



UNIVERSITATEA POLITEHNICA BUCUREȘTI
Facultatea de Științe Aplicate
Școala Doctorală de Științe Aplicate



Cristina-Antonia MARIN

STUDII ASUPRA UNOR POLUANȚI ATMOSFERICI PRIN
TEHNICI EXPERIMENTALE ȘI ANALIZE DE CORELAȚII
MULTIFRACTALE

REZUMAT

Comisia de Doctorat

Prof Dr. Gheorghe CĂTA-DANIL	Universitatea Politeh- nica București	Președinte
Prof Dr. Cristina STAN	Universitatea Politeh- nica București	Conducător Științific
Prof Dr. Cristian FOCȘA	Universitatea Lile	Referent
Prof Dr. Mihail CRIS- TEA	Universitatea Politeh- nica București	Referent
CS I Bogdan ANTO- NESCU	Institutul Național de C-D pentru Optoelec- tronică INOE2000	Referent

București, 2022

Cuprins

1	Introducere	2
2	Evoluția unor constituenți atmosferici gazoși în sezonul rece	3
3	Evoluția unor particule atmosferice în anotimpul rece și evaluarea surselor acestora	7
4	Caracterizarea aerosolilor transportați pe distanțe lungi, prin teledetecție și măsurători directe	12
5	Măsurarea aerosolilor secundari folosind camera de oxidare	18
5.1	Evaluarea aerosolului secundar în camera de oxidare cu adăugarea de SO ₂	19
5.2	Evaluarea aerosolului secundar în regim de măsurători ambientale, fără adăugarea de SO ₂	20
6	Analize de corelații multifractale	24
6.1	Corelații încrucișate între concentrațiile aerosolilor și date meteorologice	24
6.2	Investigarea suprafețelor Hurst de corelație încrucișată pentru gaze atmosferice	26
6.2.1	Corelații între ozon și precursori	26
6.2.2	Corelații încrucișate între ozon, precursori și temperatură	27
6.3	Analiza corelației seriilor temporale cu parametrii atmosferici în două tipuri de medii urbane	29
7	Concluzii finale	31
8	Lista contribuțiilor proprii	41
8.1	Lucrări publicate în reviste	41
8.1.1	Articole din domeniul tezei publicate în reviste cotate ISI	41
8.1.2	Articole conexe tezei, publicate în reviste cotate ISI	42
8.1.3	Reviste indexate ISI	42
8.2	Lucrări prezentate la conferințe internaționale	42

Introducere

Constituenții atmosferici sunt studiați în mod intensiv în ultima perioadă deoarece afectează bugetul radiativ al Pământului și pot **influența schimbările climatice**. Rapoartele panelului Interguvernamental pentru Schimbări Climatice documentează aceste modificări și demonstrează că diverși compuși atmosferici precum CO₂ și Negrul de Fum pot avea un efect de încălzirea a atmosferei, iar SO₂ și carbonul organic un efect de răcire (IPCC et al. (2021a,b)).

Ultimele studii au evidențiat faptul că există o legătură între poluanții atmosferici și diferite boli precum infertilitate, nașteri premature, diabet (Anderson et al., 2012; Gurjar et al., 2010). În impactul asupra sănătății sunt importante deopotrivă dimensiunile, concentrația și compoziția aerosolilor și gazelor.

Din cauza problemelor actuale de mediu, a complexității constituenților atmosferici, și impactului asupra sănătății umane, sunt necesare studii sistematice permanente. **Scopul tezei** este de a contribui cu studii experimentale noi și analize sistematice la caracterizarea unor constituenți atmosferici poluanți de tip gaze și aerosoli, la determinarea surselor și originii lor, la investigații legate de formarea aerosolilor secundari în condiții controlate, cât și la identificarea unor corelații între seturile de poluanți și între ei și condițiile meteorologice.

Obiectivele urmărite în teză sunt următoarele:

- **O1** evaluarea concentrațiilor constituenților gazoși și a aerosolilor în sezonul rece
- **O2** estimarea zonelor contribuitoare, a surselor locale și a transportului pe distanțe lungi pentru poluanți
- **O3** investigarea formării aerosolilor secundari folosind ca tehnică experimentală camera de oxidare
- **O4** analiza neliniară multifractală a corelațiilor între gaze, aerosoli și între ei și parametrii meteorologici

Teza este structurată astfel: Capitolul 1 prezintă tehnicile experimentale și aparatura folosite în măsurătorile și analizele din această lucrare. În Capitolul 2 sunt prezentate rezultate ale variabilității concentrațiilor compușilor gazoși (**O1**) și estimarea posibilelor zone contribuitoare (**O2**). Capitolul 3 cuprinde analize ale concentrației particulelor (**O1**) și estimarea surselor acestora (**O2**). În capitolele următoare sunt investigate aerosolul transportat de la distanță/praful deșertic (**O2**) și aerosolii secundari (**O3**). Deoarece caracteristicile compușilor atmosferici și a surselor acestora sunt determinate de dinamici complexe, corelațiile dintre seriile de date de concentrații de gaze, aerosoli și parametrii meteorologici sunt abordate prin analize de tip neliniar (**O4**) - Capitolul 6.

Evoluția unor constituenți atmosferici gazoși în sezonul rece

Acest capitol include analiza variațiilor constituenților gazoși dintr-o zonă periurbană din România, rezultate ce au fost publicate în revista *Atmosphere* (Marin et al., 2019b). Măsurătorile au fost efectuate la Măgurele, un oraș rezidențial mic, situat la 10 km sud de București, capitala României și la aproximativ 2 km de centrul Bucureștiului. Gazele măsurate în timpul campaniei au fost: NO, NO₂, NO_x, O₃, SO₂, CH₄ și CO. În plus, au fost mășurați și parametrii meteorologici (temperatura, viteza vântului, direcția vântului, umiditatea relativă, radiația solară și precipitațiile). Măsurătorile au făcut parte dintr-o campanie internațională.

Trendul diurn și reacțiile chimice între compușii mășurați

Pentru poluanții selectați au fost calculate trendurile diurne pentru a pune în evidență caracteristicile locale. Radiația solară reprezintă un factor important care influențează formarea O₃. Trendul diurn a radiației solare a avut o valoare maximă de 44 W/m² la 11:00 UTC, iar media pentru întreaga perioadă a fost de 10 W/m². Cea mai mare concentrație pentru O₃ (76 ppb) a fost înregistrată la 2 ore după valoarea maximă a radiației solare de 126 W/m² la 1 martie 2018 la 11:20 UTC.

Pentru perioada analizată, concentrațiile NO și NO₂ sunt crescute dimineața, în timpul perioadelor de trafic intens, când s-a detectat și o concentrație minimă de O₃ (Figura 2.1). De asemenea, în timpul zilei, s-a observat scăderea concentrației de NO odată cu creșterea radiației solare, atingând o valoare minimă în jurul orei 13:00 UTC.

Pentru a evidenția sursele, am folosit metodă de regresie non-parametrică a vântului (NWR) (Petit et al., 2017). Astfel, sursa pentru NO a fost identificată ca fiind situată la nord față de locul de măsurare, unde șoseaua de centură București reprezintă principalul factor contributor (Figura 2.1). NO₂ a avut un comportament similar cu NO, dar concentrația este distribuită mai mult în spațiu, datorită unui timp de rezidență mai lung în comparație cu NO și a fost transportat pe distanțe mai mari înainte de a produce O₃.

Valoarea maximă a radiației solare a fost înregistrată în aceleași timp cu concentrația minimă de NO₂, iar concentrația maximă de O₃ a fost atinsă la 1 oră după detectarea valorii maxime a radiației solare. Reacțiile fotochimice sunt activate începând cu ora 06:00 UTC, când valorile radiației solare încep să crească.

Variația săptămânală a NO, NO₂ și NO_x a arătat o tendință de creștere în timpul zilelor lucrătoare, concentrația maximă fiind atinsă vineri. Concentrația minimă pentru NO_x a fost înregistrată duminică, corespunzând cu concentrația maximă

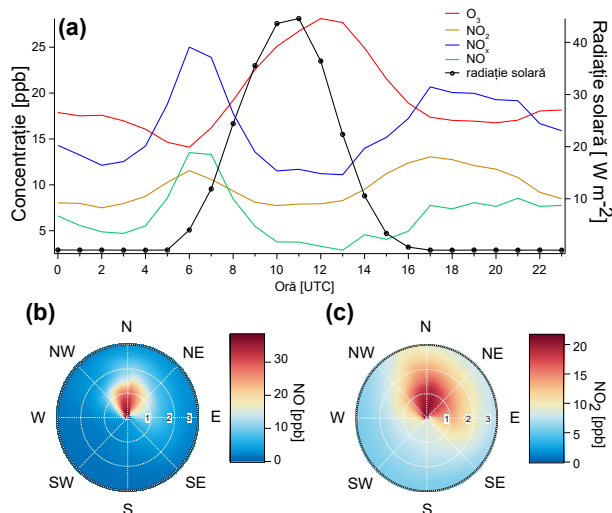


Figura 2.1: (a) Tendința diurnă pentru ozon (linia roșie), dioxid de azot (linia portocalie), oxid nitric (linia verde), oxizii de azot (linia albastră) și radiația solară (linia neagră), calculată pentru sezonul rece între 1 decembrie 2017 și 4 martie 2018. Estimările sursei pentru: (b) NO (ppb, colorat în funcție de scară); și (c) NO₂ (ppb, colorat în funcție de scară). Pentru graficele de estimare a sursei, cercurile albe interioare reprezintă viteza vântului în ms⁻¹. (Marin, C. A. et al., 2019b).

pentru O₃.

Sursele pentru CH₄ și CO pot fi diverse și sunt asociate cu procese de combustie.

Pentru perioada analizată în acest capitol, una dintre sursele principale de CH₄ și CO a fost reprezentată de arderea combustibilului fosil (în special sursa de trafic). Trendurile diurne ale CH₄ și CO au arătat tendințe similare cu variația diurnă a NO_x, cu o concentrație mai mare dimineața (05:00-06:00 UTC) și seara (în jurul orei 19:00 UTC) (Figura 2.2). Modelul diurn al CO a prezentat o valoare mare la 06:00 UTC de 0.42 ppm, dar și un maxim (0.51 ppm), înregistrat la 19:00 UTC. Acest comportament pentru CO poate fi explicat prin evoluția diurnă a stratului limită planetar (PBL) și prezența a două surse principale, traficul și încălzirea rezidențială. Concentrația mare de dimineață a fost mai mult influențată de trafic, în timp ce, seara, pe lângă trafic, a contribuit și încălzirea rezidențială. Acest lucru explică de ce concentrația maximă din a doua parte a zilei pentru CO s-a înregistrat la o oră diferită față de concentrația maximă observată în NO_x atribuită traficului de seară. Aceste două surse pentru CO au fost evidențiate și de modelul NWR. Prin această metodă, pentru CO s-a estimat o concentrație mai mare în partea de nord, cauzată probabil de trafic (la fel ca și în cazul NO), dar sunt evidențiate și alte surse minore în zona înconjurătoare a punctului de măsurare, probabil produse de încălzirea rezidențială.

Pentru CH₄, analiza diurnă a evidențiat o concentrație mai mare în prima parte a zilei, cu un maxim dimineața, de 2.72 ppm la 05:00 UTC. De asemenea, a fost identificată concentrație crescută seara, cu valori de approx. 2.62 ppm în intervalul 19:00-20:00 UTC. Acest comportament cu concentrații mai mari dimineața și seara este similar cu trendul diurn al NO_x, indicând și o sursă de trafic pentru CH₄. Sursa pentru CH₄ determinată din modelul NWR (Figura 2.2), a evidențiat concentrații

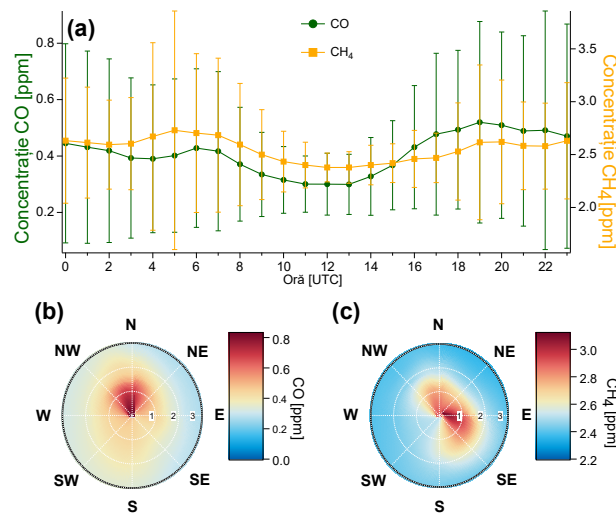


Figura 2.2: (a) Trendul diurn calculat pentru sezonul rece între 1 decembrie 2017 și 4 martie 2018 pentru monoxid de carbon (linia verde) și metan (linia galbenă), subliniind vârfurile în timpul orelor de dimineață și de seară. Barele de eroare verticale reprezintă deviația standard de la valoarea medie. Estimările sursei sunt prezentate pentru: (b) CO; și (c) CH₄. Pentru graficele de estimare a sursei, cercurile albe interioare reprezintă viteza vântului în ms⁻¹. (Marin, C. A. et al., 2019b).

mai mari în N și partea ESE, posibil din cauza traficului dinspre N și un depozit de deșeuri situat la 7 km de locul de măsurare, în direcția SE.

Un alt compus atmosferic de interes în acest studiu a fost SO₂, care poate fi emis de arderea biomasei ca sursă minoră, de emisiile vulcanilor și de activitățile antropice, cum ar fi arderea combustibililor fosili. În plus, se poate forma prin oxidarea altor gaze ce conțin sulf produse în sol, plante, mlaștini și oceane datorită activității fitoplanctonice. Trendul diurn al SO₂, ce a avut o formă gaussiană cu o valoare maximă la prânz, nu a putut fi explicat prin reacțiile de oxidare cu OH. Pe baza unor lucrări din literatură (Adame et al., 2012) această variație diurnă a fost atribuită transportului pe distanță. Ipoteza a fost validată, modelul NWR ilustrează concentrații mai mari în partea de V-SV asociate cu viteze ale vântului mai mari de 2 m/s, sugerând transportul SO₂ din alte regiuni.

Evaluarea concentrațiilor poluanților în raport cu reglementările europene

O etapă importantă a acestui studiu a fost compararea valorilor măsurate cu limitele europene existente, transpuse în legislația națională, pentru poluanții atmosferici. Limitele sunt stabilite pentru o perioadă medie de 1, 8 sau 24 de ore și, în unele cazuri, această limită poate fi depășită doar de un anumit număr limitat pe an.

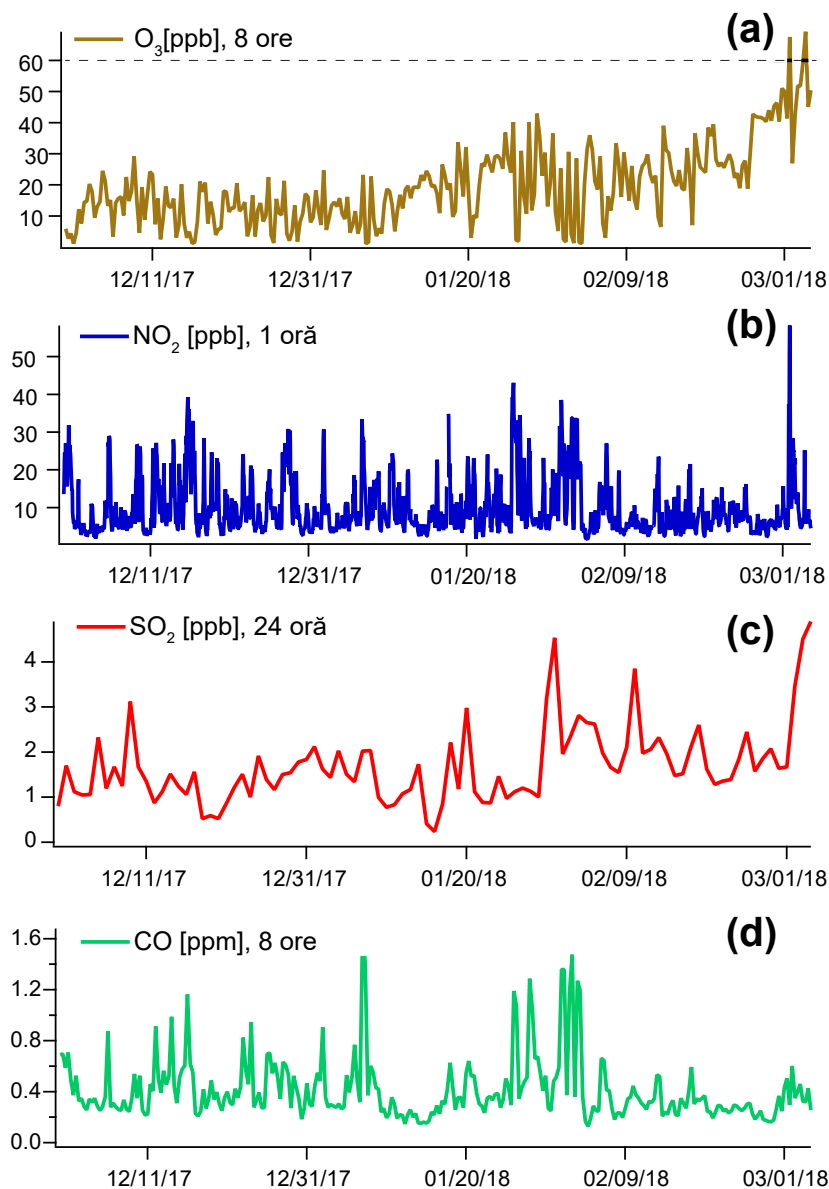


Figura 2.3: Serii temporale ale poluanților calculate în funcție de perioada de mediere specificată în legislația Uniunii Europene (indicată pe fiecare panou) pentru: (a) O_3 ; (b) NO_2 ; (c) SO_2 ; și (d) concentrația de CO. Linia orizontală din (a) reprezintă valoarea limită pentru O_3 în conformitate cu legislația Uniunii Europene. (Marin, C. A. et al., 2019b).

Pentru aceste măsurători de trei luni, doar ozonul a depășit limita medie admisă, având două valori mai mari de 60 ppb la 1 martie și 3 martie 2018 și o valoare apropiată de limită, 59.3 ppb, înregistrată tot pe 3 martie 2018. Valoarea mediei orare maxime pentru NO_2 , 58 ppb, a fost de aproape două ori mai mică decât limita stabilită, în timp ce media maximă a CO a fost de aproape cinci ori mai mică, iar valoarea maximă a SO_2 a fost de zece ori mai mică decât limitele legislative.

Evoluția unor particule atmosferice în anotimpul rece și evaluarea surselor acestora

Rezultatele obținute în acest studiu au fost prezentate la conferința European Aerosol Conference, 2019, Gothenburg ((**Marin, C. A.** et al., 2019a; Marmureanu et al., 2019)), iar metodologia pentru determinarea surselor aerosolului organic este publicată, în calitate de co-autor în lucrarea (Mărmureanu et al., 2020).

Perioada analizată pentru măsurătorile de aerosoli a fost aceeași ca și cea pentru gaze (Capitolul 2), iarna 2017/2018 (01 dec 2017–03 martie 2018). Datele colectate au fost: concentrațiile aerosolilor PM_{10} , $PM_{2.5}$, PM_1 determinate prin metoda optică; concentrațiile aerosolilor PM_1 nerefractivi (fracția organică și anorganică: NH_4 , NO_3 , SO_4) prin spectrometrie de masă pentru aerosoli, concentrația aerosolilor de negru de fum obținută printr-o tehnică de absorbție. De asemenea, s-au colectat pe filtre de quartz particule de $PM_{2.5}$ care au fost supuse unor analize de laborator pentru a determina concentrațiile de carbon elemental, carbon organic, carbon total, levoglucosan și alte zaharuri (arabitol, galactosan, manosan, glucoză) din fracția de $PM_{2.5}$.

Variația temporală a aerosolilor

Pentru $PM_{2.5}$ nu este stabilită o valoare zilnică prin Standardul European, dar recomandarea WHO pentru aceasta este de $25 \mu g/m^3$. Comparând cu aceste limite, în cele 92 de zile de măsurători, pentru PM_{10} s-au înregistrat 28 de depășiri, iar pentru $PM_{2.5}$, în 72 de zile au fost măsurate depășiri, reprezentând 78 % din zilele analizate. Comparând cu noile limite ale WHO stabilite în septembrie 2021 ($45 \mu g/m^3$ pentru PM_{10} și $15 \mu g/m^3$ pentru $PM_{2.5}$, mediile zilnice), concentrațiile de PM_{10} au fost depășite în 37% dintre zile, iar concentrațiile de $PM_{2.5}$ au fost depășite în toate zilele de măsurători.

Pentru perioada campaniei, concentrația carbonului total (TC) determinată de pe filtre prin metoda termică este de $9.4 \mu g/m^3$, din care s-au înregistrat concentrații mai mari pentru carbonul organic față de cel elemental. OC a reprezentat, pentru întreaga perioadă analizată, 89% din TC. Valori mai mari pentru EC au fost înregistrate în data de 16 decembrie ($5.9 \mu g/m^3$) și de 2 februarie ($2.9 \mu g/m^3$), când au fost detectate și valori mari ale OC ($17.8 \mu g/m^3$, respectiv $20.6 \mu g/m^3$).

Evaluarea surselor

Atribuirea surselor s-a făcut folosind metoda orientată receptor PMF (positive matrix factorization) implementată în software-ul SoFi, versiunea Source Finder 4.8. S-au folosit datele obținute din spectrometria de masă pentru aerosoli.

Alegerea numărului de factori s-a făcut prin rularea succesivă a modelului în mai multe variante, dar soluția cea mai bună, care a putut fi explicată fizic și a fost validată de comparația cu markerii externi, este cea cu patru soluții. Profilele spectrale determinate pentru cei patru factori cu modelul PMF este ilustrat în Figura 3.1.

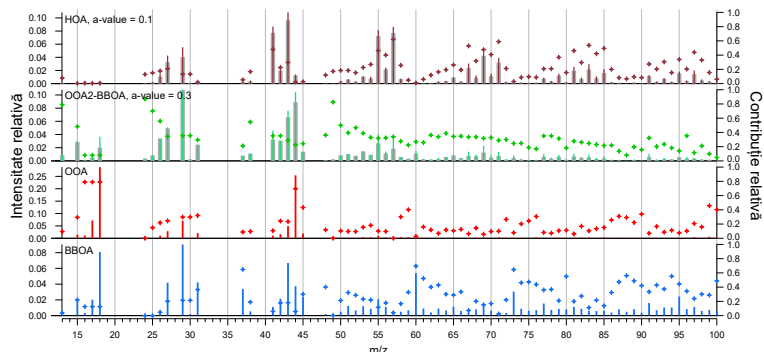


Figura 3.1: Profilele spectrale ale surselor determinate

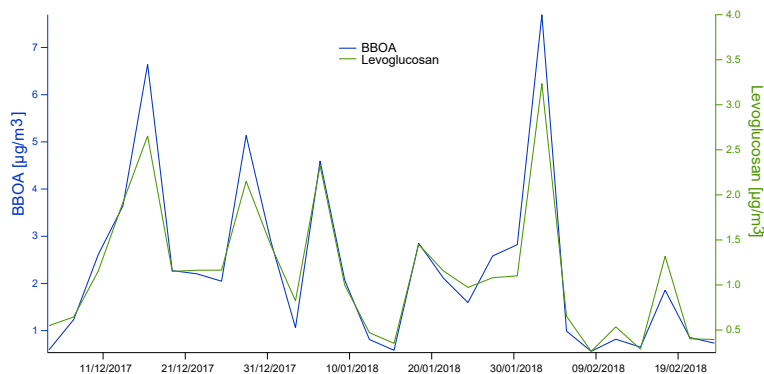


Figura 3.2: Variația temporală a concentrației de aerosoli rezultați din ardere (BBOA, linie albastră) și a concentrației levoglucosanului (linie verde)

Pentru validarea factorilor obținuți, s-au făcut comparații cu markeri externi (BB_{ff} , BB_{wb} , NO_x , levoglucosan) și s-au analizat și trendurile diurne ale acestora în comparație cu variațiile diurne ale factorilor obținuți. S-au obținut corelații acceptabile ce au ajutat la validarea factorilor determinați. Astfel R^2 între HOA- NO_x a fost 0.6; între OOA și NO_3 a fost 0.66, iar între OOA₂-BBOA și BC_{wb} a fost 0.59. Profilul pentru BBOA a fost validat prin comparația cu BC_{wb} , $R^2=0.9$ și cu valorile concentrațiilor de levoglucosan, $R^2=0.96$. Variația temporală a levoglucosanului și a BBOA (mediat la 24 de ore și reprezentată în fiecare a treia zi, conform măsurătorilor de levoglucosan) este ilustrată în Figura 3.2, unde se poate observa faptul că se respectă același trend pentru concentrațiile celor doi parametri.

Se pot observa spectrele caracteristice pentru fiecare factor. HOA este generat din hidrocarburile saturate sau nesaturate cu catene lungi și este caracterizat prin prezența peakurilor m/z 41 (C_3H_5^+), m/z 43 (C_3H_7^+), m/z 55 (C_4H_7^+), m/z 57 (C_4H_9^+) (Crippa et al., 2014; Mărmureanu et al., 2020). Factorul BBOA este confirmat prin prezența semnalului mai crescut la m/z 29 (CHO^+), 60 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2^+$) și 73 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$) provenite din fragmentarea levoglucosanului. Factorul OOA este caracterizat de o

contribuție mare a m/z 44 (CO_2^+). Factorul OOA_2 -BBOA (Crippa et al., 2013) este caracterizat din m/z specifice pentru cei doi factori din care este compus, BBOA și OOA, 44, 60, 73. Studii realizate în Grecia au determinat un factor similar, corespunzător pentru aerosol BBOA oxidat (derivat din date similare de spectrometrie de masă) detectat pe tot parcursul anului cu anumite caracteristici sezoniere (a contribuit la concentrația de Org în proporție de aproximativ 25% iarna și 2-4% în lunile mai-iunie) (Manousakas et al., 2020).

Concentrațiile medii pentru factorii surselor primare sunt: $2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pentru HOA, $2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pentru BBOA $\mu\text{g}/\text{m}^3$, iar valori mai mari s-au înregistrat pentru sursele secundare: $3.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pentru OOA_2 -BBOA și $4.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pentru OOA. Procentul majoritar din aerosolul organic a fost atribuit surselor secundare în proporție de 61% , iar restul, de 39% a fost atribuit în mod egal surselor primare. Dintre sursele secundare, aerosolul de tip OOA a fost cel mai mare, reprezentând 34.2% din aerosolul organic. Un procent majoritar (55%) a fost înregistrat pentru aerosolii secundari pentru măsurătorile de iarnă din aceeași locație pentru anul 2013 (Mărmureanu et al., 2020).

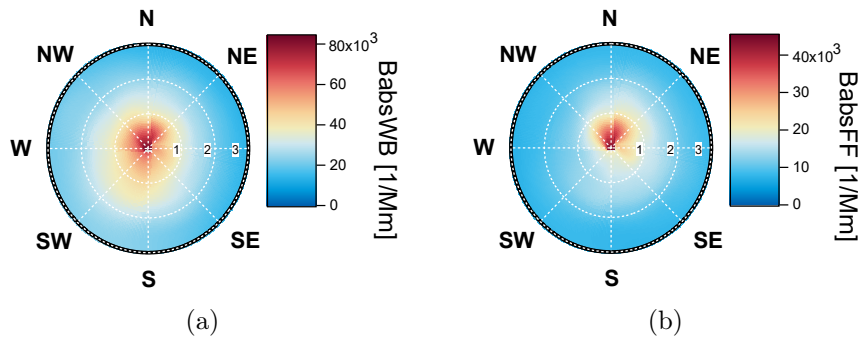


Figura 3.3: Estimarea surselor pentru BC. Codul de culoare reprezintă coeficientul de absorbție pentru aerosolii rezultați din arderile de biomasă ($BabsWB$) (a) și pentru cei rezultați din arderile de combustibili fosili ($BabsFF$) (b).

Aplicând metoda NWR, se pot estima direcțiile predominante ale surselor. Metoda a fost aplicată pentru sursele determinate prin tehnica PMF pentru spectrul de organice și pentru sursele de BC. BC poate fi separat în două surse: BC rezultat din arderile de combustibili fosili, respectiv rezultat din arderile de biomasă. Acest lucru este posibil datorită absorbției diferențiate pentru cele două surse în IR și UV, prin urmare se folosesc coeficienți Ångstrom de absorbție diferiți pentru cele două cazuri. Modelul evidențiază distribuții spațiale diferite pentru cele două surse de negru de fum. BC rezultat din arderile de combustibil fosil este ilustrat ca sursa predominantă în partea de N. Această distribuție este explicată de existența liniei de centură la N de locul de măsurare, și nu indică folosirea combustibililor fosili (precum cărbune, păcură) în zona rezidențială situată în partea de E, S și V. Contribuția sursei de negru de fum rezultat din arderile de biomasă, specifice încălzirii rezidențiale, este ilustrată în Figura 3.3. Se observă că punctul de măsurare este înconjurat de o zonă rezidențială. Distribuțiile pentru aceste două surse sunt validate de distribuțiile pentru NO_x și pentru CO, de asemenea markeri pentru trafic și, respectiv, încălzire rezidențială (Capitolul 2).

Profilele diurne

Variațiile diurne ale parametrilor investigați sunt prezentate în Figura 3.4 cu barele de eroare aferente.

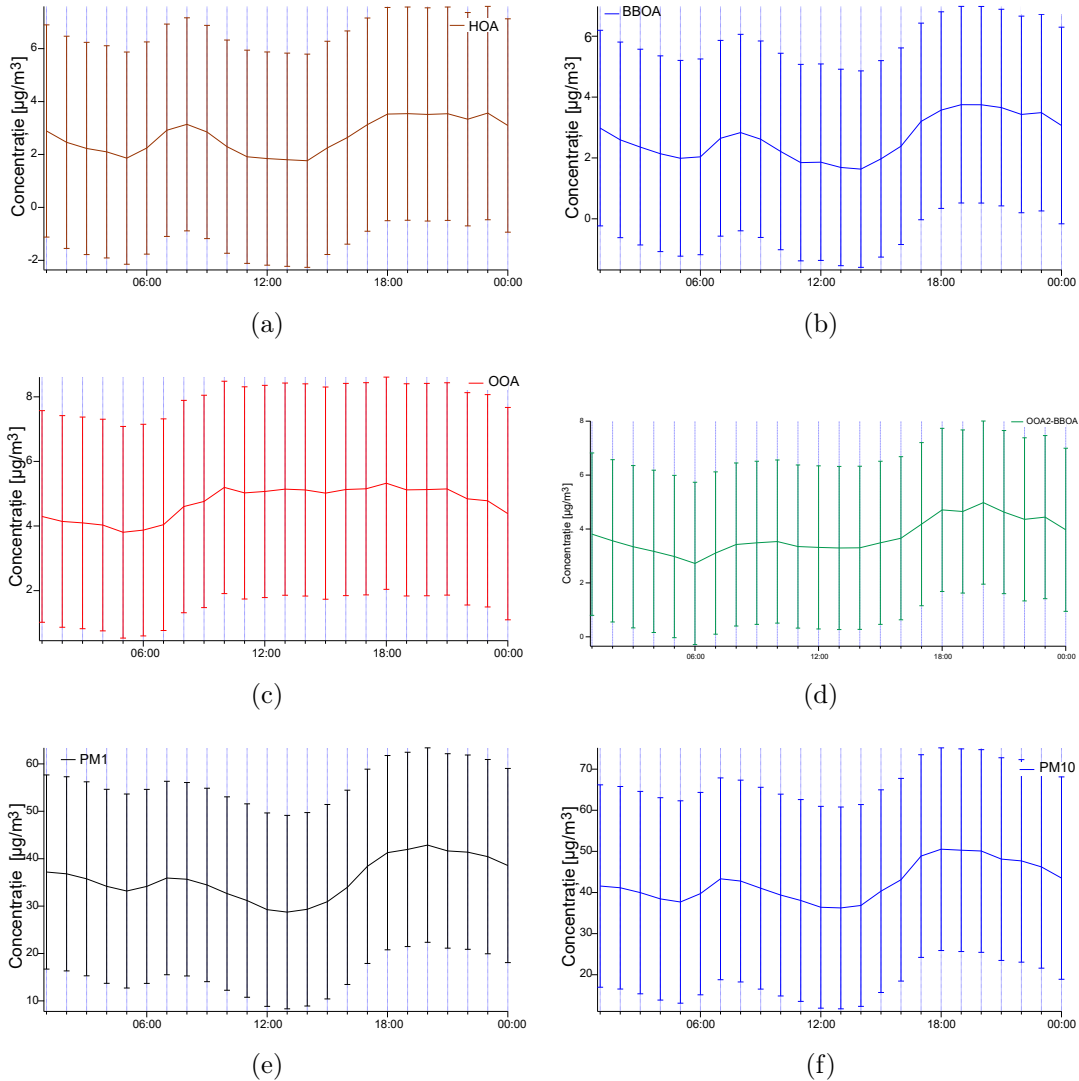


Figura 3.4: Variația diurnă și barele de eroare standard pentru parametrii investigați: (a) HOA, (b) BBOA, (c) OOA, (d) OOA₂-BBOA, (e) PM₁, (f) PM₁₀.

Profilele diurne ale factorilor primari evidențiază maxime cu concentrații mai mari dimineața, în jurul orei (locale) 08:00 și un platou de concentrații mai mari după-amiaza (începând cu ora 15:00 pentru factorul BBOA și cu ora 18:00 pentru factorul HOA). Aceste ore corespund cu orele pentru trafic, dar și cu timpul la care de obicei are loc încălzirea rezidențială.

Această variație, caracterizată de concentrații mai mari dimineața și spre seară și cu valori mai mici la amiază, poate fi influențată și de variația diurnă a PBL. Spre deosebire de factorul specific pentru trafic, HOA, factorul pentru aerosolii rezultați din încălzirea rezidențială, BBOA, are un vârf în jurul orei 12:00. Fiind o zonă rezidențială, acesta poate fi explicat de o încălzire suplimentară a locuințelor la amiază sau factorul BBOA, derivat prin metoda PMF, poate conține și contribuții

de la alte surse. Un posibil factor este cel rezultat din pregătirea alimentelor, COA. De obicei, factorul COA este caracterizat de un profil diurn cu o concentrație mai mare după-amiază, în jurul orei prânzului, iar profilul spectral al acestui factor este identificat prin prezența markerilor specifici, m/z 55 și 57. Raportul contribuțiilor de la markerii specifici 55/57 trebuie să fie mai mare decât cel calculat pentru factorul HOA. Raportul m/z 55 la m/z 57 din factorul HOA este 0.94, iar din factorul BBOA este mai mare, ceea ce indică faptul că soluția pentru BBOA nu este total separată și este un profil mixat dintre BBOA și COA. Factorul COA separat, de sine stătător, nu a putut fi extras din matricea de organice prin metoda PMF, deși în date anterioare acest lucru a fost posibil (Mărmureanu et al., 2020). Profilele diurne ale surselor secundare au o altă variație față de sursele primare, trendul acestora este mai plat, caracteristic surselor secundare (Mărmureanu et al., 2020). Factorul OOA este caracterizat de concentrații mai mici în prima parte a zilei, între orele 01:00 și 06:00, după care are loc o creștere a concentrațiilor. Factorul OOA₂-BBOA, are concentrații mai mari în a doua parte a zile, dar și după ora 18:00, atunci când se observă și concentrații mai mari pentru factorul BBOA.

Studiul a urmărit evaluarea surselor aerosolilor și a caracteristicilor acestora în sezonul rece prin utilizarea unor tehnici de măsurare și metode de analiză complexe. Datele colectate au respectat cerințele din cadrul campaniei EMEP/ACTRIS/COLOSSAL și au fost raportate în baza de date internațională (EMEP). Datele experimentale colectate folosind tehnici optice (împrăștiere, absorbție) și spectrometrie de masă au fost integrate în studiile de specialitate privind sursele și compoziția aerosolilor în Europa de Est. Ele au fost analizate folosind metoda regresiei multiliniare, implementată în programul de calcul SoFi, pentru identificarea surselor generatoare. De asemenea, s-a stabilit compoziția și tipul de aerosoli din PM_{2.5} ca fiind în proporție majoritară ($\approx 90\%$) carbon organic, iar în procente mai mici carbon elemental și aerosol organic primar biogenic. Studii ulterioare ale acestor raportări semnaleză faptul că, din cele 25 de locuri de măsurători, concentrațiile de carbon elemental din Măgurele au fost cele mai mari, iar cele de negru de fum sunt pe locul al doilea, cele mai mari după Polonia (Platt, 2019).

Caracterizarea aerosolilor transportați pe distanțe lungi, prin teledetecție și măsurători directe

În acest capitol este prezentat un eveniment special de intruziune de praf saharian. Noutatea studiului este dată de particularitatea evenimentului ce a avut loc în perioada 22–23 martie 2018, și anume, faptul că praful a fost depus împreună cu zăpada. Deoarece depunerea prafului s-a întâmplat în condiții de iarnă, zăpada depusă a avut o culoare portocalie. Acest lucru a dus la o îngrijorare cu privire la sursa contaminării zăpezii. În acest context, importanța investigațiilor a fost dată de determinarea sursei contaminării zăpezii și în particular de determinarea sursei și a tipului de aerosol. Rezultatele prezentate în acest capitol au fost publicate în calitate de co-autor în revista *Remote Sensing* (Mărmureanu et al., 2019).

Pentru a analiza acest eveniment s-au folosit în sinergie: date satelitare, date de prognoză pentru adâncimea optică a aerosolului de tip praf (DOD), observații meteorologice, analize insitu de la sol, dar și analize (chimice și imagistice) pentru proba de zăpadă cu praf.

Context sinoptic

Pe 21 martie 2018, la 12:00 UTC, a fost declanșat un ciclon în zona Libiei. În timpul proceselor ciclogenetice incipiente, o cantitate semnificativă de particule de praf a fost ridicată de la sol, așa cum este evidențiat în produsul satelitar. Mai departe, transportul prafului a fost îndreptat către estul Mediteranei și a Balcanilor: Grecia, Bulgaria, sudul României, Turcia, Marea Neagră și sudul Rusiei. Deși vizibil în imagini satelitare în primele 24 de ore, praful a fost acoperit de nori în timpul tranziției sale asupra Balcanilor și Mării Negre.

În conformitate cu observațiile satelitare, analiza CAMS (Figura 4.2) evidențiază advecția prafului între 21:00 UTC pe 22 martie și 03:00 UTC pe 23 martie peste București (adică, adâncimea optică a aerosolului de tip praf între 0.1 și 0.2) cu o advecție maximă de praf peste sud-estul României (adică, adâncimea optică a aerosolului de praf între 1.0 și 1.5).

Condițiile înaintea intruziunii de praf saharian

În perioada 21- 22 martie, măsurătorile de la sol pentru PM indică valori în scădere din cauza condițiilor de ninsoare. După începerea ninsorii concentrația de PM_{10} a ajuns la $26.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$, iar în timpul intruziunii de praf a continuat să scadă, ajungând

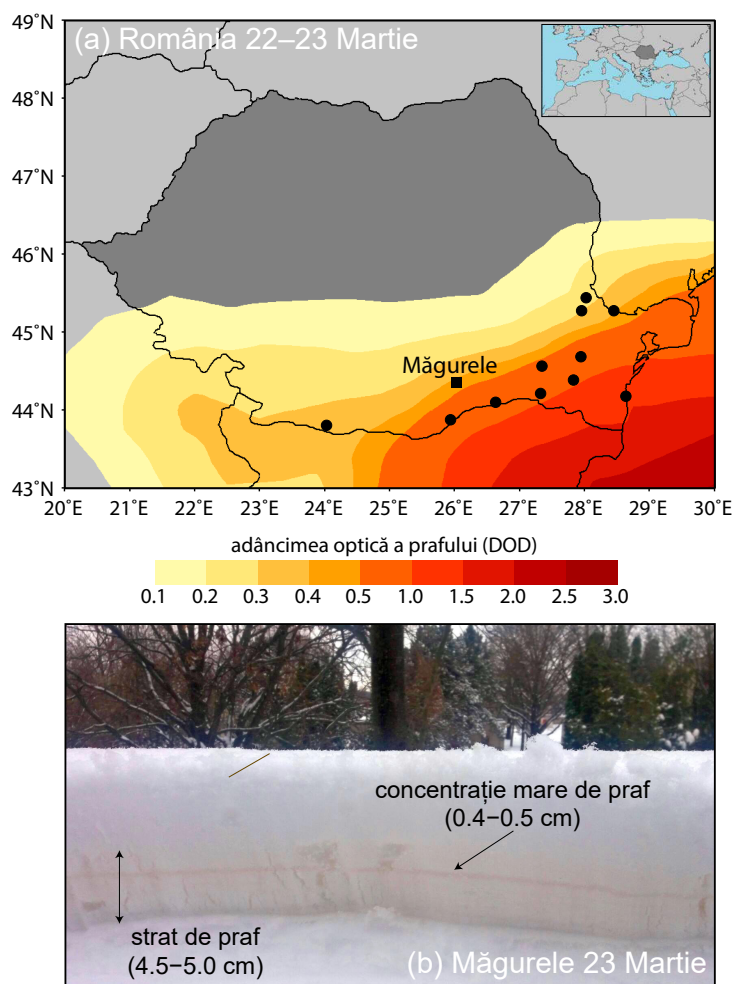


Figura 4.1: (a) Adâncimea optică a aerosolilor de praful peste România, derivată din datele Serviciului de Monitorizare a Atmosferei Copernicus (CAMS), acumulate între 22 martie 21:00 UTC – 23 martie 06:00 UTC, colorat în funcție de scară. Cercurile negre reprezintă locurile de unde a existat o confirmare vizuală a prafului prezent la sol. Pătratul negru reprezintă locația Observatorului 3D Atmosferic Român (RADO, Măgurele, România); (b) O secțiune a stratului de zăpadă la RADO care arată stratul de praful încorporat (grosimea stratului de praful încorporat este indicată împreună cu grosimea stratului de concentrație ridicată de praful). (Mărmureanu et al., 2019).

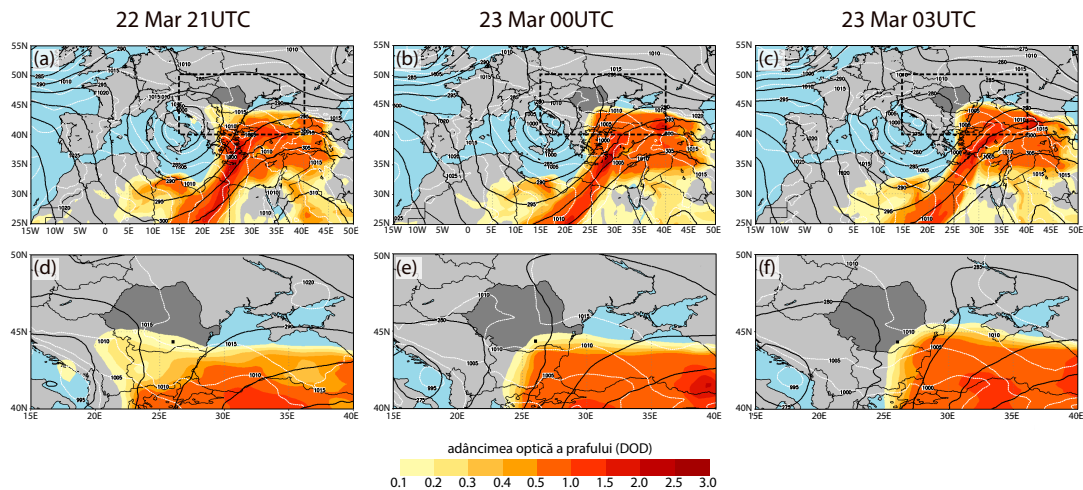


Figura 4.2: Analiza sinoptică bazată pe datele ECMWF pentru (a) 22 martie 21:00 UTC; (b) 23 martie 00:00 UTC; și (c) 23 martie 03:00 UTC care prezintă presiunea de suprafață (contururi albe, la fiecare 5 hPa), geopotentialul de 500 hPa (contururi negre) și adâncimea optică a aerosolului de tip praf rezultată din CAMS (colorat în funcție de scala din partea stângă jos). Analiza scării regionale este prezentată în (d - f) pentru zona indicată printr-un dreptunghi punctat în (a - c). (Mărmureanu et al., 2019).

la $18.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Figura 4.3).

Praful saharian în zăpadă

Deoarece zăpada a început cu câteva ore (adică 14:00 UTC pe 22 martie) înainte ca stratul de praf să apară deasupra României (adică 21:00 UTC pe 22 martie), a fost observată o stratificare clară a zăpezii cu straturi de praf. Cel mai mare strat de concentrație de praf a fost de 0.5 cm (Figura 4.1b).

Depunerea straturilor de praf a fost favorizată de intensitatea ninsorilor. Zăpada a crescut de la condiții ușor continue începând cu 18:00 UTC 22 martie 2018 la ninsori moderate continue la 00:00 UTC, 23 martie 2018, urmată de ninsoare ușoară continuă la 01:00 UTC, ce poate explica depunerea de praf într-un strat concentrat.

Eșantionul colectat de zăpadă a fost utilizat pentru a determina compoziția chimică și morfologia particulelor din straturile de zăpadă contaminate cu praf saharian. În general, praful saharian este dominat de silicați (minerale de argilă, cuarț) și, în funcție de originea sa, de carbonați (de exemplu, carbonat de calciu). Studiile anterioare (Telloli et al., 2018) au utilizat o serie de markeri (de exemplu, raportul elementar, diatomee) pentru identificarea sursei de praf. Compoziția chimică a eșantionului, determinată prin metoda spectrometrică ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry), a fost: Al $17.7 (\pm 6\%)$, Fe $15.9 (\pm 6\%)$, Ca $13.5 (\pm 5\%)$, K $4.1 (\pm 5\%)$, Mg $7.4 (\pm 5\%)$ și Na $2.3 (\pm 8\%)$ mg/l. Rapoartele elementale au fost utilizate, conform Scheuven et al. (2013), pentru a caracteriza originea particulelor. Pentru eșantionul analizat, raportul $(\text{Ca} + \text{Mg})/\text{Fe}$ a fost de 1.39 care indică o sursă situată în Algeria, Libia sau Egipt. Valori mai mici (adică

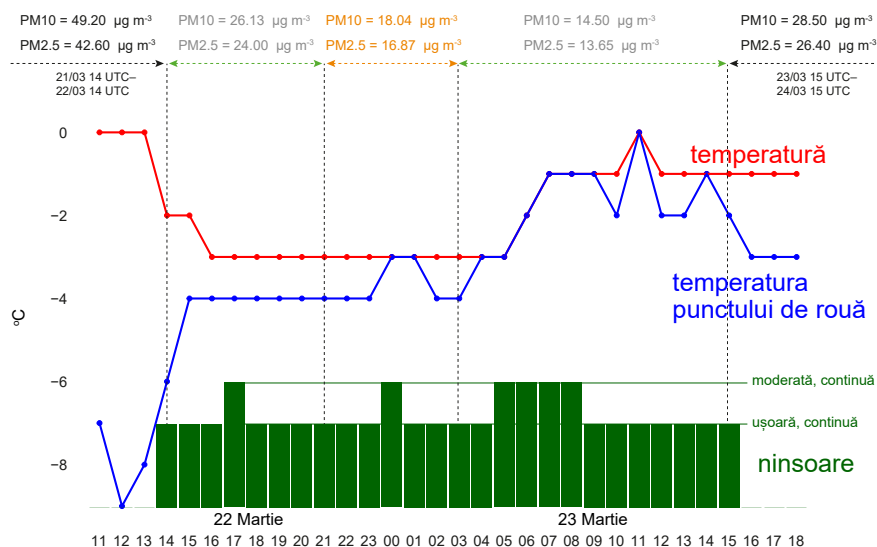


Figura 4.3: Variațiile de temperatură (linia roșie) și temperatura punctului de rouă (linia albastră) între 22–23 martie, conform înregistrării de la stația meteo Filaret (București). Concentrația PM_{10} și $PM_{2.5}$ este indicată în partea de sus pentru perioada anterioară începerii ninsorii (negru, 21 martie 14:00 UTC - 22 martie 14:00 UTC), în timpul ninsorii, dar înainte de intruziunea de praf (gri, 22 martie 14:00 UTC - 21:00 UTC), în timpul ninsorii și a episodului de intruziune de praf (portocaliu, 22 martie 21:00 UTC - 23 martie 03:00 UTC), în timpul evenimentului de ninsoare, dar după intruziunea prafului peste București (gri, 23 martie 03:00 UTC - 15:00 UTC) și după încetarea ninsorii (negru, 23 martie 15:00 UTC - 24 martie 15:00 UTC). (Mărmureanu et al., 2019).

raportul de 1.2) au fost raportate pentru centura subsahariană (Scheuvens et al., 2013) Lafon et al. (2006) a folosit ca indicator Ca pentru sursa prafului, cu cantități mari de Ca ce indică o origine nord-africană.

Analiza SEM/EDX a indicat, de asemenea, că particulele de praf colectate din zăpada topită este dominată de morfologii cristaline (de exemplu, romboedrice și scalenoedrice) (Figura 4.4), particule de Fe unghiulare și sferice (de exemplu, hematite - Fe_2O_3 , goethite - $FeO-OH$), simple sau în combinație cu minerale de argilă. Particule de Ti au fost găsite în combinație cu alte elemente (adică TiO_2) ca parte a unor structuri conglomerate (Figura 4.5).

Din proba de zăpadă au fost determinate și proprietățile optice ale aerosolilor. Exponentul Ångström de împrăștiere (SAE), derivat din măsurări directe, la lungimile de undă de 450/700 nm, ale particulelor de praf re-suspendate este $0.93 (\pm 0.03)$ - caracteristic pentru praful transportat (Hallar et al., 2015).

Valori ale SAE de 0.5 sunt specifice pentru praful din apropierea surselor (Müller et al., 2010) și valorile în jur de 1.3 pentru site-urile urbane (Ealo et al., 2016). Pentru eșantionul pe care l-am analizat, a fost foarte probabil o contaminare a prafului cu aerosoli marini și antropici în timpul transportului peste Marea Mediterană și sudul Europei, care a influențat proprietățile optice. Valorile SAE înregistrate în România sunt similare cu cele raportate pentru Peninsula Iberică (Ealo et al., 2016). Studii anterioare au arătat că în timpul episoadelor de intruziune a prafului SAE scade, în timp ce exponentul Ångström de absorbție (AAE) crește (Ealo et al., 2016). Acest

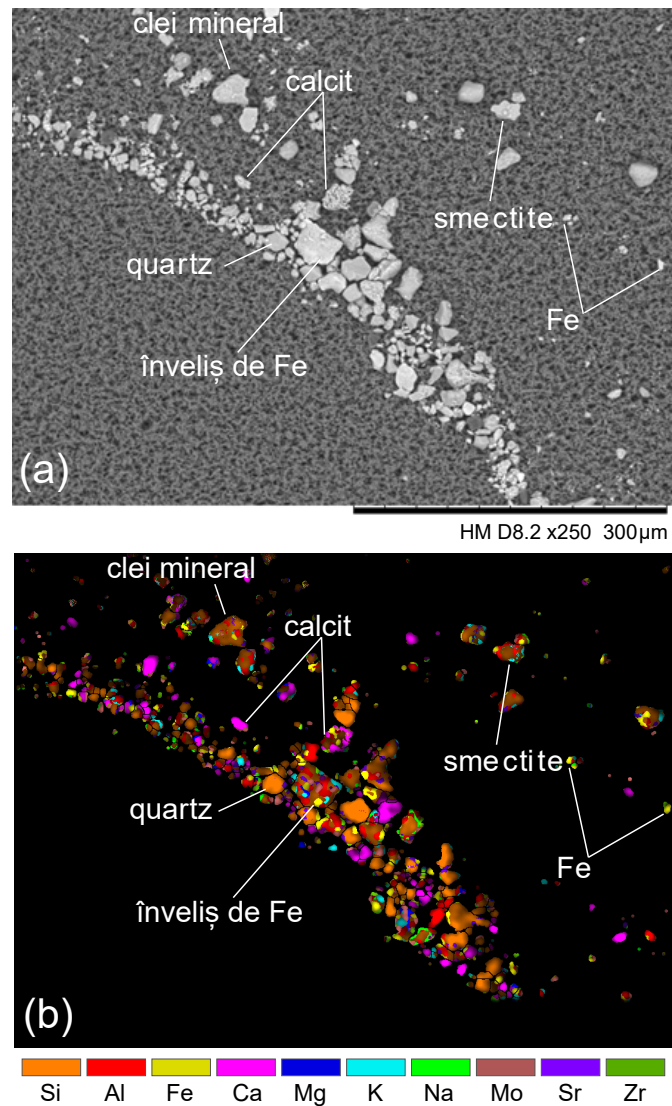


Figura 4.4: Praful saharian depus pe filtrul de carbon vizualizat utilizând (a) microscopul electronic cu scanare; și (b) Spectroscopie cu raze X cu dispersie energetică. În (b) imaginea a fost obținută utilizând toate hărțile valorilor elementare ale pixelilor. Pe baza compoziției elementare s-a evidențiat prezența particulelor bogate în calcit, cuarț și Fe. (Mărmureanu et al., 2019).

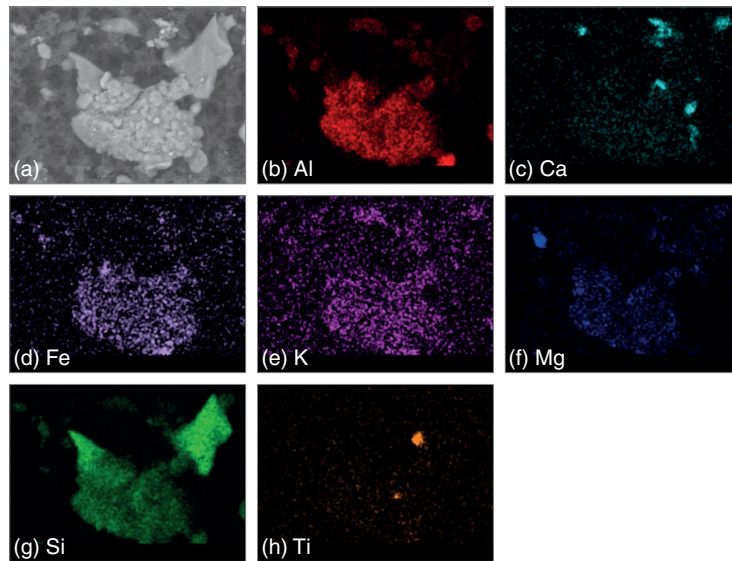


Figura 4.5: Imagini SEM / EDX ale conglomeratului. (a) Imagine SEM, (b - h) compoziție elementală derivată din EDX pentru Al, Ca, Fe, K, Mg, Si, Ti. (Mărmureanu et al., 2019).

lucru a fost observat și în pentru praful analizat în acest caz, deoarece AAE a fost de 1.95 pentru 450/700 nm.

Albedo-ul de împrăștiere unic (SSA) a fost calculat pentru fiecare lungime de undă a nefelometrului. Valorile SSA au variat de la 0.84 la 450 nm până la 0.89 la 700 nm. Valorile SSA anterior raportate (Moosmüller et al., 2012) au fost anti-corelate cu conținutul de Fe, valori mici pentru SSA (adică 0.86 la 405 nm) sunt caracteristice pentru praful cu un conținut ridicat de Fe (adică 30%). În eșantionul nostru, SSA a fost 0.84–0.89 corespunzător conținutul de Fe de 15.9 mg/l.

În modelele de transferuri radiative este folosit parametrul de asimetrie (g), prin urmare, este important în evenimentele de intruziune a prafului saharian. Pentru proba analizată în acest studiu, g măsurat la 550 nm (Andrews et al., 2006) a avut o valoare de 0.604, care este de asemenea similară cu valorile raportate anterior pentru site-urile din Peninsula Iberică (Ealo et al., 2016). Alte măsurători in situ pentru evenimente de praf sahariene au arătat că g poate lua valori între 0.5 și 0.75 (Ogren et al., 2006). Valori de la 0.81 ± 0.008 la 0.92 ± 0.004 pentru SSA și între 0.61-0.069 pentru g , au fost raportate în Italia în timpul unui eveniment de praf saharian din Africa de Nord (Donateo et al., 2018).

În acest capitol a fost prezentat un studiu asupra caracteristicilor aerosolilor transportați pe distanțe lungi. Analiza a fost prilejuită de evenimentul de intruziune a prafului saharian, care a avut un impact mare asupra sudului Europei. Detectarea tipului de aerosol a fost făcută, în acest studiu, prin prelevarea de probe de la nivelul solului. Eșantioanele de zăpadă cu praf au fost analizate prin tehnici experimentale complementare: optice, imagistică SEM-EDX, spectrometrie de emisie optică și de tip ICP-OES.

Măsurarea aerosolilor secundari folosind camera de oxidare

Aerosolul organic secundar, SOA, este componenta majoritară (50–85%) a aerosolului organic (Jimenez et al., 2009). Acesta a fost determinat a fi majoritar și la locul de măsurare analizat, Măgurele (Capitolul 3). Deoarece formarea lui nu este pe deplin înțeleasă, am efectuat studii privind generarea SOA în condiții ambientale folosind o cameră de oxidare. Reactorul folosit este Potential Aerosol Mass flow reactor (PAM) ce constă dintr-un cilindru cu un volum total de 13.3 l. Acesta are în componența sa patru lămpi de mercur care ajută la formarea unui mediu oxidant (radicali OH) pentru generarea de SOA. Pentru evaluarea proprietăților aerosolilor formați, camera se conectează cu instrumentele pentru determinarea concentrației masice (ACSM-spectrometrie de masă pentru aerosoli) și numerice (SMPS- ansamblu pentru detectarea particulelor submicronice), analizoare pentru gaze (O_3 , SO_2). Schița aranjamentului experimental proiectat pentru studiul de generare și analiză a aerosolului secundar este ilustrată în Figura 5.1.

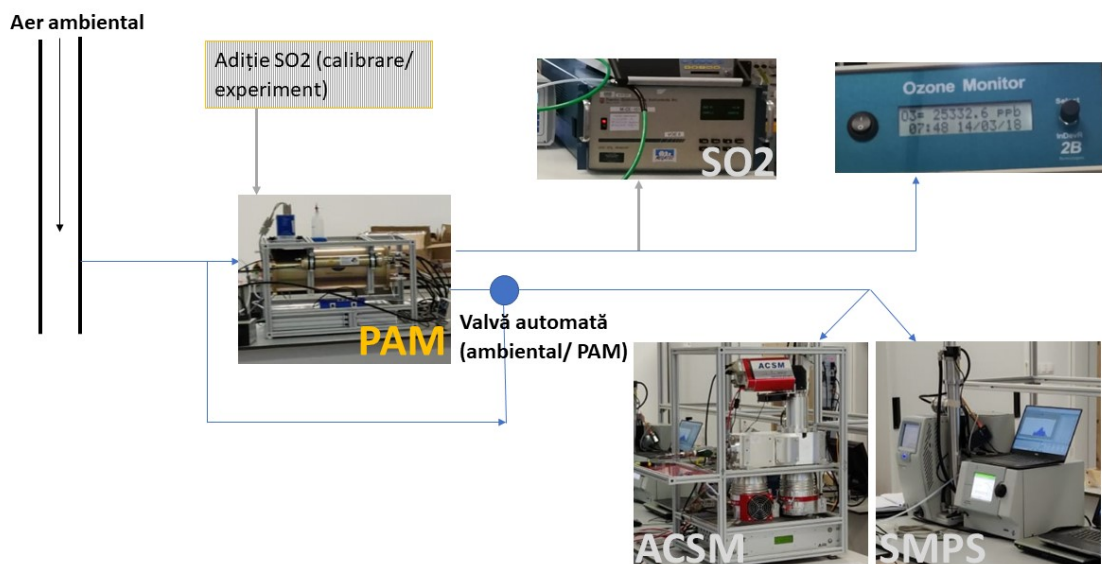


Figura 5.1: *Schema aranjamentului experimental*

În acest capitol a fost de interes evaluarea formării aerosolului secundar din aerosolul ambiental. Analiza celor două tipuri de aerosol s-a făcut utilizându-se o valvă

automată care permite instrumentelor de analiză să colecteze aer din ambient sau din camera de reacție. Aerosolii mășurați din ambient au fost considerați a fi primari, iar concentrațiile (numerice și masice) pentru cei secundari au fost măsurate ca diferențe față de aerosolii primari. Pentru studiul SOA în camera de reacție, au fost utilizate mai multe moduri de măsurare. Acestea au presupus modificarea tensiunii pe lămpi în mai mulți pași, pentru a crea un mediu mai mult sau mai puțin oxidant. Puterea de oxidare din cameră poate fi determinată prin calibrare. Folosind concentrații cunoscute de SO_2 pentru diferite secvențe de măsurare am determinat concentrația de OH și timpul de oxidare. Pentru cazul în care aerosolul primar analizat a avut concentrații mici, s-a folosit dioxidul de sulf pentru a iniția procesul de generare și formare a aerosolului secundar.

5.1 Evaluarea aerosolului secundar în camera de oxidare cu adăția de SO_2

Un prim studiu de caz a cuprins evaluarea aerosolului secundar prin adăția dioxidului de sulf în camera de oxidare. Gazul a fost introdus cu o concentrație și un debit constant. În Figurile 5.2–5.3 sunt prezentate distribuțiile dimensionale ale particulelor primare, respectiv secundare. Se observă diferențele dintre cele două tipuri de aerosoli: cei primari au dimensiuni între 30 și 200 nm, pe când aerosolul secundar se formează până la dimensiunea de 90 nm.

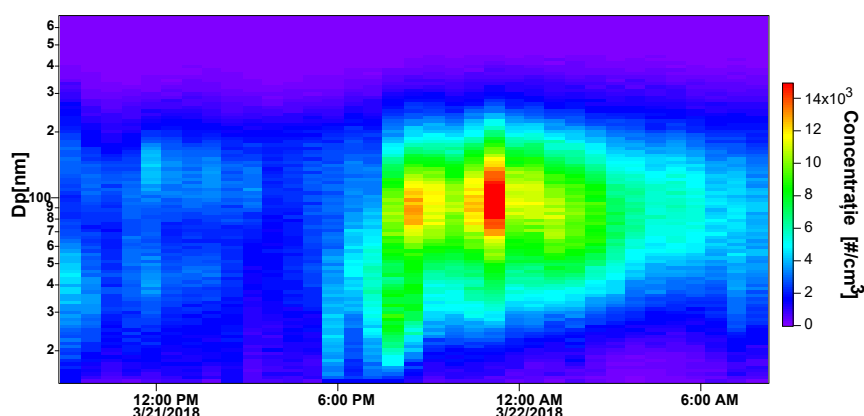


Figura 5.2: Variația temporală a distribuției dimensionale a particulelor primare pentru experimentul cu adăția de SO_2 . Codul de culoare reprezintă concentrația numerică a particulelor. Sunt prezentate doar măsurătorile ambientale.

Concentrațiile particulelor secundare ajung până la valori de 14000 \#/cm^3 . Aerosolul primar nu este constant în timp, observându-se o intruziune în a doua parte a zilei, începând cu ora 18:00 (Figura 5.2). În Figura 5.3 se observă că valoarea concentrației numerice a particulelor nu este puternic dependentă de tensiunea aplicată. Valorile numărului de particule nu variază mult pentru un ciclu al tensiunilor.

Concentrațiile masice ale aerosolului secundar sunt prezentate în Figura 5.4. Pentru aerosolul primar ambiental de tip organic și nitrat se observă o creștere a concentrației în a doua parte a zilei, ce este în concordanță cu concentrația numerică

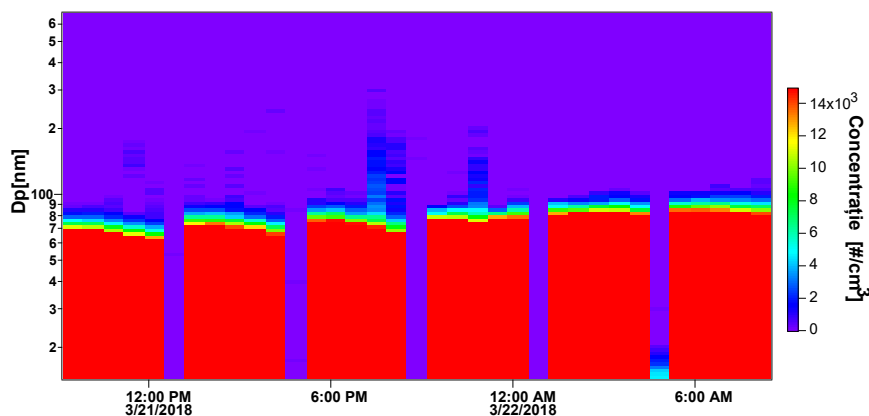


Figura 5.3: Variația temporală a distribuției dimensionale a particulelor secundare pentru experimentul cu adădire de SO_2 . Codul de culoare reprezintă concentrația numerică a particulelor. Sunt prezentate doar măsurătorile corespunzătoare particulelor secundare.

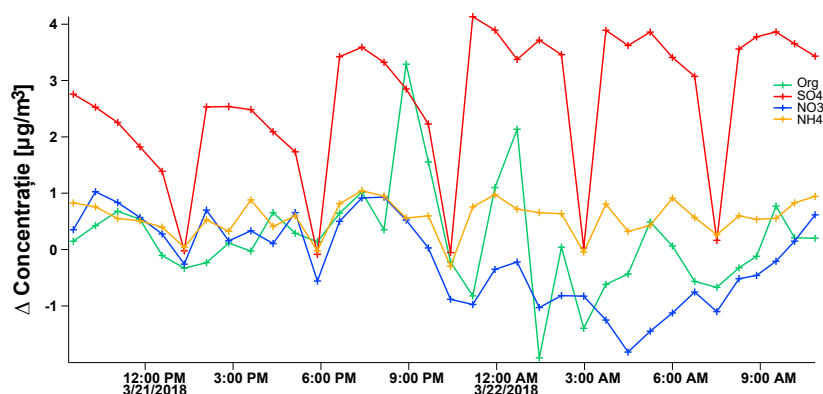


Figura 5.4: Variația temporală a concentrației masice a particulelor secundare: aerosoli organici (linie verde), nitrat (albastru), sulfat (roșu); amoniu (portocaliu) pentru experimentul cu adădire de SO_2 . Sunt prezentate doar măsurătorile particulelor secundare.

a aerosolului primar (Figura 5.2). Concentrația aerosolului secundar nu prezintă valori mari, maximumul atins fiind de $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pentru aerosolul de tip sulfat.

În Figura 5.4 se observă comportamentul ciclic al sulfatului în funcție de cele șase tensiuni aplicate lămpilor 3, 2.8, 2.3, 2, 1.8 și 0 V. Aerosolul secundar organic, nitrat și amoniul nu au o structură ciclică, iar valorile acestora scad în timpul experimentului, lucru ce indică volatilizarea în aceste condițiile experimentale.

5.2 Evaluarea aerosolului secundar în regim de măsurători ambientale, fără adădirea de SO_2

Măsurători SOA în zona Măgurele - iarna

Măsurătorile au fost făcute la Măgurele, în perioada decembrie 2020 – ianuarie 2021. Acest sezon a fost ales deoarece în anotimpul rece concentrațiile sunt mai mari și există mai multe surse primare (Mărmureanu et al., 2020).

Pentru investigarea formării aerosolilor în camera de reacție s-au folosit monitorul de ozon, SMPS și ACSM. Pentru a compara cu măsurătorile ambientale s-au folosit datele obținute când tensiunea lămpilor a fost de 0 V, iar pentru a crea un mediu oxidant tensiunea aplicată lămpilor a variat între 1.5, 2 și 3 V.

Evoluția temporală a distribuției dimensionale a aerosolilor pe tot parcursul experimentului evidențiază prezența aerosolilor de până în 100 nm și concentrații mai mari pentru aerosoli de până în 60 de nm, corespunzătoare ciclurilor de variație a tensiunilor lămpilor. În concentrația numerică se pot observa doar două trepte de formare a particulelor ce corespund tensiunilor de 2 și 3 V. Pentru tensiunea de 1.5 V nu se observă o creștere semnificativă a particulelor cu diametrul mai mic de 60 nm (așa cum rezultă pentru celelalte 2 tensiuni), iar concentrațiile numerice ale particulelor corespunzătoare la această tensiune sunt similare cu concentrațiile obținute atunci când tensiunea lămpilor este 0 V.

Pentru acest studiu de caz se propune o altă abordare în analiza rezultatelor, diferită de cea dată de evoluția temporală a concentrației numerice a aerosolilor primar și secundari. De exemplu, în Figura 5.5 sunt prezente evoluțiile temporale a aerosolilor secundari obținuți pentru tensiunea de 2 V (definiți ca diferența între măsurătorile corespunzătoare tensiunilor de 2 V și tensiunea de 0 V).

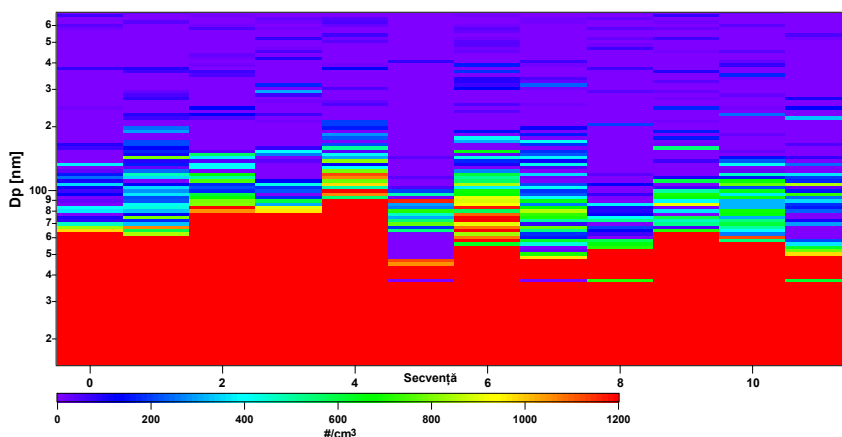


Figura 5.5: *Variația temporală a distribuției dimensionale a particulelor secundare obținute la o tensiune a lămpilor de 2 V, pentru experimentul în regim ambiental, în sezonul rece. Codul de culoare reprezintă concentrația numerică a particulelor. În acest grafic sunt prezentate doar măsurătorile corespunzătoare particulelor secundare, fiind definite ca diferența între particulele măsurate în camera de reacție și cele ambientale.*

Pentru tensiunea de 1.5 V, se observă concentrații în jur de 800 #/cm^3 pentru dimensiuni între 20 și 200 nm, dar nu pentru toate secvențele de măsurare. Putem concluziona că pentru această tensiune nu se formează condițiile ideale pentru generarea aerosolilor secundari, dar se observă anumite creșteri ale concentrațiilor. Pentru măsurătorile efectuate atunci când tensiunea lămpilor este setată la 2 V, se observă concentrații mari (peste 1200 #/cm^3) pentru aerosolii cu dimensiuni de până în 70 nm, dar și particule până în 200 nm (Figura 5.5). Pentru tensiunea de 3 V, se constată că dimensiunea particulelor formate este mai mică (în medie circa 40 nm) comparativ cu măsurătorile corespunzătoare tensiunii de 2V. Pentru aerosolii ambientali, cea mai mare concentrație este cea a aerosolului organic, urmat de sulfat. Concentrația medie a măsurătorilor ambientale a fost de $4.74 \text{ } \mu\text{g/m}^3$, din

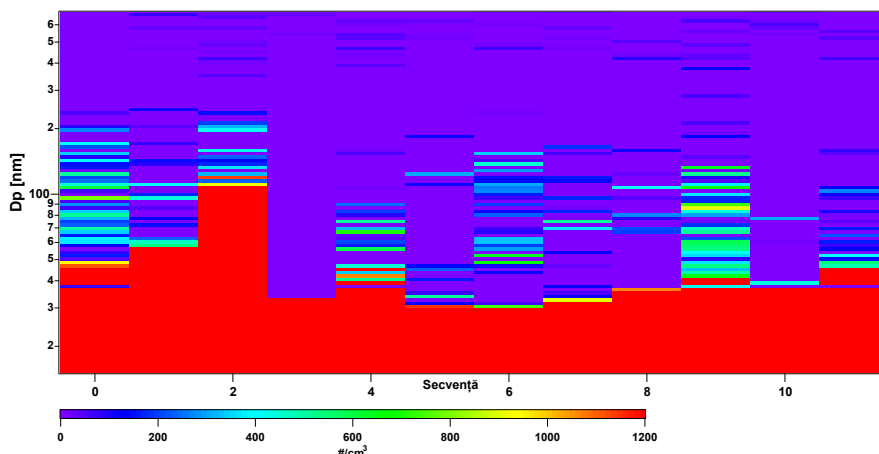


Figura 5.6: Variația temporală a distribuției dimensionale a particulelor secundare obținute la o tensiune a lămpilor de 3 V, pentru experimentul în regim ambiant, în sezonul rece. Codul de culoare reprezintă concentrația numerică a particulelor. În acest grafic sunt prezentate doar măsurătorile corespunzătoare particulelor secundare, fiind definite ca diferența între particulele măsurate în camera de reacție și cele ambientale.

care 48% a fost reprezentat de Org și 23.7% SO_4 . NO_3 și NH_4 au avut procente asemănătoare, 15.7%, respectiv 11.6%. Clorurile au reprezentat fracția minoritară, cu doar 1%. Concentrațiile cele mai mari au fost înregistrate pentru Org, $14.88 \mu\text{g}/\text{m}^3$ în data de 15.01.2021, ora 07:51 UTC, respectiv $14.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$, la începutul experimentului, pe data de 14.01.2021, ora 15:31 UTC. Concentrațiile detectate în cadrul experimentului sunt mai mici decât cele înregistrate în mod uzual în timpul sezonului rece (Capitolul 3).

Variația compuşilor organici rezultați din camera de oxidare în funcție de tensiunea aplicată lămpilor este prezentată în Figura 5.7.

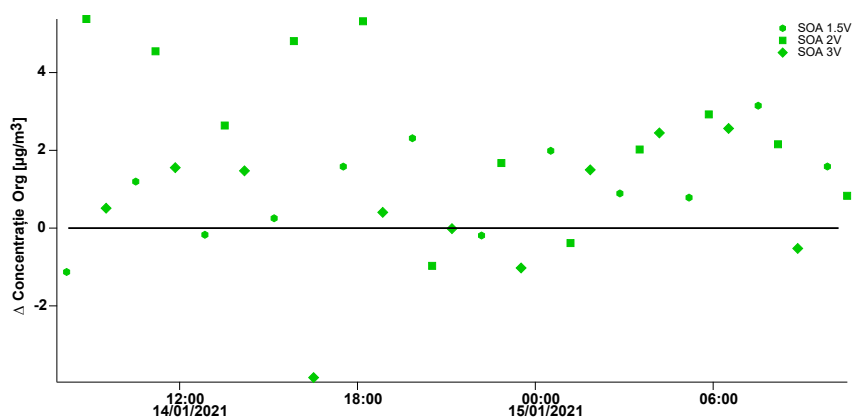


Figura 5.7: Variația temporală a concentrației masice a aerosolului organic secundar pentru experimentul în regim ambiant, în sezonul rece. Punctul hexagonal indică măsurătorile la 1.5 V, pătratul la 2 V, iar rombula la 3 V.

Se observă puncte preponderent cu o concentrație mai mare de $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ceea ce indică o creștere a concentrațiilor în camera de oxidare, comparativ cu măsurătorile ambientale. Doar o pătrime din puncte au valori mai mici de $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Cea mai mare

concentrație ($5.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) s-a obținut pentru două puncte, atunci când tensiunea lămpilor a fost de 2V. Concentrația pentru punctele corespunzătoare măsurătorilor la 3 V sunt în general (10 puncte din 12) mai mici decât în cazul măsurat pentru 2 V. Scăderea concentrației la o tensiune mai mare indică o posibilă fragmentare a particulelor generate în camera de oxidare. Fragmentarea aerosolilor nu poate fi exclusă pentru tensiunea de 2V, neexistând o metodă pentru a face diferența între fragmentare și formarea particulelor, dar cel mai probabil, în această etapă, dacă există, este însoțită și de formarea și/sau creșterea particulelor. De asemenea, nu poate fi exclusă evaporarea particulelor la valorile folosite pentru tensiunile lămpilor. Generarea aerosolului secundar de tip sulfat este prezentată în Figura 5.8. Pentru acest caz, concentrațiile sunt mai mici și mai puține puncte sunt pozitive (39% dintre puncte sunt negative). Concentrațiile cele mai mari sunt de aproximativ $2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, înregistrate pentru 2 puncte măsurate în regim de 2 V și un punct măsurat în regim de 3 V. Și în acest caz se observă concentrații mai mari pentru măsurătorile efectuate la 2 V.

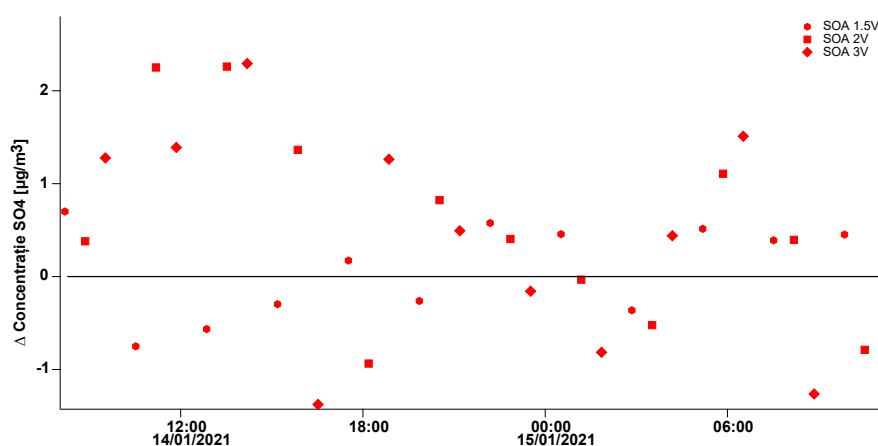


Figura 5.8: Variația temporală a concentrației masice a aerosolului sulfat secundar pentru experimentul în regim ambiant, în sezonul rece. Punctul hexagonal indică măsurătorile la 1.5 V, pătratul la 2 V, iar rombula la 3 V.

Pentru aerosolii de tip amoniu și nitrat generați în camera de oxidare nu se observă creșteri semnificative, concentrațiile obținute sunt mai mici de $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Explicația poate fi dată de faptul că aceste două specii nu sunt foarte stabile, iar în condițiile obținute în camera de oxidare, ele se pot volatiliza.

Alte studii din literatura științifică au investigat creșterea concentrației masice sau numerice a aerosolilor în timpul măsurătorilor ambientale cuplate cu camera de oxidare PAM. Măsurătorile din Suedia au fost primele experimente în regim ambiant de oxidare a aerosolilor în Europa, iar campania de măsurători a durat 2 luni (Ahlgberg et al., 2019). S-a observat o pierdere netă a concentrației particulelor de 10%, corelată cu temperatura din camera de oxidare și expunerea la radicalul OH. Pierderea particulelor a fost atribuită, ca și în cazul experimentului prezentat în acest capitol, reacțiilor de fragmentare și evaporării cauzate de diferența de temperatură dintre camera de oxidare și ambiant.

Analize de corelații multifractale

Metodele clasice de analiză a corelațiilor sunt valabile pentru serii de date staționare, adică a căror proprietăți statistice nu se schimbă în timp și eșantioanele cu același număr de puncte au aceeași distribuție statistică. Pentru serii de date nestaționare, reprezentative pentru sistemul atmosferic, caracteristica intrinsecă este nestaționaritatea, de aceea este necesară folosirea unor analize de tip neliniar. Unele din aceste metode au la bază conceptul de fractal. Primii algoritmi folosiți au modelat seriile de date ca fiind monofractale - descrise de un singur exponent de scalare, pentru seriile omogene și self-similare, cu aceleași proprietăți la diferite scări de analiză, după care s-au dezvoltat modele multifractale, aplicabile pentru sisteme complexe și eterogene, descrise de mai multi exponenți caracteristici.

În acest capitol sunt cuprinse rezultate ale analizelor de corelație încrucișată multifractală pe baza formalismelor bazate pe exponenți Hurst generalizați în reprezentarea curbelor sau suprafețelor, pentru date atmosferice de tip gaze sau aerosoli și între ele și unii parametri meteorologici. Rezultatele prezentate au la bază lucrările publicate în Romanian Journal of Physics **Marin, C.** et al. (2018), în Scientific Physica A: Statistical Mechanics and its Applications Stan et al. (2020) și în Bulletin Series A: Applied Mathematics and Physics **Marin, C.A.** et al. (2021).

6.1 Corelații încrucișate între concentrațiile aerosolilor și date meteorologice

Datele folosite în acest studiu au fost colectate într-o campanie de măsurători desfășurată la Măgurele, pe perioada iulie – august 2016. Datele meteorologice au fost măsurate simultan cu datele de aerosoli, cu o rezoluție de 15 minute. Pentru aerosoli s-au folosit datele de concentrație numerică ($\#/cm^3$) și rază medie, măsurate cu un analizor de particule: APS (Pfeifer et al., 2016). Parametrii meteorologici aleși au fost: temperatură aer (Temp), viteza vântului (WS), radiația solară (SolRa), umiditatea relativă (HUM) și presiunea (Pres).

Figura 6.1 ilustrează spectrul de singularitate $f(\alpha)$ corespunzător. Forma și distribuția curbelor dau informații despre caracteristicile datelor de aerosoli și structurile asociate acestora. Curba pentru concentrația de aerosoli are cea mai mare extindere în domeniul fluctuațiilor și al singularității, mai mare decât cea pentru raza medie. Ramura stângă a spectrului multifractal $f(\alpha)$ corespunde valorilor pozitive ale lui q și descrie zona fluctuațiilor mari în concentrație sau rază. Ea este vizibil mai mică decât ramura din dreapta ce corespunde valorilor negative ale lui q . Acest lucru presupune că intervalul dimensiunilor fractale pentru fluctuații mari este mai mic decât cel corespunzător fluctuațiilor mici, lucru explicabil prin apariția

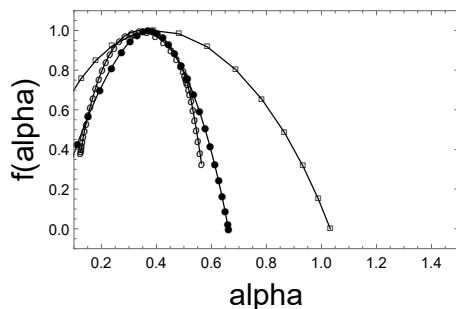


Figura 6.1: Spectrele multifractale pentru seria concentrației aerosolilor (pătrate), raza lor medie (cercuri) și seria datelor corelate (bile) (Marin, C. et al., 2018).

probabilă a unor agregate.

Conform teoriei, valorile scăzute ale lui $f(\alpha)$ caracterizează o apariție rară a vârfurilor izolate într-un eșantion de date, în timp ce valorile mai mari ale $f(\alpha)$ sunt tipice pentru o apariție mai frecventă și mai densă a valorilor numerice mici. Similar cu situația curbelor multifractale teoretice, pentru cea mai mare parte a intervalului exponentului de singularitate, curba pentru spectrul de corelație încrucișată (cercuri pline în Figura 6.1) este situată între curbele corespunzătoare spectrelor de singularitate ale celor două seturi de date independente.

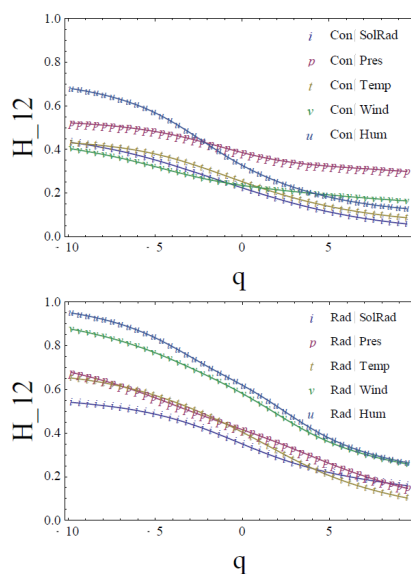


Figura 6.2: Exponenții Hurst generalizați pentru corelația încrucișată dintre concentrația totală și parametrii meteorologici (panoul superior) și între raza medie și parametrii meteorologici (panoul inferior) (Marin, C. et al., 2018).

Figura 6.2 prezintă exponenții Hurst ($H_{12}(q)$) generalizați pentru corelația încrucișată între: concentrația totală și parametrii meteorologici (panoul superior) și între raza medie și parametrii meteorologici (panoul inferior). Curbele pentru diferiți parametri sunt explicitate în fiecare figură. Se observă că exponenții Hurst pentru corelarea încrucișată a razei medii cu parametrii meteorologici prezintă valori mai mici comparativ cu cele ale concentrației totale. Curbele din Figura 6.2 sunt fitate cu funcții logistice (Stan et al., 2017).

Din Valorile lui H_{12} pentru $q = 2$ rezultă că toate perechile prezintă valori mai mici de 0.5, ceea ce înseamnă anti-persistență, cu excepția cazului de corelație încrucișată Raza medie - umiditate (Hum) care este mai mare de 0.5. În acest caz, corelația pentru pereche este persistentă, ceea ce înseamnă că orice creștere/scădere a valorilor dintr-o serie este mai probabil urmată de o nouă creștere/scădere a valorilor celeilalte serii.

Acest studiu demonstrează în mod clar existența unor corelații între condițiile meteorologice și concentrația medie totală a particulelor de aerosoli și între aceștia și diametrul mediu al particulelor.

6.2 Investigarea suprafețelor Hurst de corelație încrucișată pentru gaze atmosferice

O analiză mai detaliată asupra corelațiilor încrucișate între parametrii meteorologici și măsurători ale unor poluanți atmosferici gazoși, la diferite scări temporale este realizată cu ajutorul reprezentărilor suprafețelor exponenților Hurst generalizați.

6.2.1 Corelații între ozon și precursori

După standardizarea datelor, primul pas în analiză, a fost construirea graficelor funcțiilor de fluctuație și apoi dependența exponenților Hurst generalizați de ordinul fluctuației q , pentru diferite scale de timp s .

S-a observat că toate suprafețele Hurst individuale pentru NO_x , THC, NMHC și CH_4 prezintă caracteristici multifractale. Am făcut o diferențiere cantitativă între caracteristicile acestor seturi de date prin calculul a doi parametri definiți în studiul nostru: tăria multifractalității și măsura schimbării acesteia în timp.

$$\Delta_s H(q) = |H(q_{max}, s) - H(q_{min}, s)| \quad (6.1)$$

$$\Delta_q H(s) = |H(q, s_{max}) - H(q, s_{min})|. \quad (6.2)$$

Acești coeficienți oferă informații clare și relevante cu privire la proprietățile fiecărei serii individuale, dar și pentru interdependențele din seriile de date corelate.

Pentru O_3 , NO_x și THC schimbarea parametrilor între valorile limită ale argumentelor este similară, arătând o scădere când s și respectiv q cresc. Cu toate acestea, în timp ce diferența este mare în cazul O_3 , variația este mult mai mică pentru ceilalți doi compuși. Acest lucru este explicat prin faptul că ozonul are cel mai înalt grad de variabilitate, datorate existenței unui număr mare de variabile care îi afectează dinamica (Sillman, 1999). O situație diferită este observată pentru cazul CH_4 și NMHC. Ambii parametri arată o creștere, în timp ce argumentele respective cresc, cu o diferență mai mare observată în cazul CH_4 .

Valorile exponentului Hurst pentru fluctuații mici și mari prezintă o corelație încrucișată persistentă puternică pentru fiecare set de perechi de date O_3 și precursori. În cazul calculului de corelație încrucișată descris de datele din Tabelul 6.1, se constată că atât tăria multifractalității, cât și variația la scară a multifractalității cresc împreună cu creșterea lui s și, respectiv, a lui q . În mod similar cu situația

Tabelul 6.1: Tăria multifractalității și variația corelației încrucișate pentru poluanții investigați

	$\Delta_s H(q)$		$\Delta_q H(s)$	
	s_{min}	s_{max}	q_{min}	q_{max}
O ₃ – THC	0.31	0.61	0.33	0.63
O ₃ – NO _x	0.46	0.69	0.40	0.62
O ₃ – CH ₄	0.25	0.67	0.21	0.63
O ₃ – NMHC	0.31	0.66	0.23	0.59

observată pentru datele individuale, pentru fiecare combinație, variația celor doi parametri între valorile limite ale argumentelor respective este aceeași în limitele de preciziei ale calculului.

6.2.2 Corelații încrucișate între ozon, precursori și temperatură

În Figura 6.3 sunt prezentate suprafețele $H_{XY}(q, s)$ pentru corelația încrucișată între O₃, NO_x, THC, NMHC, CH₄ și temperatură. Se observă aceleași tipare complexe, multifractale, în funcție de scara de timp. Cu toate acestea, suprafețele exponenților Hurst ai fiecărui compus poluant în raport cu temperatura prezintă caracteristici diferite în intervalele de scală mică și mare.

Fitarea analitică a curbelor care generează $H_{XY}(q, s)$, propusă în studiu este:

$$H_{XY}(q, s) = n_s + \frac{d_s}{1 + e^{g_s(q-f_s)}}, \quad (6.3)$$

unde n_s este punctul de minim al curbei, d_s este punctul de maxim, g_s este un parametru ce reprezintă cât de abruptă este funcția și f_s este punctul de mijloc a sigmoidei (Stan et al., 2017). Coeficienții n_s , d_s , g_s și f_s depind de scala specifică s .

În Figura 6.4 sunt reprezentate valorile pentru coeficienții de fitare cu funcția logistică (Ecuția 6.3). Se observă valori specifice pentru fiecare pereche în parte. Pentru s peste 350, toți parametrii prezintă o evoluție aproape constantă, comportament interpretat ca o evoluție a corelațiilor încrucișate către stabilitate, la valori mari ale scării temporale de investigare. Parametrul d are cea mai mare variație pentru perechea CH₄-temp, indicând cea mai mare tărie a multifractalității. În cazul datelor analizate, prezența unui depozit de deșuri care deservește orașul București, situat în E-SE, nu foarte departe zona de observație, ar putea explica prezența și dinamica concentrației CH₄ (Marin, C. A. et al., 2019b).

Din rezultatele investigațiilor prezentate în aceste două subsecțiuni putem concluziona următoarele:

- (i) caracteristicile neliniare și multifractale există atât în seriile de date individuale, cât și în cazul corelațiilor încrucișate în perechi;
- (ii) cea mai mare tărie a multifractalității corespunde ozonului;
- (iii) toate fluctuațiile sunt corelate persistent pe termen lung;
- (iv) pentru fluctuații mari toate corelațiile scad spre 0.5. Interpretăm acest lucru ca fiind o dovadă a faptului că, în timp ce pe termen scurt se acumulează poluarea, la intervale de timp mai mari, se tinde către o stare cvasi-staționară;

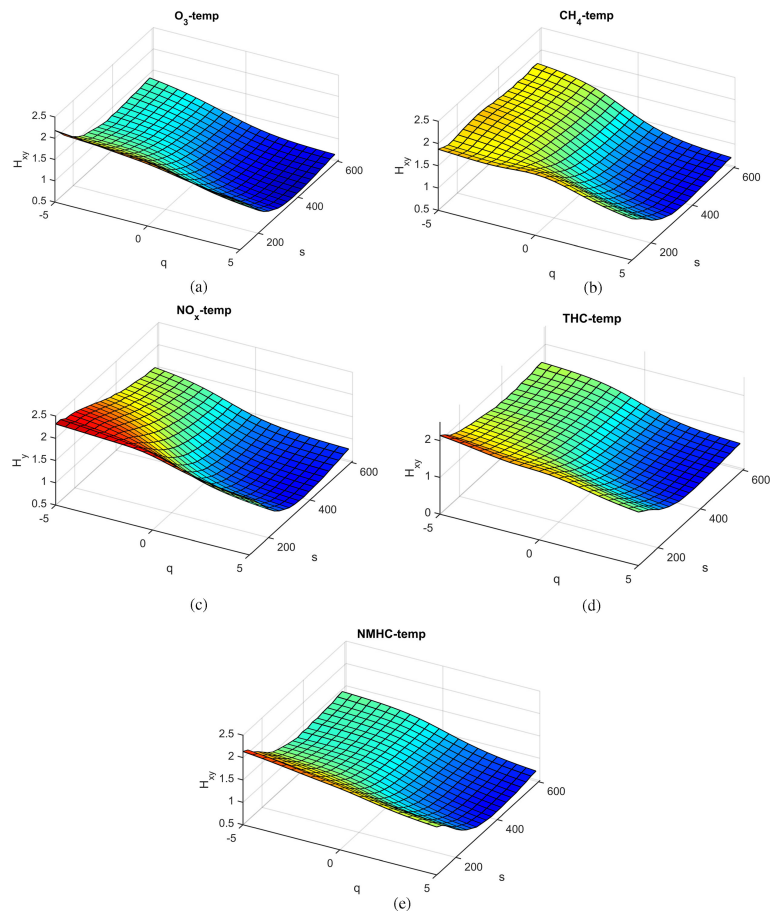


Figura 6.3: Suprafețele Hurst generalizate pentru corelațiile încrucișate între poluanți atmosferici și temperatură (Stan et al., 2020).

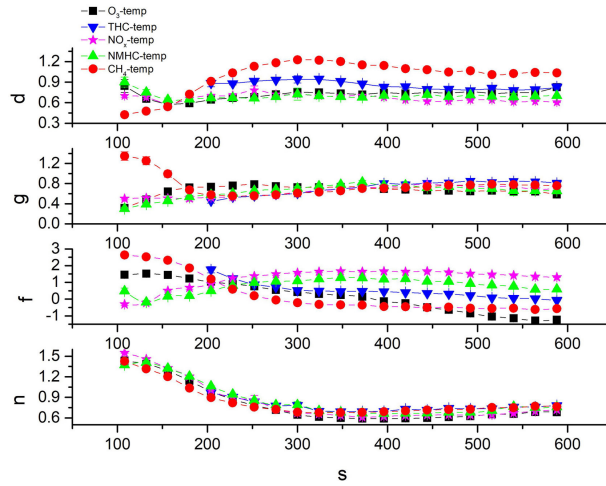


Figura 6.4: Valorile parametrilor de fitare pentru corelațiile încrucișate între poluanți atmosferici și temperatură (Stan et al., 2020).

(v) valorile Exponenților Hurst generalizați sunt mai mici pentru seturile de date corelate încrucișat.

6.3 Analiza corelației seriilor temporale cu parametrii atmosferici în două tipuri de medii urbane

În acest studiu am aplicat analiza de tip multifractal pentru serii de date de PM_{10} , CO și temperatura înregistrate în două medii urbane diferite, site trafic (B6) și o stație de fond urban (B1). S-a ales ca lățime de pornire a scalei ferestrei temporale $s \in (30, 150)$, corespunzătoare intervalului (1.25 zile, 6.25 zile), cu pas de 1 punct. Apoi fereastra este mutată și extinsă până la atingerea lățimii finale $s \in (40, 200)$ corespunzătoare intervalului de timp de aproximativ (1,6 zile, 8,33 zile).

Suprafețele individuale Hurst pentru PM_{10} , CO și temperaturile corespunzătoare pentru cele două medii sunt date în Figura 6.5. Analizând figura pe coloane, se observă o modificare a caracteristicilor, cu o îndepărtare crescândă de orizontalitate, în ordinea specifică PM_{10} , CO și temperatură. Acest lucru este echivalent cu o creștere a multifractalității, care la rândul său este un indicator al stabilității dinamicii la diferite scări și ordine de fluctuații. În consecință, cele mai active dinamici sunt cele implicate în variația temperaturii. Urmează setul de date CO și PM_{10} - care pare să aibă un comportament mai stabil. Analizând pe linii, suprafețele Hurst din cele două stații sunt similare, cu valori ușor mai mici pentru stația de trafic. Pentru CO la fluctuații mici, site-ul urban are valori mai mari pentru H decât cel de trafic, în timp ce în zona de fluctuații mari, valorile lui H scad la aproximativ aceeași valoare. Tăria multifractalității este mai mare pentru toți parametrii din condițiile de trafic, explicabil prin procesele mai complexe care au loc în aceste locații, unde există mai multe surse care produc aerosoli și diferite gaze ceea ce determină reacții chimice și fizice complexe. Pentru cazul CO, se observă o dinamică diferită și destul de similară la fluctuații mari și mici, în consecință mai puțin multifractală.

S-a observat că tăria multifractalității este mai mare pentru cea mai mică scară

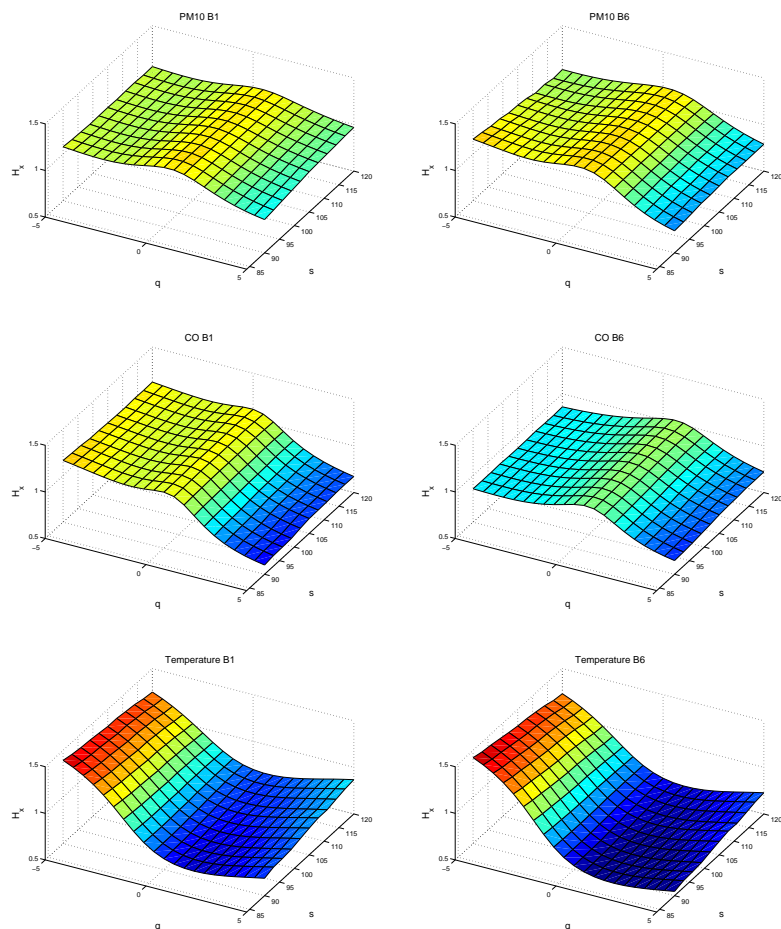


Figura 6.5: Suprafețe Hurst pentru PM_{10} (primul rând), CO (al doilea rând) și temperatura (al treilea rând) în mediul suburban (stația B1, stânga) și trafic (stația B6, dreapta). (Marin, C.A. et al., 2021)

analizată (în jur de 1 zi) pentru toate seriile temporale corelate încrucișat și scade la scara maximă (în jur de 8 zile). În consecință, cele mai puternice interacțiuni se manifestă la scară de timp scăzută. Tăria multifractalității este mai mare pentru perechea PM_{10} - CO decât pentru temperatură- PM_{10} numai la stația B1, iar variația corelației încrucișate este mare pentru perechea temperatură- PM_{10} la ambele stații. Pentru comparație cu măsurătorile urbane, am folosit datele de CO măsurate la un site de fond regional, stația E3, de la Poiana Stampei, situată la o altitudine de 900 m. Suprafața Hurst pentru seturile corelate de CO măsurat urban - regional indică valori mai mari la fluctuații mici.

Analiza tipului de corelație prezent în seriile analizate a fost făcută prin procedura de amestecare a ordinii datelor. Înainte de procedura de rearanjare aleatorie a datelor, suprafața prezintă caracteristici de multifractalitate și corelații pe termen lung. După amestecare, valorile pentru fiecare serie independentă (H_X , H_Y) și pentru cea corelată (H_{XY}) se apropie de 0.5, specific unui zgomot gaussian. Ca urmare, sursa multifractalității este determinată de corelații de tip lung pentru fluctuații mici și mari, pe toată scara de timp analizată.

Concluzii finale

Teza de doctorat contribuie cu date, analize și investigații originale la creșterea cunoașterii privind evoluția unor anumiți compuși chimici atmosferici (gaze și aerosoli) în zona Măgurele, București, la identificarea surselor și a originii lor, la studiul formării de aerosoli în condiții experimentale controlate și la evidențierea unor corelații neliniare între seriile de date.

Teza este structurată în șapte capitole. După un capitol introductiv (**Capitolul 1**) care motivează necesitatea studiului, scopul și obiectivele propuse, urmează o scurtă prezentare (**Capitolul 2**) a tehnicilor generale și a instrumentației utilizate în această lucrare, pentru măsurarea parametrilor fizici și chimici ai compușilor atmosferici. Următoarele patru capitole prezintă cercetări originale la care autoarea a participat în mod direct și a căror rezultate au fost diseminate, în calitate de autor principal sau co-autor, la conferințe naționale sau internaționale sau au fost publicate în reviste de specialitate cu impact internațional. Studiile și cercetările din cadrul tezei urmăresc cele patru obiective propuse, astfel:

O1 evaluarea concentrațiilor constituenților gazoși și a aerosolilor în sezonul rece (Capitolele 2- 3)

Acest obiectiv a fost îndeplinit prin efectuarea de măsurători și analize planificate la nivel național sau internațional. Participarea în cadrul campaniei internaționale efectuate în perioada decembrie 2017- martie 2018, alături de alte 24 de țări europene (cu 57 de site-uri de măsurători), a facilitat efectuarea măsurătorilor utilizând un protocol comun de lucru, fapt ce a permis armonizarea la nivel european a parametrilor înregistrați și a garantat calitatea datelor obținute.

Au fost analizate din punct de vedere al dinamicii diurne, al reglementărilor legislative în vigoare pentru **calitatea aerului** și al interconexiunilor cu parametrii meteorologici, concentrațiile următoarelor gaze: NO, NO₂, NO_x, O₃, CO, CH₄, SO₂ (în Capitolul 2) și aerosoli: PM₁, PM_{2.5}, PM₁₀, BC, OC, levoglucosan (în Capitolul 3). Pentru sezonul rece au fost puși în evidență principali compuși chimici poluatori pentru Măgurele:

- Ozonul a depășit limita impusă în Europa (60 ppb) în două zile de măsurători, ceea ce a condus implicit la scăderi în concentrațiile de NO_x datorită legăturilor în procesele de formare/distrugere dintre cei doi poluanți. Celelalte gaze analizate (NO₂, CO, SO₂) au avut concentrațiile medii de cel puțin două ori mai mici decât normele europene. Conform noilor norme recomandate de Organizația Mondială a Sănătății privind poluarea cu particule de PM_{2.5} în zona de măsurători s-a înregistrat o expunere prelungită (92 de zile consecutive) la concentrații considerate toxice. Pentru PM₁₀ s-au înregistrat mai multe episoade de poluare, valoarea medie zilnică fiind depășită în 28 din cele

92 de zile de măsurători.

- Concentrațiile de compuși carbonici de tip OC, EC, au avut printre cele mai mari valori înregistrate comparativ cu celelalte 57 de site-uri de măsurători din cele 24 de țări.
- Având în vedere **trendurile diurne** concentrațiile maxime de poluanți sunt înregistrate dimineața și seara pentru gazele NO_x , CO, CH_4 și pentru aerosolii PM_1 , PM_{10} . Aceste maxime sunt influențate de sursele locale determinate de activitățile antropogenice, de variația înălțimii PBL și condițiile meteorologice. Pentru O_3 , CH_4 și CO au fost puse în evidență reacțiile chimice și foto-chimice dominante ce influențează modificarea concentrațiilor acestor poluanți.
- **Trendurile săptămânale** pentru gaze au evidențiat cele mai mari concentrații de NO_x și SO_2 vinerea, având în vedere procesele de acumulare a poluanților emiși în timpul săptămânii, cât și intensificarea altor activități cum ar fi mobilitatea urbană. Cele mai mici au fost înregistrate duminica, ce corespunde cu activități reduse în interiorul aglomerărilor urbane.

Importanța studiului este dată de evaluarea combinată, continuă și de durată, a evoluției simultane a concentrațiilor de gaze și particule pe durata sezonului rece. Acesta este sezonul în care sunt prezente mai multe surse ce pot influența concentrațiile constituenților atmosferici și pot avea efect asupra calității aerului și implicit asupra sănătății umane prin expunere îndelungată la niveluri crescute de poluanți. Monitorizarea și analiza locală a evoluției poluanților este necesară pentru a determina episoadele de poluare, iar studiile pe termen lung arată tendințele în variația poluanților și efectele pe care le au eventualele acțiuni de stopare a poluării. Pe lângă nevoia de monitorizare și analiză locală a evoluției poluanților, studiile sunt necesare și cerute și la nivel internațional, pentru analize globale privind poluarea atmosferică transfrontalieră.

O2 estimarea zonelor contribuitoare, a surselor locale și a transportului pe distanțe lungi pentru poluanți (Capitolele 2- 3- 4).

Pentru îndeplinirea acestui obiectiv am folosit modele matematice de tip NWR și PMF, dar și măsurători fizico-chimice pentru aerosolul de tip praf deșertic. Studiile prezintă o evaluare diferențiată a surselor gazelor și particulelor poluante, pentru prima dată în zona orașului București prin reprezentarea spațială a concentrațiilor acestora. Pentru gaze, sursele au fost estimate prin metoda de regresie non-parametrică a vântului, obținându-se:

- Principala de sursă de poluare cu NO_x în zona de măsurători a fost identificată ca fiind linia de centură a Bucureștiului cu **traficul** asociat tranzitării zonei.
- În timpul sezonului rece **încălzirea rezidențială** este una din sursele principale și este observată din măsurătorile de CO, punctele de emisii fiind distribuite în zona rezidențială apropiată zonei de măsurare.
- O altă sursă aflată la o distanță de cca. 8 km este o **groapă de gunoi** ce deservește orașul București, identificată doar din măsurători de CH_4 .

- **Surse antropogenice/industriale** aflate la distanță mare au fost identificate utilizând ca marker SO₂.

Pentru aerosolii organici, determinați prin spectrometrie de masă, contribuția surselor la aerosolul submicronic au fost estimate prin metoda PMF, observându-se:

- Principalele contribuții la aerosolii organici sunt date de componenta de **aerosoli oxidați** (SOA) de două tipuri OOA și OOA₂-BBOA.
- O contribuție de aerosol organic primar dată de aerosoli rezultați din **trafic** (HOA).
- O altă sursă de aerosoli primari, **arderile de biomasă** (BBOA), cu contribuție similară cu a celor rezultați din trafic.

Un tip special de **sursă naturală**, de tip **praf deșertic**, a fost analizat într-un eveniment rar de depunere de praf și zăpadă, din perioada 22-23 martie 2018 (Capitolul 4). Problema contaminării zăpezii a fost abordată pornind de la efectul observat înspre cauza generatoare. Pentru caracterizarea aerosolului s-au folosit, în sinergie, măsurători directe și rezultate obținute cu tehnici de teledetecție împreună cu analize complementare astfel:

- Din imagini satelitare s-a pus în evidență o formațiune ciclonică în Libia care a inițiat ridicarea prafului și transportul său către Europa.
- Depunerea umedă a fost principalul fenomen de îndepărtare a prafului deșertic din atmosferă.
- Pentru a identifica tipul și sursa aerosolului s-au prelevat probe de zăpadă cu praf deșertic înglobat pentru care s-au efectuat măsurători fizice și chimice. Acestea au demonstrat prezența elementelor specifice **prafului deșertic**, iar din rapoartele concentrațiilor elementelor s-a identificat originea prafului ca fiind **Sahara de Nord**.
- Au fost puse în evidență contaminări: înainte de transportul la distanță, prin prezența unor markeri biologici (diatomee) specifici regiunii Sud Sahariene, și în timpul transportului prin prezența aerosolilor HULIS, specifici aerosolului marin.

Măsurarea și analiza variațiilor poluanților pentru identificarea episoadelor de poluare (activitățile de la **O1**) este un subiect de interes, dar mai importantă este rezolvarea problemei inverse, cea a identificării cauzelor și a surselor poluării (**O2**).

Calitatea vieții într-o anumită regiune este influențată în mod direct de poluare și compoziția chimică a acesteia. Sursele și contribuția acestora ne aduc informații absolut necesare pentru adaptarea strategiilor de control al poluării, prin implementarea de măsuri țintite către activitățile cel mai mult contribuatoare. Studiile de evaluare a surselor în zona analizată sunt de mare interes științific și comunitar. Prin analizele prezentate în această teză și publicațiile raportate (Secțiunea 8) autoarea a contribuit la documentarea științifică, pentru prima dată, a surselor în regiunea București-Măgurele. Înțelegerea episoadelor de poluare, cunoșterea surselor, prin identificarea cantității de poluanți emiși din diferite activități (rezultatele

obținute la **O1** și **O2**) sunt informații necesare pentru factorii de decizie, o parte din rezultatele acestor studii fiind diseminate în acest scop autorităților locale și centrale responsabile de implementarea strategiilor și măsurilor privind controlul poluării.

O3 investigarea formării aerosolilor secundari folosind ca tehnică experimentală camera de oxidare

Acest obiectiv este îndeplinit în **Capitolul 6**, în care se propune o configurație experimentală centrată pe o cameră de oxidare, pusă în funcțiune și calibrată pentru studii asupra formării controlate a **aerosolilor secundari** cu sau fără adăugarea de agenți de nucleație.

Deoarece sunt puține studii de îmbătrânire a aerosolilor ambienali folosindu-se camera de oxidare, dar și din cauza dependenței de condițiile locale, au fost făcute o serie de încercări, teste și repetări pentru stabilirea montajului și parametrilor optimi. Calibrarea camerei de oxidare a fost făcută cu dioxid de sulf, iar concentrațiile radicalului OH determinate corespund unor timpi de oxidare (echivalenți cu condițiile ambientale normale) între 9 și 19 zile. Măsurătorile au fost programate pentru secvențe de cel puțin 24 de ore, compuse din cicluri ce alternează tensiunea aplicată lămpilor între 0 și 3 V la intervale de timpi egali.

Prin testarea în diferite condiții de experimentale și studii de caz, s-au observat următoarele:

- În cazul utilizării unui agent de nucleație, SO_2 , s-a înregistrat o creștere a dimensiunii particulelor, până la 90 nm, dublu față de cazul în care se studiază doar oxidarea aerului ambiantal
- În cazul experimentului ambiantal în sezonul rece, s-a înregistrat o **creștere a aerosolului secundar organic** și a aerosolului sulfat. Astfel condițiile oxidative din mediu influențează concentrația masică a particulelor.
- Pentru condiții experimentale prea oxidante s-a observat o posibilă **fragmentare** a catenei aerosolilor și o reducere a concentrației masice.

Noutatea studiului corespunzător obiectivului **O3**, este dată de realizarea unui montaj experimental implicând camera de oxidare, primul de acest tip în România, necesar pentru măsurători detaliate asupra formării aerosolilor secundari. Prezența acestora este în procent majoritar în atmosferă, iar formarea lor depinde de foarte multe procese și reacții între precursori și alți constituenți atmosferici. Deoarece compușii organici oxidați reprezintă fracția principală din totalul de aerosolii organici, cunoașterea surselor și modul de oxidare este necesară pentru a estima timpul de viață, fragmentarea și implicit toxicitatea lor, ce este interconectată cu nucleeele benzenice prezente în compușii poliaromatici. În acest context, autoarea contribuie cu investigații și rezultate importante legate de formarea SOA din măsurători ambientale. Prin studiile începute în această teză, a fost evidențiată particularitatea dată de sursele locale, dependente de sezon și modul în care condițiile de mediu oxidative duc la creșterea/scăderea concentrațiilor de PM.

O4 analiza neliniară multifractală a corelațiilor între gaze, aerosoli și parametrii meteorologici

Acest obiectiv este îndeplinit în **Capitolul 7**, unde sunt cuprinse trei studii distincte ale corelațiilor încrucișate între gaze, aerosoli și între aceștia cu parametri meteorologici. Analizele sunt bazate pe formalismul multifractal, în varianta

curbelor ($H(q)$) sau a reprezentărilor suprafețelor coeficienților Hurst generalizați ($H(q, s)$). Datele sunt standardizate și analizate la nivelul fluctuațiilor, după eliminarea tendințelor locale. Comportarea este descrisă în funcție de mărimea fluctuației, q , și de scala de timp de analiză, s , prin formalismul cunoscut în literatura de specialitate ca MM-DCCA, implementat de autoare în Matlab. Prin comparații cu valoarea $H=0.5$ specifică zgomotului gaussian, se pot determina corelațiile persistente sau anti-persistente, pentru următoarele cazuri:

- Corelațiile între concentrația particulelor (cu dimensiuni între 0.5 și 20 μm), dimensiunea acestora și parametrii meteorologici (temperatura aerului, viteza vântului, radiația solară, umiditatea relativă și presiune).

S-a observat o anticorelație între concentrația particulelor și parametrii meteorologici și o corelație pe termen lung pentru perechea dintre dimensiunea particulelor și umiditate. De asemenea, tăria corelațiilor între condițiile meteo și concentrația medie totală este mai mare decât între condițiile meteo și diametrul mediu al aerosolilor.

- Corelațiile încrucișate între ozon și precursorii săi: NO_x , CH_4 , NMHC, THC, și între aceștia și temperatură.

Toate datele individuale, precum și seriile de date corelate încrucișat prezintă proprietăți multifractale și corelații persistente pe termen lung. S-au propus mărimi noi care să diferențieze suprafețele Hurst: tăria multifractalității și măsura schimbării acesteia în timp. Pentru ozon s-au găsit cele mai mari valori, care confirmă existența unui număr mare de variabile care îi afectează dinamica. Prin evaluarea parametrilor curbelor logistice, propuse ca funcții de fitare pentru exponenții Hurst, s-au găsit caracteristici specifice fiecărei perechi de date. La valori mari ale scalei de analiză (s), parametrii de fitare prezintă o evoluție aproape constantă ceea ce indică o stabilitate a corelațiilor încrucișate pe termen lung. Parametrul definit pentru estimarea corelației globale ($\eta_{s(XY)}(q)$) oferă informații atât despre corelația încrucișată pentru întregul interval de scale de timp, cât și pentru contribuția individuală a fiecărui set de date într-o anumită combinație. Perechea de date $O_3 - NO_x$ s-a confirmat a fi perechea cea mai dinamică, puternic conectată datorită reacțiilor chimice dintre acestea, iar multifractalitatea datelor de ozon are o influență dominantă în perechile de date analizate.

- Corelațiile simple și încrucișate pentru PM_{10} , CO și temperatură, pentru trei tipuri diferite de locații: oraș-fond, oraș-trafic și regional.

Înregistrările experimentale pentru acești parametri atmosferici au prezentat fluctuații ce sunt corelate pe termen lung. Seria de date PM_{10} are o dinamică stabilă, iar tăria multifractalității este mai mare pentru perechea PM_{10} - temperatură în stația de trafic, comparativ cu cea de fond urban. Aplicând un procedeu de amestecare aleatoare a datelor, s-a găsit că sursa multifractalității este dată de corelațiile pe termen lung.

Comparativ cu metodele tradiționale, această analiză prezintă avantaje semnificative, prin explorarea sistemului atmosferic real la diferite scale de timp, fără nicio

ipoteză inițială asupra mecanismelor complexe de interacțiune dintre constituenții atmosferici. Analiza propusă descrie în mod cantitativ caracteristicile esențiale ale dinamicilor pe termen scurt și lung, dezvăluie tipul de dinamică (deterministă sau stocastică) și cuantifică complexitatea acestora. Metoda de analiză multifractală evidențiază scalele de timp specifice și, pentru diferite perechi de seturile de date relevă contribuția fiecărui set de date individuale la seria corespondentă încrucișată, atât pentru fluctuații mici, cât și pentru cele mari.

Rezultatele studiilor prezentate în această lucrare au fost publicate în **opt** lucrări științifice apărute în reviste cotate **ISI**, un proceeding **ISI** și au fost raportate la opt conferințe internaționale (**patru** comunicări orale și **patru** postere).

Directii de perspectivă

Studiile prezentate pentru caracterizarea constituenților gazoși și a particulelor poluante în timpul sezonului rece la locul de măsurare din Măgurele, pot fi continuate cu investigații viitoare pentru a descrie modelele diurne și reacțiile gazelor și în timpul sezonului cald când procesele de fotooxidare sunt mai importante. În plus, estimarea surselor și în alte anotimpuri ar reprezenta un interes special prin evidențierea influenței altor activități sezoniere sau accidentale și a unor noi corelații posibile. Calitatea aerului, problemă importantă în România, ar trebui investigată pe intervale de timp cât mai lungi dar și în diferite tipuri de amplasamente (urbane, regionale și de fond). Statisticile multianuale pot arăta efectul legislației naționale asupra ratelor de emisie a poluanților și dacă sunt necesare acțiuni suplimentare pentru a îndeplini recomandările Uniunii Europene sau a Organizației Mondiale a Sănătății. De asemenea, este importantă evaluarea surselor în mai multe orașe cu probleme de mediu și este necesară o analiză combinată a datelor constituenților atmosferici împreună cu date de morbiditate/mortalitate pentru a evalua impactul asupra sănătății umane. De exemplu, în România nu sunt studii privind impactul particulelor ultrafine asupra sănătății, de aceea datele prezentate în teză pot fi asociate și corelate cu informații și statistici medicale.

Studiile de caz ale formării SOA și protocolul de analiză pot fi folosite în investigații viitoare, pentru a înțelege formarea aerosolilor secundari atunci când în atmosferă sunt prezente tipuri diferite de aerosoli primari (arderii de deșeuri, incendii de vegetație). Un pas important ar fi obținerea din măsurătorile efectuate în camera de reacție a unor caracteristici specifice SOA (precum amprente spectrale, parametrii optici) care ar putea fi utilizate ulterior în procesele de estimare a surselor. De asemenea, un alt studiu de interes este determinarea efectului SOA asupra formării nucleelor de condensare a norilor.

Având în vedere dinamicile complexe din atmosferă, analizele multifractale pot fi aplicate în studii viitoare nu doar pe variabile pereche, ci pe seturi încrucișate tip rețea de date de concentrații și date climatologice. Din cauza impactului constituenților atmosferici asupra sănătății, analizele neliniare a corelațiilor de tip multifractal, pot fi utilizate pentru a pune în evidență relații ascunse de interdependență reciprocă între parametrii atmosferici poluanți și datele de sănătate.

Bibliografie selectivă

- Adame, J., Notario, A., Villanueva, F., și Albaladejo, J. (2012). Application of cluster analysis to surface ozone, NO₂ and SO₂ daily patterns in an industrial area in Central-Southern Spain measured with a DOAS system. *Science of The Total Environment*, 429:281–291. Special Section - Arsenic in Latin America, An Unrevealed Continent: Occurrence, Health Effects and Mitigation.
- Ahlberg, E., Ausmeel, S., Eriksson, A., Holst, T., Karlsson, T., Brune, W., Frank, G., Roldin, P., Kristensson, A., și Svenningsson, B. (2019). No Particle Mass Enhancement from Induced Atmospheric Ageing at a Rural Site in Northern Europe. *Atmosphere*, 10:408.
- Anderson, J. O., Thundiyil, J. G., și Stolbach, A. (2012). Clearing the air: A review of the effects of particulate matter air pollution on human health. *Journal of Medical Toxicology*, 8:66—175.
- Andrews, E., Sheridan, P. J., Fiebig, M., McComiskey, A., Ogren, J. A., Arnott, P., Covert, D., Elleman, R., Gasparini, R., Collins, D., Jonsson, H., Schmid, B., și Wang, J. (2006). Comparison of methods for deriving aerosol asymmetry parameter. *J. Geophys. Res.*, 111:D05S04.
- Crippa, M., Canonaco, F., Lanz, V. A., Äijälä, M., Allan, J. D., Carbone, S., Capes, G., Ceburnis, D., Dall’Osto, M., Day, D. A., DeCarlo, P. F., Ehn, M., Eriksson, A., Freney, E., Hildebrandt Ruiz, L., Hillamo, R., Jimenez, J. L., Junninen, H., Kiendler-Scharr, A., Kortelainen, A.-M., Kulmala, M., Laaksonen, A., Mensah, A. A., Mohr, C., Nemitz, E., O’Dowd, C., Ovadnevaite, J., Pandis, S. N., Petäjä, T., Poulain, L., Saarikoski, S., Sellegri, K., Swietlicki, E., Tiitta, P., Worsnop, D. R., Baltensperger, U., și Prévôt, A. S. H. (2014). Organic aerosol components derived from 25 AMS data sets across Europe using a consistent ME-2 based source apportionment approach. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(12):6159–6176.
- Crippa, M., DeCarlo, P. F., Slowik, J. G., Mohr, C., Heringa, M. F., Chirico, R., Poulain, L., Freutel, F., Sciare, J., Cozic, J., Di Marco, C. F., Elsasser, M., Nicolas, J. B., Marchand, N., Abidi, E., Wiedensohler, A., Drewnick, F., Schneider, J., Borrmann, S., Nemitz, E., Zimmermann, R., Jaffrezo, J.-L., Prévôt, A. S. H., și Baltensperger, U. (2013). Wintertime aerosol chemical composition and source apportionment of the organic fraction in the metropolitan area of Paris. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(2):961–981.
- Donateo, A., Feudo, T. L., Marinoni, A., Dinoi, A., Avolio, E., Merico, E., Calidonna, C., Contini, D., și Bonasoni, P. (2018). Characterization of in situ aerosol

- optical properties at three observatories in the central mediterranean. *Atmosphere*, 9:369.
- Ealo, M., Alastuey, A., Ripoll, A., Pérez, N., Minguillón, M., Querol, X., și Pandolfi, M. (2016). Detection of Saharan dust and biomass burning events using near-real-time intensive aerosol optical properties in the north-western Mediterranean. *Atmos. Chem. Phys.*, 16:12567–12586.
- Gurjar, B., Jain, A., Sharma, A., Agarwal, A., Gupta, P., Nagpure, A., și Lelieveld, J. (2010). Human health risks in megacities due to air pollution. *Atmospheric Environment*, 44(36):4606–4613.
- Hallar, A. G., Petersen, R., Andrews, E., Michalsky, J., McCubbin, I. B., și Ogren, J. A. (2015). Contributions of dust and biomass burning to aerosols at a Colorado mountain-top site. *Atmos. Chem. Phys.*, 15:13665–13679.
- IPCC, Masson–Delmotte, V., Zhai, P., Pirani, A., Connors, S. L., Péan, C., Berger, S., Caud, N., Chen, Y., Goldfarb, L., Gomis, M. I., Huang, M., Leitzell, K., Lonnoy, E., Matthews, J. B. R., Maycock, T. K., Waterfield, T., Yelekçi, O., Yu, R., și Zhou, B. (2021a). *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, In Press.
- IPCC, Masson–Delmotte, V., Zhai, P., Pirani, A., Connors, S. L., Péan, C., Berger, S., Caud, N., Chen, Y., Goldfarb, L., Gomis, M. I., Huang, M., Leitzell, K., Lonnoy, E., Matthews, J. B. R., Maycock, T. K., Waterfield, T., Yelekçi, O., Yu, R., și Zhou, B. (2021b). *Summary for Policymakers in Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, In Press.
- Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prevot, A. S. H., Zhang, Q., Kroll, J. H., DeCarlo, P. F., Allan, J. D., Coe, H., Ng, N. L., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Grieshop, A. P., Robinson, A. L., Duplissy, J., Smith, J. D., Wilson, K. R., Lanz, V. A., Hueglin, C., Sun, Y. L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J. M., Collins, D. R., Cubison, M. J., Dunlea, E. J., Huffman, J. A., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Williams, P. I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., Dzepina, K., Kimmel, J. R., Sueper, D., Jayne, J. T., Herndon, S. C., Trimborn, A. M., Williams, L. R., Wood, E. C., Middlebrook, A. M., Kolb, C. E., Baltensperger, U., și Worsnop, D. R. (2009). Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. *Science*, 326:1525–1529.
- Lafon, S., Sokolik, I. N., Rajot, J. L., Caquineau, S., și Gaudichet, A. (2006). Characterization of iron oxides in mineral dust aerosols: Implications for light absorption. *J. Geophys. Res.*, 111:D21207.

- Manousakas, M., Florou, K., și Pandis, S. (2020). Source Apportionment of Fine Organic and Inorganic Atmospheric Aerosol in an Urban Background Area in Greece. *Atmosphere*, 11:330.
- Marmureanu, L., **Marin, C. A.**, Vasilescu, J., și Antonescu, B. (2019). Preliminary results of winter intensive campaign ACTRIS-COLOSSAL in Romania, Comunicare orală prezentată la întâlnirea Colossal, 2019, Spania.
- Moosmüller, H., Engelbrecht, J. P., Skiba, M., Frey, G., Chakrabarty, R. K., și Arnott, W. P. (2012). Single scattering albedo of fine mineral dust aerosols controlled by iron concentration. *J. Geophys. Res.*, 117:D11210.
- Müller, D., Ansmann, A., Freudenthaler, V., Kandler, K., Toledano, C., Hiebsch, A., Gasteiger, J., Esselborn, M., Tesche, M., Heese, B., Althausen, D., Weinzierl, B., Petzold, A., și von Hoyningen-Huene, W. (2010). Mineral dust observed with AERONET Sun photometer, Raman lidar, and in situ instruments during SAMUM 2006: Shape-dependent particle properties. *J. Geophys. Res.*, 115:D11207.
- Mărmureanu, L., **Marin, C.A.**, Andrei, S., Antonescu, B., Ene, D., Boldeanu, M., Vasilescu, J., Vițelaru, C., Cadar, O., și Levei, E. (2019). Orange Snow—A Saharan Dust Intrusion over Romania During Winter Conditions. *Remote Sens.*, 11:2466.
- Mărmureanu, L., Vasilescu, J., Slowik, J., Prévôt, A. S. H., **Marin, Cristina Antonia**, Antonescu, B., Vlachou, A., Nemuc, A., Dandocsi, A., și Szidat, S. (2020). Online Chemical Characterization and Source Identification of Summer and Winter Aerosols in Măgurele, Romania. *Atmosphere*, 11(4).
- Ogren, J. A., Andrews, E., McComiskey, A., Sheridan, P., Jefferson, A., și Fiebig, M. (2006). New insights into aerosol asymmetry parameter. *Proceedings of the 16th ARM Science Team Meeting*.
- Petit, J.-E., Favez, O., Albinet, A., și Canonaco, F. (2017). A user-friendly tool for comprehensive evaluation of the geographical origins of atmospheric pollution: Wind and trajectory analyses. *Environmental Modelling & Software*, 88:183–187.
- Pfeifer, S., Müller, T., Weinhold, K., Zikova, N., dos Santos, S. M., Marinoni, A., Bischof, O. F., Kykal, C., Ries, L., Meinhardt, F., Aalto, P., Mihalopoulos, N., și Wiedensohler, A. (2016). Intercomparison of 15 aerodynamic particle size spectrometers (APS 3321): uncertainties in particle sizing and number size distribution. *Atmos. Meas. Tech.*, 9:1545–1551.
- Platt, S. (2019). Results from EMEP/COLOSSAL/ACRTIS intensive measurement campaign, Comunicare orală prezentată la întâlnirea Colossal, 2019, Spania.
- Scheuven, D., Schütz, L., Kandler, K., Ebert, M., și Weinbruch, S. (2013). Bulk composition of northern African dust and its source sediments — A compilation. *Earth. Sci. Rev.*, 16:170–194.
- Sillman, S. (1999). The relation between ozone, nox and hydrocarbons in urban and polluted rural environments. *Atmospheric Environment*, 33(12):1821–1845.

- Stan, C., Balasoiu, M., Buzatu, D., și Cristescu, C. (2017). Multifractal analysis of coFe₂O₄/lauric acid/DDS-Na/H₂O ferrofluid from transmission electron microscopy measurements. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 14:2030–2034.
- Stan, C., Marmureanu, L., **Cristina Marin**, și Cristescu, C. P. (2020). Investigation of multifractal cross-correlation surfaces of Hurst exponents for some atmospheric pollutants. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 545:123799.
- Telloli, C., Chicca, M., Pepi, S., și Vaccaro, C. (2018). Saharan dust particles in snow samples of Alps and Apennines during an exceptional event of transboundary air pollution. *Environ. Monit. Assess.*, 190:37.
- Marin, C.**, Stan, C., Preda, L., Marmureanu, L., Belegante, L., și Cristescu, C. (2018). Multifractal cross correlation analysis between aerosols and meteorological data. *Rom. J. Phys.*, 63:805.
- Marin, C. A.**, Marmureanu, L., Dandocsi, A., Antonescu, B., Andrei, S., Radu, C., și Stan, C. (2019a). Winter intensive measurement campaign at Magurele, Romania, poster prezentat la conferința European Aerosol Conference, EAC 2019, Suedia.
- Marin, C. A.**, Mărmureanu, L., Radu, C., Dandocsi, A., Stan, C., Țoancă, F., Preda, L., și Antonescu, B. (2019b). Wintertime Variations of Gaseous Atmospheric Constituents in Bucharest Peri-Urban Area. *Atmosphere*, 10(8).
- Marin, C.A.**, Stan, C., și Cristescu, C. (2021). Multifractal cross-correlation of atmospheric pollutants and temperature in different environments. *U.P.B. Sci. Bull., Series A*, 83:227–238.

Lista contribuțiilor proprii

8.1 Lucrări publicate în reviste

8.1.1 Articole din domeniul tezei publicate în reviste cotate ISI

1. Marmureanu, L., Vasilescu, J., **Marin, C.**, Ene, D. (2017) Aerosol Source Assessment Based on Organic Chemical Markers, *Revista de Chimie*, 68(4), pp. 853-857, **AIS=0.047, IF=1.412**;
2. **Marin, C.**, Stan, C., Preda, L., Marmureanu, L., Belegante, L., Cristescu, C. P., (2018) Multifractal Cross Correlation Analysis between Aerosols and Meteorological Data, *Romanian Journal of Physics* 63, 805, **AIS=0.208, IF=1.46**;
3. **Marin, C.A.**, Marmureanu, L., Radu, C., Dandocsi, A., Stan, C., Toanca, F., Preda, L., Antonescu, B., (2019) Wintertime Variations of Gaseous Atmospheric Constituents in Bucharest Peri-Urban Area, *Atmosphere*, 10, 478, **AIS=0.549, IF=2.397**;
4. Marmureanu, L., **Marin, C. A.**, Andrei, S., Antonescu, B., Ene, D., Boldeanu, M., Vasilescu, J., Vitelaru, C., Cadar, O., Levei, E., (2019) Orange Snow-A Saharan Dust Intrusion over Romania During Winter Conditions, *Remote Sensing*, 11, 2466, **AIS=0.929, IF=4.509**;
5. Stan, C., Marmureanu, L., **Marin, C.**, Cristescu, C. P., (2020) Investigation of multifractal cross-correlation surfaces of Hurst exponents for some atmospheric pollutants, *Physica A-Statistical Mechanics And Its Applications*, 545, 123799, **AIS=0.511, IF=3.263**;
6. Marmureanu, L., Vasilescu, J., Slowik, J., Prevot, A.S.H., **Marin, C. A.**, et al. (2020) Online Chemical Characterization and Source Identification of Summer and Winter Aerosols in Magurele, Romania, *Atmosphere*, 11, 385, **AIS=0.626, IF=2.686**;
7. **Marin, C.**, Stan, C., Cristescu, C. P., (2021) Multifractal cross-correlation of atmospheric pollutants and temperature in different environments, *University Politehnica Of Bucharest Scientific Bulletin-Series A-Applied Mathematics And Physics*, 83, 227-238, **AIS=0.16, IF=0.903**;
8. Chen, G., **Marin, C.**, et al (2022) European Aerosol Phenomenology – 8: Harmonised Source Apportionment of Organic Aerosol using 22 Year-long ACSM/AMS Datasets, *Environment International*, **AIS=2.122, IF=9.621** *articol in press*

Total AIS= 5.152 ; Total IF=26.251

8.1.2 Articole conexe tezei, publicate în reviste cotate ISI

1. Dandocsi, A., Marmureanu, L., **Marin, C.**, Puscas, N., (2019) Comparison Of Carbon Monoxide Data Products From Sentinel-5 precursor With Low Resolution FTIR Spectrometer, University Politehnica Of Bucharest Scientific Bulletin-Series A-Applied Mathematics And Physics, 81, 201-214, AIS=0.086, IF=0.619;
2. Andrei, S., Antonescu, B., Boldeanu, M., Marmureanu, L., **Marin, C. A.**, Vasilescu, J., Ene, D., (2019) An Exceptional Case of Freezing Rain in Bucharest (Romania), Atmosphere, 10, 673, AIS=0.549, IF=2.397;
3. Antonescu, B., Mărmureanu, L., Vasilescu, J., **Marin, C.**, Andrei, S., Boldeanu, M., Ene, D., Țilea, A. (2021) A 41-year bioclimatology of thermal stress in Europe. Int J Climatol.; 41: 3934– 3952. <https://doi.org/10.1002/joc.7051>, AIS=1.271, IF=4.069

8.1.3 Reviste indexate ISI

1. **Marin C.**, Vasilescu, J., Marmureanu, L., Ene, D., Preda, L., Mihailescu, M., (2018) Biomass burning aerosols characterization from ground based and profiling measurements, EPJ Web of Conferences, 176, 08013

8.2 Lucrări prezentate la conferințe internaționale

1. **Marin, C.**, Dandocsi, A., Radu, C., Marmureanu, L., and C. Stan, Gas concentration variations and source assessment during winter in Magurele, Romania, THE 6th International Colloquim “Physics Of Materials” (PM 6), Bucharest, Romania, 2018 (**comunicare orală**);
2. **Marin, C.**, Marmureanu, L., Andrei, S., Antonescu, B., Boldeanu, M., Vasilescu, J., Dandocsi, A., Biomass burning emissions- multianul statistics in Romania, International Conference Environment at a Crossroads: SMART approaches for a sustainable future- EcoSmart, Bucharest, Romania, 2019 (**comunicare orală**);
3. **Marin, C.**, Marmureanu, L., Andrei, S., Antonescu, B., Ene, D., Boldeanu, M., Vasilescu, J., Vitelaru, C., Cadar, O., Levei, E., A Major Saharan Dust Intrusion Over Romania, WeBIOPATR19, Belgrad, Serbia, 2019 (**comunicare orală**);
4. **Marin, C.**, et al, Overview of the WASTE project and Romanian contribution, Science for Environment and climate in Romania, 2021 (**comunicare orală**);
5. **Marin, C.**, Noblet, C., Amodeo, T., Aujay-Plouzeau, R., Karoski, N., Lestremau, F., Petit, J.-E., Truong, F., Besombes, J.-L., Favez, O., Gros, V., Marmureanu, L., Albinet, A., A preliminary study of real-time measurements of secondary organic aerosol (SOA) formation and aging from ambient air in a potential aerosol mass reactor (PAM) in the Paris area, ELSEDIMA, Cluj-Napoca, Romania, 2018 (poster)
6. **Marin, C. A.**, Marmureanu, L., Dandocsi, A., Antonescu, B., Andrei, S., Radu, C., and Stan, C., Winter Intensive Measurement Campaign at Magurele, Romania, European Aerosol Conference, Suedia, 2019 (poster)
7. Marmureanu, L., Dandocsi, A., **Marin, C. A.**, Oikonomou, K., Sciare, J., Assessment of black carbon influences on air quality in a suburban area from eastern Europe during winter season, European Aerosol Conference, Suedia, 2019 (poster)

8. Vasilescu, J., Marmureanu, L., **Marin, C. A.**, Dandocsi, A., Multiannual seasonal analysis of submicron aerosol variability and organic fraction sources at Magurele site, European Aerosol Conference, Suedia, 2019 (poster)