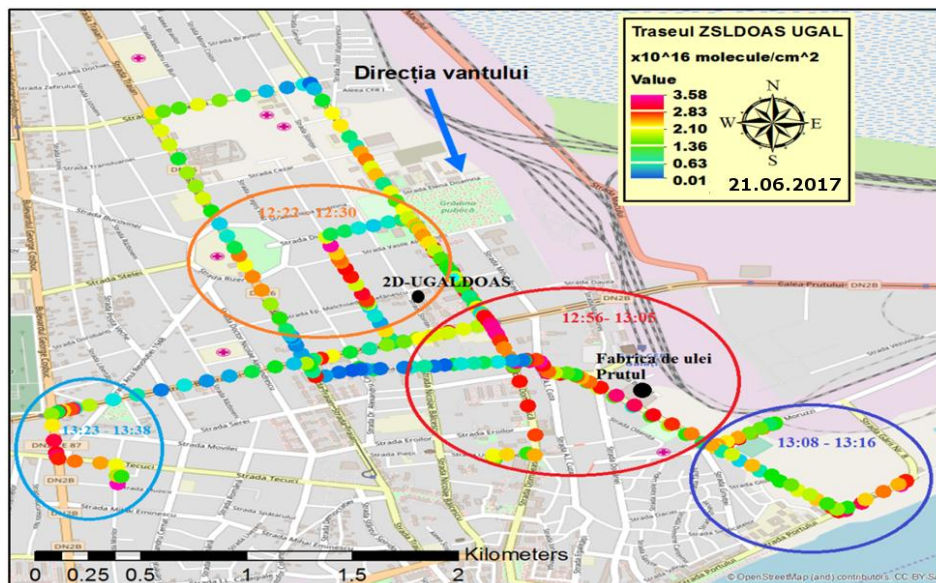
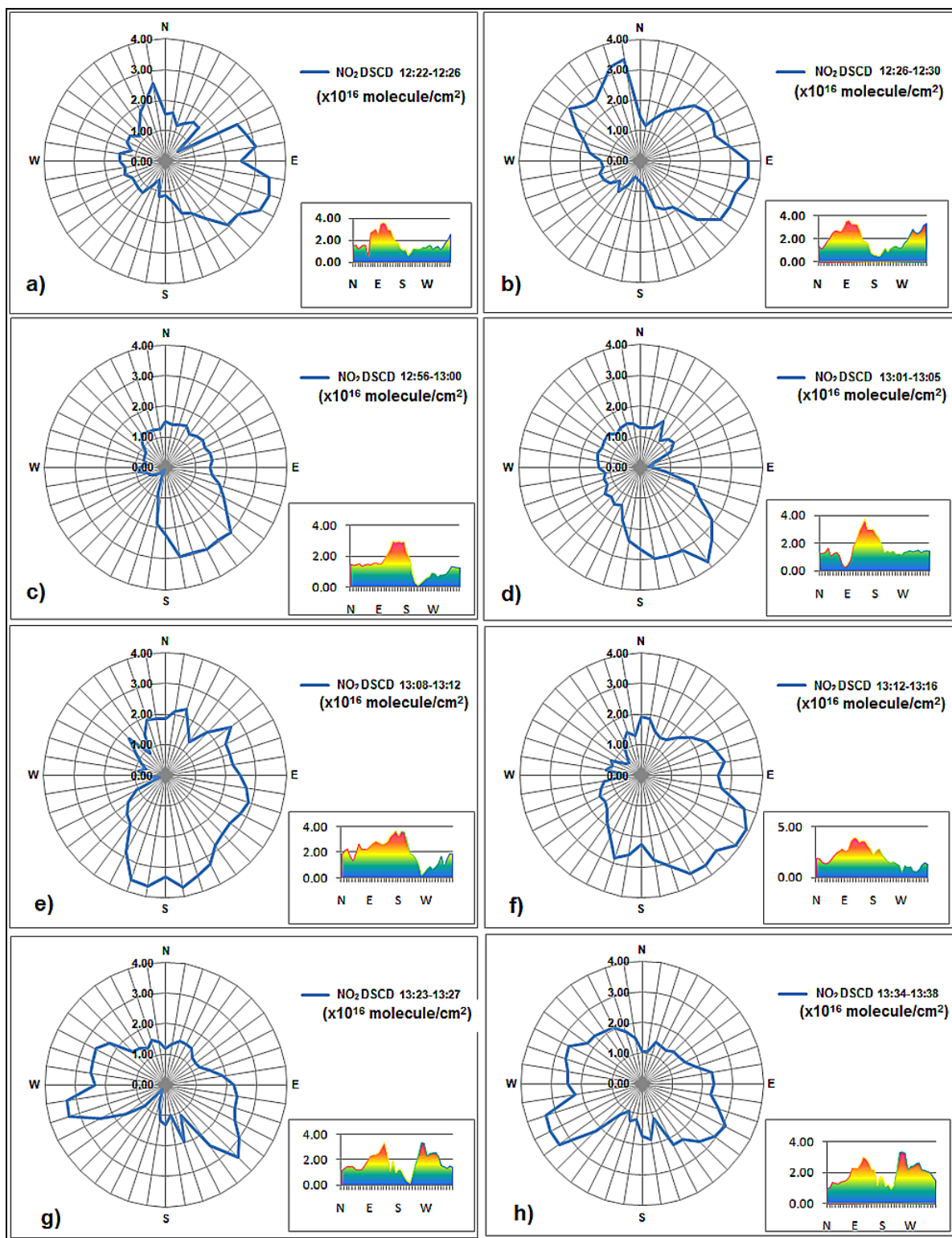


Figura 5.5: Variațiile NO<sub>2</sub> DSCD observate de sistemul mobil ZSL - DOAS UGAL în ziua de 21 Iunie 2017

Prin observarea unor valori similare ale DSCD NO<sub>2</sub> de cele două sisteme pe aceeași direcție putem considera că scanările AAM efectuate cu ajutorul instrumentului UGAL 2D - DOAS au fost validate. Luând în considerare că instrumentul MAX - DOAS a fost poziționat la aproximativ 30 m altitudine, iar sistemul DOAS a efectuat observații în geometrie zenit, putem aprecia că a fost realizată o scanare bidimensională a poluării cu NO<sub>2</sub>. Astfel s-a dovedit că acest instrument este capabil să detecteze direcția în care sunt detectate valori mari ale poluării cu NO<sub>2</sub>. Pana de poluare emisă de fabrica de ulei Prutul detectată de sistemul UGAL 2D - DOAS poate fi observată și în Figura 5.10.



Figura 5.6: Fotografie a penei de poluare cu NO<sub>2</sub> (cercul roșu) emisă de fabrica de ulei Prutul efectuată la ora 13:06 pe data de 21.06.2017.



**Figura 5.7:** Variații pentru NO<sub>2</sub> DSCD observate în modul AAM cu ajutorul sistemului UGAL 2D - DOAS în ziua de 21 Iunie 2017 în intervalele orare: a) 12:22 – 12:26 b) 12:26 – 12:30 c) 12:56 – 13:00 d) 13:01 – 13:05 e) 13:08 – 13:12 f) 13:12 – 13:16 g) 13:23 – 13:27 h) 13:34 - 13:38.

## 5.5 Concluzii

În acest capitol sunt prezentate în premieră experimentele efectuate în Municipiul Galați în ziua de 10 Aprilie și 21 Iunie 2016 ale primului instrument MAX - DOAS dezvoltat în

România. Instrumentul reprezintă contribuția mea personală în ceea ce privește realizarea unor noi instrumente și metode de detectare a poluării atmosferice. Dezvoltarea instrumentului are la bază cunoștințele dobândite în cadrul campaniei internaționale CINDI -2 finanțată de ESA în care s-au utilizat atât instrumente tip ZSL –DOAS , MAX – DOAS și alte instrumente utilizate în determinarea poluării atmosferice.

Experimente efectuate în Municipiul Galați s-au axat pe detectarea conținutului de NO<sub>2</sub> utilizând un prototip al instrumentului UGAL 2D - DOAS. Acest instrument este capabil să detecteze variația spațială a NO<sub>2</sub> prin scanări orizontale în modul AAM și profile relative de NO<sub>2</sub> DSCD prin modul de scanare EAM. Pentru efectuarea unor scanări asupra nivelului de poluare utilizând acest instrument s-au dezvoltat o serie de algoritmi și secvențe de scanare utilizând capacitățile componentelor (motorul pas cu pas Nema 17", plăcuța Arduino UNO, plăcuța driver L295N) și script-uri realizate în limbajul de programare Arduino IDE.

S-a validat modul de scanare la unghiuri azimutale (AAM) prin experimentul „cutiei negre” în care câmpul vizual al instrumentului a fost obstrucționat pe direcția Nord. Prin intermediul observațiilor instrumentului MAX - DOAS au fost surprinse în aceeași zi efectele condițiilor atmosferice asupra distribuției poluării cu NO<sub>2</sub>. Observațiile efectuate în modul EAM oferă informații cu privire la distribuția pe verticală a poluării cu NO<sub>2</sub>.

Experimentele din ziua de 21 Iunie au fost efectuate simultan cu observații ZSL - DOAS mobile. Prin detectarea unor valori similare ale NO<sub>2</sub> de cele două sisteme DOAS s-a validat capacitatea instrumentului de a detecta zonele în care s-au înregistrat cantități relativ mari de dioxid de azot în Municipiul Galați. Prin experimentele efectuate s-au demonstrat capacitățile de detectare a variațiilor NO<sub>2</sub> produse de surse industriale (combinatul siderurgic ArcelorMittal și fabrica de ulei Prutul) și surse sporadice (traficul rutier). Aceste variații NO<sub>2</sub> DSCD au fost detectate prin cele două moduri de scanare a atmosferei implementate cu ajutorul sistemului UGAL 2D – DOAS.

Prin combinarea sinergetică a celor două metode de utilizare a tehnicii DOAS este posibilă cartografierea cu precizie a poluării atmosferice cu NO<sub>2</sub>. Rezultatele obținute în urma acestor experimente susțin ideea că prin utilizarea acestui nou instrument de scanare a atmosferei se obțin informații importante despre dispersia poluării cu NO<sub>2</sub> în plan vertical și orizontal. În funcție de înălțimea de la care se face scanarea în modul AAM se poate aprecia care este înălțimea la care gazul poluant studiat prezintă densitatea cea mai ridicată. O astfel de aplicație poate fi implementată pentru aflarea concentrației gazului poluant pentru diferite înălțimi. Acest lucru poate fi obținut prin cuplarea cu un RTM care să asigure calcularea lungimii traseului urmat de radiația înregistrată de telescopul instrumentului. De asemenea, această metoda necesită montarea instrumentului pe o platformă mobilă tip UAV sau balon capabilă de deplasare pe verticală. Dezavantajul principal al acestei tehnici îl reprezintă necesitatea unui câmp vizual lipsit de obstacole.



## CAPITOLUL 6

### Contribuții personale și direcții de cercetare

Studiile și experimentele efectuate în cadrul acestei teze s-au axat pe cuantificarea conținutului de  $\text{NO}_2$  din straturile inferioare ale atmosferei prin intermediul tehnicii spectrometriei optice de absorbție diferențială. Aplicațiile DOAS au fost realizate cu ajutorul unor sisteme de determinare utilizate de la sol, din aer și din spațiu. Tehnica DOAS este o metodă actuală de determinare a cantității de  $\text{NO}_2$  din coloanele verticale ale troposferei cu ajutorul teledetecției prin intermediul radiației solare. Metoda de analiză permite determinarea variațiilor spațiale și temporale ale  $\text{NO}_2$  prin intermediul unor platforme mobile. Sistemele utilizate se află într-o continuă dezvoltare.

Determinările efectuate complementar sau sinergetic utilizând instrumentele DOAS mobile la sol, din aer și din spațiu, prezintă distribuția reală, spațială și temporală a  $\text{NO}_2$  înregistrată local (în Municipiul Galați), regional (observațiile efectuate în Europa de Est) și continental (observațiile efectuate în Europa).

Rezultatele principale și direcțiile viitoare de cercetare ale studiilor efectuate în cadrul acestei lucrări sunt prezentate în cele ce urmează:

- 1. S-au realizat studii pentru evaluarea poluării atmosferice la nivel european cuprinse în Capitolul 3. Obiectivul cercetărilor efectuate cuprinde determinarea situației actuale a poluării aerului prin informațiile oferite de bazele de date validate la nivelul UE. Aceste au fost efectuate pentru pregătirea unor campanii de determinare a  $\text{NO}_2$  utilizând tehnica DOAS în Europa. (L1 Roșu et al., 2016; B5. Roșu, A. et al., 2016)**

*Direcțiile viitoare de cercetare vor include compararea concentrației anuale de  $\text{NO}_2$  înregistrate la nivel național cu valori troposferice ale  $\text{NO}_2$  extrase din observațiile efectuate de instrumentele satelitare DOAS de pe teritoriul Europei pentru aceeași perioadă sau pentru o perioadă mai extinsă.*

- 2. S-au efectuat o serie de studii de determinare a conținutului troposferic de  $\text{NO}_2$  în România și Europa utilizând observații DOAS de la sol, din aer și din spațiu de la bordul unor platforme mobile. Aceste studii sunt concentrate în Capitolul 4 al acestei lucrări. În cadrul acestui capitol sunt urmărite o serie de direcții de cercetare ce includ intercomparații și determinarea unor similitudini între observațiile satelitare DOAS și cele efectuate la sol. Astfel:**

- a) S-a evaluat rolul  $\text{NO}_2$  în formarea  $\text{O}_3$  în zonele industriale utilizând complementar observații DOAS din spațiu și determinări de la sol (B2. Roșu, A. et al., 2016);**

*Se va studia variația și evoluția formării  $\text{O}_3$  din  $\text{NO}_2$  la nivelul troposferei prin intermediul observațiilor DOAS satelitare. Acest studiu se va axa pe studierea orașelor ale căror emisii anuale de  $\text{NO}_2$  sunt observate de instrumentele satelitare actuale (GOME-2, OMI, TROPOMI).*

- b) **S-a evaluat similaritatea dintre conținutul de NO<sub>2</sub> extras din observațiile DOAS și concentrațiile de NO<sub>2</sub> detectate la sol pentru 5 orașe importante din Europa prezentând instrumentul satelitar OMI ca cel mai precis instrument în detectarea poluării cu NO<sub>2</sub> emisă la nivelul orașelor mari (B3 Roșu et al., 2016);**

*Directii viitoare de cercetare vor include compararea conținutului de NO<sub>2</sub> înregistrat la nivel național și la nivelul orașelor importante din Europa observate de instrumentele satelitare avansate (OMI, TROPOMI) cu cele înregistrate de rețelele europene de monitorizare a calității aerului până în prezent.*

- c) **S-a cuantificat conținutul troposferic de NO<sub>2</sub> din observațiile DOAS mobile efectuate la nivel local cu ajutorul unui algoritm simplificat de extragere a coloanelor verticale de densitate troposferică. S-au realizat primele hărți de predicție a distribuției NO<sub>2</sub> prin utilizarea observațiilor DOAS mobile (B1 Roșu et al 2016);**

*Cercetarile viitoare vor cuprinde efectuarea unor studii utilizând observații DOAS mobile pe o perioada mai lungă de timp. Se va determina dimensiunea gridului ideal de determinare pentru simularea unor hărți de predicție la nivelul unui oraș. Rezultatele vor prezenta hărți de dispersie în care se vor implementa profile simulate sau măsurate de NO<sub>2</sub> și vectori ai transportului troposferic (direcția și viteza vântului).*

- d) **S-au efectuat pentru prima dată cele mai lungi trasee de observații DOAS mobile pentru determinarea NO<sub>2</sub> VCD<sub>tropo</sub> efectuate în toată Europa. S-a prezentat algoritmul de cuantificare a erorilor de determinare a coloanelor verticale. S-au dezvoltat și aplicat metode de determinare a SCD<sub>ref</sub> și AMF de precizie pentru extragerea conținutului troposferic de NO<sub>2</sub>. Au fost realizate comparații între observațiile satelitare ale instrumentului OMI cu cele ZSL – DOAS UGAL efectuate la nivel regional (Europa de Est (L2. Constantin et al., 2017) și premieră în toată Europa (lucrare în curs de elaborare) ;**

*Cercetări ulterioare utilizând tehnica DOAS la bordul unui autovehicul includ: aplicarea unui algoritm „off axis” sau prin tehnica canalului dublu (la 30° și zenit) pentru determinarea instantanee a coloanelor troposferice, efectuarea unor comparații cu observațiile noului senzor satelitar TROPOMI (lansat în luna Octombrie 2017), automatizarea sistemului ZSL - DOAS UGAL pentru evaluarea în timp real a unor coloane troposferice de NO<sub>2</sub>.*

3. **S-a dezvoltat primul sistem MAX - DOAS (UGAL 2D - DOAS) la nivel național. S-au efectuat primele observații sinergetice între un sistem MAX - DOAS și un sistem ZSL-DOAS la nivel local. Prin aceste experimente modurile de scanare ale instrumentul UGAL 2D – DOAS au fost validate, identificând sursele majore de poluare cu NO<sub>2</sub> din Municipiul Galați (industria locală și traficul rutier).**

*Direcțiile de cercetare vor continua cu dezvoltarea instrumentului 2D UGALDOAS și aducerea la un nivel la care să asigure participarea la campanii de observații MAX - DOAS precum CINDI -2. Dezvoltări ulterioare vor include miniaturizarea sistemului și montarea pe platforme mobile la sol și aeropurtate UAV (optocopter), capabile de zboruri pe verticală, pentru determinarea profilelor ale NO<sub>2</sub> pentru diferite altitudini. O altă direcție se va axa pe utilizarea modelului BePro pentru extragerea profilelor reale troposferice de NO<sub>2</sub> din scanărilor sistemului UGAL 2D - DOAS în modul EAM.*

# Bibliografie

1. \*\*\* <http://www.eea.europa.eu>.
2. \*\*\*<http://www.tropomi.eu>.
3. \*\*\*<https://www.slideshare.net/Themadagen/benno-oderkerk-avantes>
4. Agenția Pentru Protecția Mediului Galați (ANMP Galați): *Raport lunar asupra calității factorilor de mediu la nivelul Județului Galați*, Februarie 2017.
5. Apituley A., Hendrick, F., vanRoosendael, M., Richter A., Wagner, T., Friess, U., Kreher, K., den Hoed, M., Stein-Zweers, D., Eskes, H., Scheele, R., PETERS, A., Allaart, M., Jain, S., Bloch, A., Frumau, A., Merlaud, A., Tack, F., Lampel, J., Vonk, J., Berkhout, S., van der Hoff, R., Swart, D.: *Second Cabauw Intercomparison of Nitrogen Dioxide Measuring Instruments (CINDI-2) – Campaign Overview*, draft received on 12.01.2018 from BIRA (under editing for publication), 2018
6. Arpaq, K.H., Johnston, P.V., Miller, H.L., Sanders, R.W., and Solomon, S.: *Observations of the stratospheric BrO column over Colorado, 40° N*, J. of Geophys. Res., 99, D4, 8175–8181, 1994.
7. Bobrowski, N., Honninger, G., Galle, B., Platt, U.: *Detection of bromine monoxide in a volcanic plume*. Nature 423, 273–276, 2003.
8. Boersma, K. F., Eskes, H. J., Dirksen, R. J., Veefkind, J. P., Stammes, P., Huijnen, V., Richter, A.: *An improved tropospheric NO<sub>2</sub> column retrieval algorithm for the Ozone Monitoring Instrument*. Atmospheric Measurement Techniques, 4(9), 1905-1928, 2011.
9. Boersma, K. F., Eskes, H. J., Veefkind, J. P., Brinksma, E. J., Van Der A, R. J., Sneep, M., Bucsela, E. J.: *Near-real time retrieval of tropospheric NO<sub>2</sub> from OMI*. Atmospheric Chemistry and Physics, 7(8), 2103-2118, 2007.
10. Bogumil, K., Orphal, J., Burrows, J.P.: *Temperature dependent absorption cross sections of O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, and other atmospheric trace gases measured with the SCIAMACHY spectrometer*. In Proceedings of the ERS-Envisat-Symposium, Goteborg, Sweden, 2000.
11. Brasseur, G., and Solomon S.: *Aeronomy of the middle atmosphere*. Dordrecht, Boston, Lancaster, Tokyo: D. Reidel Publ, 1986.
12. Castell, N., Dauge, F. R., Schneider, P., Vogt, M., Lerner, U., Fishbain, B., Bartonova, A.: *Can commercial low-cost sensor platforms contribute to air quality monitoring and exposure estimates?*. Environment international, 99, 293-302, 2017.
13. Chance, K.V., and Spurr, R.J.D.: *Ring effect studies: Rayleigh scattering, including molecular parameters for rotational Raman scattering, and the Fraunhofer spectrum*, Appl. Optics, 36, 5224– 5230, 1997.
14. Constantin D., Merlaud, A. and AROMAT II team, ESA Study: “*Airborne Romanian Measurements of Aerosols and Trace gases*”, AROMAT-II Final Report, ESA Contract No.4000113511/NL/FF/gp, 21-11-2016.
15. Danckaert, T., Fayt, C., Van Roosendael, M., De Smedt, I., Letocart, V., Merlaud, A., Pinardi, G.: *QDOAS Software user manual*. Belgian Institute for Space Aeronomy (BIRA-IASB), version 3.2, 2017.
16. Davies, J.: *Correlation Spectroscopy*, Analytical Chemistry, 42, 101–112, 1970.
17. Dobson, G.M., Harrison, D.N.: *Measurements of the amount of ozone in the earth's atmosphere and its relation to other geophysical conditions*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 110(756), 660-693, 1926.
18. Eisinger, M., Richter, A., Ladstatter-Weissenmayer, A., and Burrows, J. P.: *DOAS Zenith sky observations: 1. BrO measurements over Bremen (53° N) 1993–1994*, J. Atmos. Chem. 26, 93–108, 1997.
19. European Union: *Directive 2008/50/EC of the European Parliament and the Council on Ambient Air Quality and Cleaner Air for Europe*, 21 May 2008.
20. Fayt, C. and Van Roosendael M.: *Windoas 2.1, Software User Manual, BIRA-IASB*, 2011.
21. Fiedler, M.H., Frank, T., Gomer, M., Hausmann, K., Pfeilsticker, K., and Platt, U.: *Groundbased spectroscopic measurements of stratospheric NO<sub>2</sub> and OCIO in the arctic winter 1989/1990*, Geophys. Res. Lett., 20, 10, 963–966, 1993.
22. Friess, U., Hollwedel, J., König-Langlo, G., Wagner, T., and Platt, U.: *Dynamics and chemistry of tropospheric bromine explosion events in the Antarctic*, J. Geophys. Res., in press, 2004.
23. Friess, U., Wagner, T., Pundt, I., Pfeilsticker, K., and Platt, U.: *Spectroscopic Measurements of Tropospheric Iodine Oxide at Neumayer Station, Antarctica*, Geophys. Res. Lett., 28, 1941– 1944, 2001.
24. Gugiuman, I., Cotrău, M.: *Elemente de climatologie urbană: cu exemple din România*. Editura Academiei Republicii Socialiste România, 1975.
25. Harrison, A.W.: *Midsummer stratospheric NO<sub>2</sub> at latitude 40° S*, Can. J. Phys., 57, 1110–1116, 1979
26. Heckel, A.: *Messungen troposphärischer Spurengase mit einem MAX-DOAS-Instrument Nachweis von troposphärischem Formaldehyd in Norditalien während der Format Kampagne*, Diploma Thesis, University of Bremen, 2003.

27. Hendrick, F., Müller, J.F., Clémer, K., Wang, P., De Mazière, M., Fayt, C., Gielen, C., Hermans, C., Ma, J. Z., Pinardi, G., Stavrakou, T., Vlemmix, T., Van Roozendael, M.: *Four years of ground-based MAX-DOAS observations of HONO and NO<sub>2</sub> in the Beijing area*, Atmos. Chem. Phys., 14, 765-781, 2014.
28. Heue, K.P., Bruns, M., Burrows, J., Lee, W.D., Platt, U., Pundt, I., Richter, A., Schulz, B., Wagner, T., and Wang, P.: *Airborne Multi Axis DOAS Measurements During the SCIAVALUES and FORMAT Campaigns*, Geophysical Research Abstracts, 5, 12 405, 2003.
29. Hoff, R.M.: *Differential SO<sub>2</sub> Column Measurements of the Mt. Pinatubo Volcanic Plume*, Geophys. Res. Lett., 19, 175–178, 1992.
30. Honninger, G. and Platt, U.: *Observations of BrO and its vertical distribution during surface ozone depletion at Alert*, Atmos. Environ., 36, 2481–2489, 2002.
31. Honninger, G., Bobrowski, N., Palenque, E.R., Torrez, R., and Platt, U.: *Bromine and sulfur emissions from Salar de Uyuni, Bolivia*, Geophys. Res. Lett., accepted, DOI:10.1029/2003GL018818, 2004a.
32. Honninger, G., Friedeburg, C.V., Platt, U.: *Multi axis differential optical absorption spectroscopy (MAX-DOAS)*. Atmospheric Chemistry and Physics, 4(1), 231-254, 2004b.
33. Honninger, G., Leser, H., Sebastian, O., and Platt, U.: *Ground-based Measurements of Halogen Oxides at the Hudson Bay by Active Longpath DOAS and Passive MAX-DOAS*, Geophys. Res. Lett., accepted, doi:10.1029/2003GL018982, 2004c.
34. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) editors: Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller: *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, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 996 pp., 2007.
35. Johnston, P.V., and McKenzie, R.L.: *NO<sub>2</sub> observations at 45°S during the decreasing phase of solar cycle 21, from 1980 to 1987*, J. Geophys. Res., D94, 3473–348, 1989.
36. Kaiser, N.: *Off-axis-Messungen von tropospharischem NO<sub>3</sub>*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1997.
37. Kreher, K., Johnston, P.V., Wood, S.W., and Platt, U.: *Groundbased measurements of tropospheric and stratospheric BrO at Arrival Heights (78° S), Antarctica*. Geophys. Res. Lett., 24, 3021– 3024, 1997.
38. Leser, H., Honninger, G., Platt, U.: *MAX-DOAS measurements of BrO and NO<sub>2</sub> in the marine boundary layer*. Geophys. Res. Lett. 30(10), 1537, 2003. doi:10.1029/2002GL015811
39. Leue, C., Wenig, M., Wagner, T., Klimm, O., Platt, U., Jähne, B.: *Quantitative analysis of NO<sub>x</sub> emissions from Global Ozone Monitoring Experiment satellite image sequences*. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 106(D6), 5493-5505, 2001.
40. Lowe, A.G., Adukpo, D., Fietkau, S., Heckel, A., Ladstatter-Weißenmayer, A., Medeke, T., Oetjen, H., Richter, A., Wittrock, F., and Burrows, J.P.: *Multi-Axis-DOAS observations of atmospheric trace gases at different latitudes by the global instrument network BREDOM*, Proc. 10th Sci. Conf. of IAMAS, CACGP and 7th Sci. Conf. of IGAC, Sept., Crete, 2002.
41. McElroy, C., McLinden, C., and McConnell, J.: *Evidence for bromine monoxide in the free troposphere during the Arctic polar sunrise*, Nature, 397, 338–341, 1999.
42. McKenzie, R.L. and Johnston, P.V.: *Seasonal variations in stratospheric NO<sub>2</sub> at 45° S*, Geophys. Res. Lett. 9, 1255–1258, 1982.
43. McKenzie, R.L., Johnston, P.V., McElroy, C.T., Kerr, J.B., and Solomon, S.: *Altitude distributions of stratospheric constituents from ground-based measurements at twilight*, J. Geophys. Res. 96, 15 499–15 512, 1991.
44. Merlaud, A., Constantin, D., Fayt, C., Maes, J., Mingireanu, F., Mocanu, I., Georgescu, L. Roozendael M. V.: *Small whiskbroom imager for atmospheric composition monitoring (swing) from an unmanned areal vehicle (UAV)*, In proceeding of 21st ESA Symposium on European Rocket and Balloon Programmes and related Research, pp 1-7, 2014.
45. Merlaud, A., Tack, F., Van Roozendael, M., Constantin, D., Rosu, A., Riffel, K., Donner, S., Wagner, T., Schreier, S., Richter, A., Eskes, H., Douros, J.: *Synergetic use of the Mobile-DOAS measurements during Cindi-2*, AS3.14/GI2.14, EGU2018-18038, 2018
46. Merlaud, A., van Roozendael, M., van Gent, J., Fayt, C., Maes, J., Toledo-Fuentes, X., Ronveaux, O., de Mazière, M.: *DOAS measurements of NO<sub>2</sub> from an ultralight aircraft during the Earth Challenge expedition*. Atmos. Meas. Tech., 5, 2057–2068, 2012.
47. Merlaud, A.: *Development and use of compact instruments for tropospheric investigations based on optical spectroscopy from mobile platforms* (Vol. 307). Presses univ. de Louvain, 2013.
48. Millan, M., Townsend, S., and Davies, J.: *Study of the Barringer refractor plate correlation spectrometer as a remote sensing instrument*, Utiat rpt. 146, m.a.sc. thesis, University of Toronto, Toronto, Ontario, Canada, 1969.
49. Millan, M., Townsend, S., and Davies, J.: *Study of the Barringer refractor plate correlation spectrometer as a remote sensing instrument*, Utiat rpt. 146, m.a.sc. thesis, University of Toronto, Toronto, Ontario, Canada, 1969.
50. Miller, H.L., Weaver, A., Sanders, R.W., Arpag, K., and Solomon, S.: *Measurements of arctic sunrise surface ozone depletion events at Kangerlussuaq, Greenland (67° N, 51° W)*, Tellus, 49B, 496–509, 1997.

51. Noxon, J.F., Norton, R. B., and Henderson, W. R.: *Observation of atmospheric NO<sub>3</sub>*, Geophys. Res. Lett., 5, 675–678, 1978.
52. Noxon, J.F.: *Nitrogen dioxide in the stratosphere and troposphere measured by ground-based absorption spectroscopy*, Science, 189, 547–549, 1975.
53. Oetjen, H.: *Messung atmosphärischer Spurengase in Ny Aalesund, Aufbau und Inbetriebnahme einer neuen DOAS-Meßsystems*, Diploma Thesis, University of Bremen, 2002.
54. Parlamentul României: „*Legea nr. 278/2013 privind emisiile industriale*”, publicată în Monitorul Oficial, Partea I nr. 671 din 01/11/2013
55. Petritoli, A., Ravegnani, F., Giovanelli, G., Bortoli, D., Bonafe, U., Kostadinov, I., Oulanovsky, A.: *Off-Axis Measurements of Atmospheric Trace Gases by Use of an Airborne Ultraviolet-Visible Spectrometer*, Applied Optics-LP, 41, 27, 5593–5599, 2002.
56. Petty, G. W.: *A first course in atmospheric radiation*, second edition, Sundog Publishing, Madison, Wisconsin, 2006.
57. Platt, U., Stutz, J.: *Differential absorption spectroscopy. Differential Optical Absorption Spectroscopy*. 135-174, ISBN 978-3-540-75776-4, 2008.
58. Pommereau, J. P. and Piquard, J.: *Observations of the vertical distribution of stratospheric OCIO*, Geophys. Res. Lett., 21, 1231– 1234, 1994.
59. Richter, A., Burrows, J. P., Nüß, H., Granier, C., Niemeier, U. *Increase in tropospheric nitrogen dioxide over China observed from space*. Nature, 437(7055), 129, 2005.
60. Richter, A., Burrows, J. P., Nüß, H., Granier, C., Niemeier, U. *Increase in tropospheric nitrogen dioxide over China observed from space*. Nature, 437(7055), 129, 2005.
61. Richter, A., Eisinger, M., Ladstätter-Weißenmayer, A., and Burrows, J. P.: *DOAS zenith sky observations. 2. Seasonal variation of BrO over Bremen (53° N) 1994–1995*, J. Atm. Chem., 32, 83– 99, 1999.
62. Rothman, L.S., Gordon, I.E., Barber, R.J., Dothe, H., Gamache, R.R., Goldman, A., Tennyson, J.: *HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic database*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 111(15), 2139-2150, 2010
63. Sanders, R.W., Solomon, S., Smith, J.P., Perliski, L., Miller, H.L., Mount, G.H., Keys, J.G., and Schmeltekopf, A.L.: *Visible and Near-Ultraviolet Spectroscopy at McMurdo Station Antarctica*, 9. Observations of OCIO from April to October 1991, J. Geophys. Res., 98, D4, 7219–7228, 1993.
64. Sanders, R.W., Solomon, S., Smith, J.P., Perliski, L., Miller, H.L., Mount, G.H., Keys, J.G., and Schmeltekopf, A.L.: *Visible and Near-Ultraviolet Spectroscopy at McMurdo Station Antarctica*, 9. Observations of OCIO from April to October 1991, J. Geophys. Res., 98, D4, 7219–7228, 1993.
65. Seinfeld, J. H., Pandis, S. N.: *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. John Wiley Sons, 2016.
66. Sluis, W.W., Allaart, M.A., Pijters, A.J., Gast, L.F.L.: *The development of a nitrogen dioxide sonde*. Atmospheric Measurement Techniques, 3(6), 1753, 2010
67. Smith, J. and Solomon, S.: *Atmospheric NO<sub>3</sub>: 3. Sunrise Disappearance and the Stratospheric Profile*, J. Geophys. Res., 95, D9, 13 819–13 827, 1990.
68. Smith, J., Solomon, S., Sanders, R., Miller, H., Perliski, J., Keys, J., and Schmeltekopf, A.: *Atmospheric NO<sub>3</sub>: 4. Vertical Profiles at Middle and Polar Latitudes at Sunrise*, J. Geophys. Res., 98, D5, 8983-8989, 1993
69. Solomon, S., Miller, H.L., Smith, J.P., Sanders, R.W., Mount, G.H., Schmeltekopf, A.L., Noxon, J.F.: *Atmospheric NO<sub>3</sub>, 1. Measurement technique and the annual cycle at 40°N*. J. Geophys. Res. 94, 11041–11048, 1989a.
70. Solomon, S., Mount, G., Sanders, R.W., Schmeltekopf, A.: *Visible spectroscopy at McMurdo station, Antarctica: 2. Observation of OCIO*. J. Geophys. Res. 92, 8329–8338 , 1987b.
71. Solomon, S., Mount, G.H., Sanders, R.W., Jakoubek, R.O., Schmeltekopf, A.L.: *Observations of the nighttime abundance of OCIO in the winter stratosphere above Thule*, Greenland. Science 242, 550–555, 13 Literature 557, 1988.
72. Solomon, S., Sanders, R.W., Carroll, M.A., Schmeltekopf, A.L.: *Visible and nearultraviolet spectroscopy at McMurdo Station, Antarctica*, 5. Observations of the diurnal variations of BrO and OCIO. J. Geophys. Res. 94, 11393–11403, 1989b.
73. Solomon, S., Sanders, R.W., Carroll, M.A., Schmeltekopf, A.L.: *Visible and nearultraviolet spectroscopy at McMurdo Station, Antarctica*, 6. Observations of the diurnal variations of BrO and OCIO. J. Geophys. Res. 94(D9), 11393–11403, 1989d. 10.1029/88JD03127.
74. Solomon, S., Sanders, R.W., Mount, G.H., Carroll, M.A., Jakoubek, R.O., Schmeltekopf, A.L.: *Atmospheric NO<sub>3</sub>, 2. Observations in polar regions*. J. Geophys. Res. 94(D13), 16423–16427, 1989c.
75. Solomon, S., Schmeltekopf, A. L., and Sanders, R. W.: *On the interpretation of zenith sky measurements*, J. Geophys. Res., 92, D7, 8311–8319, 1987.

76. Solomon, S., Smith, J.P., Sanders, R.W., Perliski, L., Miller, H.L., Mount, G.H., Keys, J.G., and Schmeltekopf, A.L.: *Visible and near-ultraviolet spectroscopy at McMurdo station, Antarctica, 8, Observations of nighttime NO<sub>2</sub> and NO<sub>3</sub> from April to October 1991*, J. Geophys. Res., 98, 993–1000, 1993.
77. Stamnes, K., Tsay, S. C., Wiscombe, W., Laszlo, I.: *DISORT, a general-purpose Fortran program for discrete-ordinate-method radiative transfer in scattering and emitting layered media: documentation of methodology* (p. 112). Tech. rep., Dept. of Physics and Engineering Physics, Stevens Institute of Technology, Hoboken, NJ 07030, 2000.
78. Stoiber, R. and Jepsen, A.: *Sulfur dioxide contribution to the atmosphere by volcanoes*, Science, 182, 577–578, 1973.
79. Thalman, R., Zarzana, K. J., Tolbert, M. A., Volkamer, R.: *Rayleigh scattering cross-section measurements of nitrogen, argon, oxygen and air*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 147, 171-177, 2013.
80. Valks, P., Pinardi, G., Richter, A., Lambert, J. C., Hao, N., Loyola, D., Emmadi, S.: *Operational total and tropospheric NO<sub>2</sub> column retrieval for GOME-2*. Atmospheric Measurement Techniques, 4(7), 1491, 2011.
81. van J.H.G.M., Geffen, K.F., Boersma, H.J., Eskes, J.D., Maasackers and Veeckind, J.P.: *TROPOMI ATBD of the total and tropospheric NO<sub>2</sub> data products document*, S5P-KNMI-L2-0005-RP, 2017.
82. Van Roozendaal, M., Hermans, C., DeMaziere, M., and Simon, P. C.: *Stratospheric NO<sub>2</sub> observations at the Jungfraujoch Station between June 1990 and May 1992*, Geophys. Res. Lett., 21, 1383–1386, 1994.
83. Van Roozendaal, M., T. Wagner, A. Richter, et al.: *Intercomparison of BrO measurements from ERS-2 GOME, ground-based and balloon platforms*, Adv. Space Res., 29, 1661-1666, 2002.
84. Vandaele, A. C., Hermans, C., Simon, P. C., Carleer, M., Colin, R., Fally, S., Coquart, B.: *Measurements of the NO<sub>2</sub> absorption cross-section from 42 000 cm<sup>-1</sup> to 10 000 cm<sup>-1</sup> (238–1000 nm) at 220 K and 294 K*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 59(3-5), 171-184, 1998.
85. von Friedeburg, C., Wagner, T., Geyer, A., Kaiser, N., Vogel, B., Vogel, H., and Platt, U.: *Derivation of Tropospheric NO<sub>3</sub> Profiles Using Off-axis-DOAS Measurements During Sunrise and Comparison with Simulations*, J. Geophys. Res., 107, D13, doi:10.1029/2001JD000481, 2002.
86. von Friedeburg, C.: *Derivation of Trace Gas Information combining Differential Optical Absorption Spectroscopy with Radiative Transfer Modelling*, PhD thesis, University of Heidelberg, 2003.
87. von Friedeburg, C.: *Derivation of Trace Gas Information combining Differential Optical Absorption Spectroscopy with Radiative Transfer Modelling*, PhD thesis, University of Heidelberg, 2003.
88. Wagner, T., Beirle, S., Brauers, T., Deutschmann, T., Frieß, U., Hak, C., Platt, U.: *Inversion of tropospheric profiles of aerosol extinction and HCHO and NO<sub>2</sub> mixing ratios from MAX-DOAS observations in Milano during the summer of 2003 and comparison with independent data sets*. Atmospheric Measurement Techniques, 4(12), 2685-2715. 2011.
89. Wagner, T., Bruns, M., Burrows, J.P., Fietkau, S., Finocchi, F., Heue, K.P., Honninger, G., Platt, U., Pundt, I., Richter, A., Rollenbeck, R., von Friedeburg, C., Wittrock, F., and Xie, P.: *The AMAX-DOAS Instrument and its Application for SCIAMACHY Validation*, Report, 2002.
90. Wagner, T., Ibrahim, O., Shaiganfar, R., & Platt, U.: *Mobile MAX-DOAS observations of tropospheric trace gases*, Atmospheric Measurement Techniques, 3(1), 129-140, 2010.
91. Wahner, A., Jakoubek, R. O., Mount, G. H., Ravishankara, A. R. and Schmeltekopf, A. L.: *Remote sensing observations of daytime column NO<sub>2</sub> during the airborne antarctic ozone experiment, August 22 to October 2, 1987*, J. Geophys. Res., 94, 16 619–16 632, 1989.
92. Wang, P., Bruns, M., Richter, A., Burrows, J.P., Heue, K.P., Pundt, I., Wagner, T., Platt, U.: *Validation of SCIAMACHY with AMAX-DOAS Measurements from the DLR Falcon*, Geophysical Research Abstracts, 5, 09 341, 2003.
93. Weaver, A., Solomon, S., Sanders, R.W., Arpag, K., and Miller, H.L.: *Atmospheric NO<sub>3</sub> 5. Off-axis measurements at sunrise: Estimates of tropospheric NO<sub>3</sub> at 40° N*, J. Geophys. Res., 101, D13, 18 605–18 612, 1996.
94. WHO, *Nitrogen oxides*. Geneva, (Environmental Health Criteria, No. 188), 1997.
95. Wittrock, F., Muller, R., Richter, A., Bovensmann, H., and Burrows, J. P.: *Measurements of iodine monoxide (IO) above Spitsbergen*, Geophys. Res. Lett., 27, 1471–1474, 2000.
96. Wittrock, F., Oetjen, H., Richter, A., Fietkau, S., Medeke, T., Rozanov, A., and Burrows, J. P.: *MAX-DOAS Measurements of atmospheric trace gases in Ny-Ålesund*, Atm. Chem. Phys. ° Discuss. 3, 6109–6145, 2003.
97. Wittrock, F., Oetjen, H., Richter, A., Fietkau, S., Medeke, T., Rozanov, A., Burrows, J. P.: *MAX-DOAS measurements of atmospheric trace gases in Ny-Ålesund-Radiative transfer studies and their application*. Atmospheric Chemistry and Physics, 4(4), 955-966, 2004.