



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI  
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI,  
PROTECȚIEI SOCIALE ȘI  
PERSOANELOR VÂRSTNICE  
AMPOSDRU



Fondul Social European  
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale  
2007-2013



MINISTERUL  
EDUCAȚIEI  
NAȚIONALE  
OIPOSDRU



UNIVERSITAS  
GALATIENSIS

**Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați**  
**Școala doctorală de Inginerie**



**TEZĂ DE DOCTORAT**

**- REZUMAT -**

**DETERMINAREA DIOXIDULUI DE AZOT  
TROPOSFERIC UTILIZÂND TEHNICA DOAS MULTI-  
PLATFORME**

**Conducător științific:**

**Prof. univ.dr.ing. Lucian-Puiu GEORGESCU**

**Doctorand:**

**ing. Daniel-Eduard CONSTANTIN**

**Seria I4 Nr.16**

**GALAȚI**

**2013**



**ROMÂNIA**  
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați



MINISTERUL  
EDUCAȚIEI  
NAȚIONALE

29226/18.11.2013

**C ă t r e**

Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați vă face cunoscut că, în data de **14.12.2013** ora **11.00**, în sala **FORINFO** a **Facultății de Științe și Mediu**, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată: **„DETERMINAREA DIOXIDULUI DE AZOT TROPOSFERIC UTILIZÂND TEHNICA DOAS MULTI - PLATFORME”**, elaborată de doamna/domnul **CONSTANTIN DANIEL - EDUARD**, în vederea conferirii titlului științific de doctor în domeniul de doctorat **Inginerie industrială**.

Comisia de doctorat are următoarea componență :

- |                                  |   |
|----------------------------------|---|
| <b>1. Președinte</b>             | <b>Conf.univ.dr. Jenică CRÂNGANU</b><br>Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați             |
| <b>2. Conducător de doctorat</b> | <b>Prof.univ.dr.ing. Lucian - Puiu GEORGESCU</b><br>Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați |
| <b>3. Referent oficial</b>       | <b>Prof.univ.dr.ing. Dan - Nicolae ROBESCU</b><br>Universitatea POLITEHNICA din București     |
| <b>4. Referent oficial</b>       | <b>Prof.univ.dr.ing. Cristina COSTACHE</b><br>Universitatea POLITEHNICA din București         |
| <b>5. Referent oficial</b>       | <b>Conf.univ.dr. Mirela VOICULESCU</b><br>Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați           |

Cu această ocazie vă transmitem rezumatul tezei de doctorat, și vă invităm să participați la susținerea publică. În cazul în care doriți să faceți eventuale aprecieri sau observații asupra conținutului lucrării, vă rugăm să le transmiteți în scris pe adresa universității: str. Domnească nr. 47, 800008 Galați, Fax 0236 / 461353, e-mail rectorat@ugal.ro.



**Re c t o r,**

**Prof. univ. dr. ing. Ilie Gabriel BÎRSAN**

*Murat*

## MULȚUMIRI

Studiile prezentate în această teză au fost realizate cu sprijinul mai multor persoane cărora doresc să le aduc pe această cale mulțumiri.

În primul rând doresc să mulțumesc domnului Prof.Dr.Ing. Lucian P. Georgescu, sub îndrumarea căruia am realizat această teză, pentru sfaturile, indicațiile și discuțiile științifice care au avut un rol important în realizarea acestei lucrări științifice.

Deasemeni doresc să mulțumesc doamnei Conf.Dr.Fiz. Mirela Voiculescu, care pe parcursul celor trei ani de doctorat, mi-a oferit un sprijin important în toate activitățile realizate în cadrul școlii doctorale.

Mulțumiri speciale aduc colegului meu Alexis Merlaud, de la Institutul Belgian pentru Spațiu și Aeronomie (BIRA-IASB), din Bruxelles, pentru amabilitatea și sprijinul științific oferit la dezvoltarea cunoștințelor și cercetărilor mele în domeniul spectroscopiei optice de absorbție diferențială.

Doresc să mulțumesc întregului grup de la BIRA-IASB și în special lui Dr. Michel Van Roozandael, Caroline Fayt, Dr. François Hendrick și Gaia Pinarci, pentru numeroasele discuții științifice purtate pe perioada stagiului de opt luni efectuat la BIRA-IASB.

Doresc să aduc mulțumiri în continuare următoarelor persoane pentru discuțiile științifice purtate, sau suportul tehnic oferit la realizarea unor experimente științifice și elaborarea tezei: Conf.Dr. Fizician Gabriel Murariu, Dr. Ioan Balin, Dr. Adrian Covăsnianu, Dr.Ing. Marius Cazacu, Florin Mingireanu, Ionuț Mocanu, Ionel Ferțu, Aurel Chiriac, Vicol Ilie și Albert Malaxa.

La sfârșit doresc să mulțumesc familiei și prietenilor pentru tot sprijinul afectiv și moral pe care mi l-au oferit, sprijin ce a avut o contribuție importantă la realizarea acestei teze.

Studiile și experimentele științifice prezentate în această teză au fost finanțate prin programul POSDRU/107/1.5/S/76822 TOPACADEMIC și cofinanțat de Guvernul României și Universitatea Dunărea de Jos din Galați.

## CUPRINS

	Teză	Rezumat teză
<b>MULȚUMIRI</b>	iii	<b>2</b>
<b>CUPRINS</b>	iv	<b>3</b>
<b>REZULTATELE CERCETĂRII</b>	viii	<b>6</b>
<b>Introducere</b>	xii	<b>12</b>
<b>Notății și abrevieri</b>	xv	<b>13</b>
<b>CAPITOLUL 1</b>		<b>15</b>
<b>Aspecte generale privind atmosfera terestră</b>	1	
1.1 COMPOZIȚIA ȘI DINAMICA ATMOSFEREI	1	
1.2 OXIZII DE AZOT ÎN ATMOSFERĂ	5	
1.3 TEHNICI DE MĂSURARE PENTRU NO <sub>2</sub> ȘI NO <sub>x</sub>	9	
1.3.1 TEHNICI IN-SITU	10	
1.3.2 TEHNICI CE UTILIZEAZĂ TELEDETECȚIA	10	
1.4 ROLUL NO <sub>x</sub> ÎN PROCESELE CHIMICE DIN ATMOSFERĂ	10	
1.4.1 CICLUL NO <sub>x</sub> ȘI HO <sub>x</sub>	11	
1.4.2 NO <sub>2</sub> ȘI OZONUL TROPOSFERIC	12	
1.4.4 MODELE SPAȚIO-TEMPORALE PENTRU NO <sub>2</sub>	13	
1.5 ROLUL NO <sub>x</sub> ÎN SCHIMBĂRILE CLIMATICE	15	
1.6 EFECTUL NO <sub>2</sub> ASUPRA SĂNĂTĂȚII UMANE	15	
<b>CAPITOLUL 2</b>		<b>16</b>
<b>Principiile observației, instrumentație și analiză</b>	17	
2.1 SPECTRUL SOLAR	17	
2.2 INTERACȚIUNEA RADIAȚIEI CU ATMOSFERA	18	
2.2.1 ABSORBȚIA	19	
2.2.2 DIFUZIA ELASTICĂ	19	
2.3. SPECTROSCOPIA OPTICĂ DE ABSORBȚIE DIFERENȚIALĂ	21	
2.3.1 ELEMENTE DE BAZĂ ÎN SPECTROSCOPIA DE ABSORBȚIE DIFERENȚIALĂ	21	
2.3.2 PRINCIPIUL DOAS	22	
2.3.3. DOAS PASIV	25	
2.3.4 URME DE GAZ DETERMINATE PRIN DOAS	26	
2.4 TRANSFER RADIATIV	28	
2.4.1 MODELE DE TRANSFER RADIATIV DE DIFUZIE UNICĂ	28	

2.4.2 MODELE DE TRANSFER RADIATIV CU DIFUZIE MULTIPLĂ	29	
2.4.3 MODELUL DE TRANSFER RADIATIV UTILIZAT	30	
2.4.5 FACTORUL DE MASĂ ATMOSFERIC ȘI FUNCȚIA DE PONDERE	31	
2.4.6 CALCULAREA AMF	31	
2.5 INSTRUMENTATIE. COMPONENTELE SISTEMELOR DOAS	32	
2.6 INSTRUMENTE FOLOSITE	33	
2.6.1 DETECTOARE CCD ȘI CMOS	33	
2.6.2 SPECTROMETE UTILIZATE	34	
2.7 ANALIZA SOFTWARE		
<b>CAPITOLUL 3</b>		<b>20</b>
<b>Studiu asupra poluării rezultate din traficul auto într-o așezare urbană (București)</b>	37	
3.1 ASPECTE GENERALE PRIVIND POLUAREA ȘI TRAFICUL AUTO DIN BUCUREȘTI	45	
3.2 DATE EXPERIMENTALE	46	
3.3 REZULTATE ȘI DISCUȚII	46	
3.4 CONCLUZII	49	
<b>CAPITOLUL 4</b>		<b>22</b>
<b>Determinarea NO<sub>2</sub> utilizând instrumentele satelitare: GOME-1, SCIAMACHY, OMI și GOME-2</b>	50	
4.1 ASPECTE GENERALE	50	
4.1.1 GEOMETRIA NADIR	52	
4.1.2 GEOMETRIA LIMB	53	
4.2 INSTRUMENTELE SATELITARE UV-VIS: GOME, SCIAMACHY, OMI ȘI GOME-2	53	
4.3 UTILIZAREA SENZORILOR SATELITARI PENTRU DETERMINAREA NO <sub>2</sub>	56	
4.4 DATE ȘI METODOLOGIE	57	
4.5 ANALIZA DATELOR SATELITARE LA NIVEL DE ORAȘ	59	
4.6 CORELAȚII ÎNTRE DATELE SATELITARE ȘI OBSERVAȚIILE DE LA SOL	66	
4.7 CONCLUZII	73	
<b>CAPITOLUL 5</b>		<b>26</b>
<b>Determinarea NO<sub>2</sub> utilizând tehnica DOAS la bordul unui automobil</b>	74	
5.1 DESCRIEREA SISTEMULUI DOAS MOBIL	74	
5.2 MĂSURĂTORI EFECTUATE ÎN ROMÂNIA	74	
5.2.1 ALGORITMUL DE DETERMINARE A COLOANEI VERTICALE DE NO <sub>2</sub>	75	
5.2.2 ANALIZA VCD OBȚINUT	85	
5.2.3 ESTIMAREA ERORILOR	86	
5.2.4 COMPARAȚIE A MĂSURĂTORILOR MOBILE CU DATELE SATELITARE	89	
5.3 PARTICIPARE LA CAMPANIA MAD-CAT GERMANIA	92	

5.4 MĂSURĂTORI EFECTUATE ÎN EUROPA (GERMANIA, AUSTRIA, UNGARIA)	96	
5.5 COMPARAȚII CU OBSERVAȚIILE SENZORULUI OMI PE TRASEUL MAINZ- BUDAPESTA	99	
5.6 CONCLUZII	100	
<b>CAPITOLUL 6</b>		<b>36</b>
<b>Determinarea NO<sub>2</sub> utilizând tehnica DOAS la bordul unui motodeltaplan</b>	102	
6.1 STADIUL ACTUAL AL MĂSURĂTORILOR DOAS AEROPURTATE	102	
6.2 DESCRIERE EXPERIMENTALĂ	103	
6.3 DETERMINAREA COLOANEI VERTICALE DE DENSITATE DE NO <sub>2</sub>	105	
6.3.1 ANALIZA DOAS. DETERMINAREA SCD	105	
6.3.2 DETERMINAREA AMF	108	
6.3.3 DETERMINAREA VCD TROPOSFERIC	109	
6.4 REZULTATE ȘI DISCUȚII	110	
6.4.1 INTERPRETAREA VCD TROPOSFERIC REZULTAT	110	
6.4.2 CALCULAREA CONCENTRAȚIEI VOLUMICE DIN VCD-URILE DETERMINATE	113	
6.4.3 COMPARAȚII CU DATELE SATELITARE	115	
6.5 CONCLUZII	116	
<b>CAPITOLUL 7</b>		<b>41</b>
<b>Determinarea NO<sub>2</sub> utilizând tehnica DOAS la bordul unui avion fara pilot – UAV</b>	117	
7.1 STADIUL ACTUAL AL UTILIZĂRII UAV ÎN MONITORIZAREA ATMOSFEREI	117	
7.2 SISTEMUL SWING-UAV	117	
7.2.1 INSTRUMENTUL ȘI TIPUL SCANĂRII UTILIZATE	117	
7.2.2 GEOMETRIA INSTRUMENTULUI	118	
7.2.3 EXEMPLU DE CALCUL AL UNUI SEGMENT DE SCANARE SWING	119	
7.2.4 DESCRIEREA TEHNICĂ A INSTRUMENTULUI SWING	122	
7.3 REZULTATE PRELIMINARE	125	
7.4 CONCLUZII ȘI PERSPECTIVE	128	
<b>CAPITOLUL 8</b>		<b>45</b>
<b>Concluzii și perspective</b>	129	
<b>BIBLIOGRAFIE</b>	133	<b>48</b>

## REZULTATELE CERCETĂRII\*

### LUCRĂRI ISI

**L1. D.E. Constantin**, M. Voiculescu, L. Georgescu, C. Trif, E. Karakolios, A. Mamoukaris, K. Xipolitos, *Imprint of Road Vehicles Dynamics on Atmospheric Pollution. Case Study: Bucharest City 2007–2010*, Journal of Environmental Protection and Ecology , ISSN 1311-5065, Vol. 13, No 2A, 837-843, **2012**, (FI=0.259).

**L2.** Efthymios A.; Karakolios; Fokion K. Vosniakos; Alexandros Mamoukaris; Konstantinos Xipolitos; **Daniel E. Constantin**, *Vehicle emissions in the city of Leptokaria (Greece) and its contribution to the atmospheric air and noise pollution*, Fresenius Environmental Bulletin, PSP Volume 22, No.3a,897-883, **2013**, (FI=0.66).

**L3. Constantin, D.E.**; Merlaud, A.; Van Roozendaal, M.; Voiculescu, M.; Fayt, C.; Hendrick, F.; Pinardi, G.; Georgescu, L. *Measurements of Tropospheric NO<sub>2</sub> in Romania Using a Zenith-Sky Mobile DOAS System and Comparisons with Satellite Observations*. Sensors, 13, 3922-3940, **2013**, (FI=1.953)

**L4. D.E. Constantin**, M. Voiculescu, L. Georgescu, *Satellite Observations Of NO<sub>2</sub> Trend Over Romania*, The Scientific World Journal, **2013**, (FI=1.73), (acceptată, în curs de publicare).

### LUCRĂRI BDI/B

**B1.** Covasnianu, A., Cazacu, M., Merlaud, A., Bechara, J., Carbuțaru, V.-D., and **Constantin, D.-E.**, *Tropospheric exploration above Moldavia province: trace gas measurements ATR-42 flight as0729 on the 16th of July 2007*, Present Environment And Sustainable Development, Nr. 2, Pp. 101-109, **2008**.

**B2. Daniel Constantin**, Florin Mingireanu, Ionut Mocanu, Lucian Georgescu, Gabriel Murariu, *Statistical approaching in carbon-oxide concentration monitoring process*, The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati , Fascicle IX , Metallurgy and materials science, Year XXIX, pag.104-108, May **2011** Special Issue, ISSN 1453-083X.

**B3.** Florin Mingireanu, **Daniel Constantin**, Ionut Mocanu, Lucian Georgescu, Gabriel Murariu, *Improved methods in NO concentration daily monitoring process and analyze. case study: Bucharest – Berceni area* The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati , Fascicle IX , Metallurgy and materials science, Year XXIX, pag.113-117, May **2011** Special Issue, ISSN 1453-083X.

**B4.** Ionut MOCANU, **Daniel Constantin**, Florin Mingireanu, Lucian Georgescu, Gabriel Murariu, *Global model approaching for carbon oxide in Bucharest area*, The Annals of

"Dunarea de Jos" University of Galați, Fascicle IX, Metallurgy and materials science , Year XXIX, pag.118-122, May 2011 Special Issue, ISSN 1453-083X.

**B5. D.E. Constantin**, M. Voiculescu, L. Georgescu, *Platforms for passive DOAS method in atmospheric research: present and future*, Annals of "Dunarea de Jos" University of Galați Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics, fascicle II, YEAR III (XXXIV) 2011, No. 2, pag. 228-234.

### **PROCEEDINGS**

**P1.** Covasnianu, A.; Cazacu, M.; **Constantin, E.D.**; Balin, I.; O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> *Urban Processes: Point Monitor Measurement & Interpretation in Bucharest-Spring 2006*, 1st International Summer School on Optoelectronic Techniques for Environmental Monitoring and Risk Assessment; Editor INOE, Baia Mare, 217-221, 2006. ISBN 973-85818-8-5.

**P2. Constantin, E.D.**; Covasnianu, A.; Cazacu, M.; Balin, I.; O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> *Urban Processes: interpretation Bucharest- May 2006*, 1st International Summer School on Optoelectronic Techniques for Environmental Monitoring and Risk Assessment, Editor INOE, Baia Mare, 277-281, 2006. ISBN 973-85818-8-5;

**P3.** Cazacu, M.; **Constantin, E.D.**; Covasnianu, A.; Balin, I.; O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> *urban processes: point monitor measurement & interpretation in Bucharest – spring 2006*; 1st International Summer School – Optoelectronic Techniques for Environmental Monitoring and Risk Assessment 31 iulie – 9 august 2006, Baia Mare. ISBN 973-85818-8-5;

**P4. D.E. Constantin**, A. Merlaud, C. Fayt, M. Voiculescu, M. van Roozendaal, I. Balin and L. P. Georgescu, *Measurements of tropospheric NO<sub>2</sub> in a Romanian region using a mobile DOAS system*. Optoelectronic Techniques and Environmental Monitoring, ISSN 20066-865,pag. 41-48, 2011.

**P5.** Florin Mingireanu, Gabriel Murariu, Lucian Georgescu, Ionut Mocanu, **Daniel Constantin**, *Improved observation monitoring system using UAV*, Optoelectronic Techniques and Environmental Monitoring, ISSN 20066-8651, pag.168-175, 2011.

**P6.** A. Merlaud, **D.E. Constantin**, F. Mingireanu, I. Mocanu, C. Fayt, J. Maes, G. Murariu, M. Voiculescu, L. Georgescu, and M. Van Roozendaal, *Small Whiskbroom Imager for Atmospheric Composition Monitoring (SWING) from an Unmanned Aerial Vehicle (UAV)*, Proceedings of the 21st ESA Symposium on European Rocket and Balloon Programmes and related Research, 2013.



## **LUCRĂRI COMUNICATE ÎN CADRUL CONFERINTELOR**

### **PREZENTĂRI ORALE**

**O1. D.E. Constantin**, M. Voiculescu and L. P. Georgescu, *Measurements of tropospheric NO<sub>2</sub> in Romania using a zenith-sky (&nadir) mobile doas system and comparisons with satellites*, prezentare orală în cadrul conferinței “The Second PhD Student Symposium”, Galați, România, 2012.

### **PREZENTĂRI POSTER**

**PO1. Daniel Constantin**, Florin Mingireanu, Ionut Mocanu, Lucian Georgescu, Gabriel Murariu, *Statistical approaching in carbon-oxide concentration monitoring process*, prezentare în cadrul conferinței internaționale TEME2011, 18-20 Mai 2011.

**PO2. D.E. Constantin**, M. Voiculescu, C. Dragomir, L. Georgescu and I. Balin, *Satellite observations of NO<sub>2</sub> trend over Romania with GOME, SCIAMACHY and OMI*, prezentare în cadrul conferinței internaționale "The 5th International DOAS Workshop", Mainz, Germania, 13-15 iulie 2011.

**PO3. D. E. Constantin**, A. Merlaud, C. Fayt, M. Voiculescu, M. van Roozendaal, I. Balin and L. P. Georgescu, *Measurements of tropospheric NO<sub>2</sub> in a Romanian region using a mobile DOAS system*, prezentare în cadrul conferinței internaționale "5th Workshop on Optoelectronic Techniques for Environmental Monitoring", Ilfov, România, 28-30 Septembrie 2011.

**PO4. D.E. Constantin**, M. Voiculescu, I. Balin, L. Georgescu, C. Dragomir, *An image of atmospheric pollution in Romania for the period 1990-2010 using ground and space – based measurements and correlation with possible sources*, prezentare în cadrul conferinței internaționale BENA ECB2011, 10-13 Noiembrie 2011

**PO5. D.E. Constantin**, M. Voiculescu, I. Balin, L. Georgescu, C. Trif, *Imprint of road vehicles dynamics on atmospheric pollution case study: Bucharest city 2007-2010*, prezentare în cadrul conferinței internaționale BENA ECB2011, 10-13 Noiembrie 2011.

**PO6. C. Trif, S. Dragan, M. Voiculescu, D.E. Constantin, G. Murariu, L. Georgescu**, *Map of flood hazard for small river basins using ARCGIS FLOOD Model*, prezentare în cadrul conferinței internaționale BENA ECB2011, 10-13 Noiembrie 2011.

**PO7. C. M. Dragomir, M. Voiculescu, V. Cartas, L. P. Georgescu, D. E. Constantin**, *Analysis of urban air pollutants and link to meteorological parameters in an urban environment*, prezentare în cadrul conferinței internaționale BENA ECB2011, 10-13 Noiembrie 2011.

**PO8. C. M. Dragomir, M. Voiculescu, W. Klaassen, L. P. Georgescu, D.E. Constantin**, *Filling gaps in Eddy – covariance flux measurements using linear regression method*, prezentare în cadrul conferinței internaționale BENA ECB2011, 10-13 Noiembrie 2011.

**PO9. D.E Constantin**, A. Merlaud, M. Van Roozendael, F. Mingireanu, M. Voiculescu, and L.P.Georgescu, *Tropospheric NO<sub>2</sub> mapping using DOAS from an UAV*, prezentare în cadrul conferinței internaționale METAMORPHOSE, 27 ianuarie 2012, Université catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, Belgia.

**PO10. D.E Constantin**, A. Merlaud, M. Van Roozendael, F. Mingireanu, M. Voiculescu, and L.P.Georgescu, *DOAS monitoring of tropospheric NO<sub>2</sub> from an UAV*, prezentare în cadrul conferinței internaționale EGU2012, Geophysical Research Abstracts Vol. 14, EGU2012-862, 2012.

**PO11. A. Merlaud, D.E. Constantin**, M. Van Roozendael, J. Maes, C. Fayt, F. Mingireanu, M. Voiculescu, G. Murariu, L.P. Georgescu, *SWING-UAV: Small Whiskbroom Imager for atmospheric compositioN monitorinG from an UAV*, prezentare în cadrul conferinței internaționale AGU Fall meeting, San Francisco, USA, 3-7 Decembrie, 2012.

**PO12. D.E. Constantin**, M. Voiculescu, *Sea surface temperature a link between clouds, solar radiation, cosmic rays, precipitations and aerosols*, prezentare în cadrul școlii “Sun2climate school : Impact of solar variability on the Earth's climate”, 10-15 Martie 2013 Thessaloniki, Grecia.

### **PARTICIPĂRI ÎN PROIECTE DE CERCETARE NATIONALE**

- Program IDEI, SOLar Activity and Clouds: causal or casual Effect? (SOLACE), PN-II-ID-PCE-2011-3-0709, coordonator: Universitatea Dunărea de Jos Galați.
- Program Capacități Modulul III 430/2010, Bilateral România – R. Moldova, Gestionarea durabilă a solurilor antropizate prin monitorizare și tehnologii ecologice de remediere, coordonator: Universitatea Dunărea de Jos Galați.

\*Lucrările prezentate vor fi citate în teză împreună cu numărul indicativului lucrării respective.

## Notății și abrevieri

<b>AMF</b>	<i>Factor de Masă Atmosferic/ Air-Mass Factor</i>
<b>APMB</b>	Agencia pentru Protecția Mediului București
<b>BIRA-IASB</b>	<i>Institutul Belgian pentru Aeronomie Spatială/ Belgisch Instituut voor Ruimte-Aëronomie - Institut d'Aéronomie Spatiale de Belgique</i>
<b>CCD</b>	<i>Dispozitiv cu Cuplaj de Sarcină/ Charge-Couple Device</i>
<b>CET</b>	Centrala Electrică de Termoficare
<b>CFC</b>	CloroFluoroCarburi
<b>CMOS</b>	<i>Semiconductor Complementar Metal-Oxid/ Complementary Metal Oxide Semiconductor</i>
<b>COV</b>	Compuși Organici Volatili
<b>DOAS</b>	<i>Spectroscopie Optică de Absorbție Diferențială/ Differential Optical Absorption Spectroscopy</i>
<b>DSCD</b>	<i>Coloană de Densitate Diferențială Optică/ Differential Slant Column Density</i>
<b>ENVISAT</b>	<b>ENVIronmental SATellite</b>
<b>ERS-2</b>	Second <b>E</b> uropean <b>R</b> emote <b>S</b> ensing satellite
<b>ESA</b>	European Space Agency
<b>FI</b>	Factor de Impact
<b>FWHM</b>	Full Width at Half Maximum
<b>GOME</b>	Global Ozone Monitoring Experiment
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Apa
<b>HCHO</b>	Formaldehida
<b>MAD-CAT</b>	Multi Axis Doas - Comparison campaign for Aerosols and Trace gases
<b>MAXDOAS</b>	Multi-AXis DOAS
<b>MetOp</b>	<b>M</b> eteorological <b>O</b> perational satellite
<b>MPI</b>	Max Planck Institute
<b>NDACC</b>	Network for the <b>D</b> etection of <b>A</b> tmospheric <b>C</b> omposition <b>C</b> hange
<b>NO<sub>2</sub></b>	Dioxide de azot
<b>O<sub>3</sub></b>	Ozon
<b>O<sub>4</sub></b>	Tetraoxigen
<b>OMI</b>	<b>O</b> zone <b>M</b> onitoring <b>I</b> nstrument
<b>Ppb</b>	parts per bilion

<b>RTM</b>	<i>Model de Transfer Radiativ</i> / <b>Radiative Transfer Model</b>
<b>SCD</b>	<i>Coloană Oblică de Densitate</i> / <b>Slant Column Density</b>
<b>SCIAMACHY</b>	<b>SC</b> anning <b>I</b> maging <b>A</b> bsorption spectro <b>M</b> eter for <b>A</b> tmospheric
<b>SLP</b>	<b>Strat Limită Planetar</b>
<b>SWING</b>	<b>S</b> mall <b>W</b> hiskbroom <b>I</b> mager for trace gases monito <b>R</b> i <b>NG</b>
<b>SZA</b>	<i>Unghi Solar Zenital</i> / <b>Solar Zenith Angle</b>
<b>TEMIS</b>	<b>T</b> ropospheric <b>E</b> mission <b>M</b> onitoring <b>I</b> nternet <b>S</b> ervice
<b>UAV</b>	<i>Aparat de Zbor fără Pilot</i> / <b>U</b> n <b>M</b> anned <b>A</b> erial <b>V</b> ehicle
<b>UGAL</b>	Universitatea Dunarea de Jos din Galați
<b>UV</b>	<b>U</b> ltra <b>V</b> iolet
<b>VCD</b>	<i>Coloană Verticală de Densitate</i> / <b>V</b> ertical <b>C</b> olumn <b>D</b> ensity
<b>VIS</b>	<b>V</b> izibil
<b>WMO</b>	<b>W</b> orld <b>M</b> eteorological <b>O</b> rganization

## INTRODUCERE

Atmosfera, alături de apă și sol, reprezintă un element vital pentru existența vieții pe Terra. Deși reprezintă o fracție extrem de mică din masa Pământului, atmosfera apără planeta de radiațiile solare și cosmice și menține viața.

Chiar dacă în ultimile decenii poluarea atmosferică a devenit un termen obișnuit, primele sesizări privind poluarea aerului au fost raportate încă din antichitate (Seneca, 61 d.H.).

Urmele de gaze din atmosferă sau constituienții minori prezintă concentrații scăzute raportat la volumul atmosferei, însă prezintă un rol critic în aspectele legate de mediu. Acești constituienți minori sunt responsabili de numeroase fenomene, începând de la smogul fotochimic și ploile acide, până la rarefierea stratului de ozon și schimbările climatice. Concentrațiile gazelor cu efect de seră, cum ar fi dioxidul de carbon ( $\text{CO}_2$ ), metanul ( $\text{CH}_4$ ) și protoxidul de azot ( $\text{N}_2\text{O}$ ) au crescut, depășind valorile cunoscute ca naturale. Aceste urme de gaze prezintă implicații fundamentale în echilibrul radiativ al atmosferei terestre.

În contextul complexității poluării atmosferice, datorită proceselor de transformare și transport al poluanților gazoși în atmosferă, ținând cont de faptul că atmosfera în sine este un mediu în continuă mișcare și transformare, noi abordări sunt necesare pentru determinarea și cuantificarea exactă a nivelului de poluare. Pentru identificarea unor soluții viabile în reducerea impactului fenomenului negativ de poluare atmosferică, este necesară o cunoaștere comprehensivă a fenomenului, astfel încât întrebări precum ‘de ce?’, ‘cum?’, ‘cât?’, ‘când?’, ‘unde?’ să poată primi răspunsuri concrete și precise. Metodele de determinare a poluării atmosferice ce au la bază teledetecția, prin acuratețea și utilizarea lor la scară globală, sunt folosite cu succes la investigarea și înțelegerea fenomenului de poluare atmosferică.

Metoda DOAS utilizată pentru determinarea cantitativă a constituienților atmosferici, reprezintă una dintre metodele de teledetecție utilizate cu succes în determinarea poluării atmosferice, atât la nivel troposferic cât și la nivel stratosferic.

Tehnica DOAS reprezintă o metodă relativ ieftină și accesibilă în măsurarea poluării atmosferice. Întrucât poluarea atmosferică este un fenomen care se resimte atât la nivel local cât și la nivel global, tehnica DOAS poate fi utilizată pentru monitorizarea gazelor din atmosferă, la nivel global prin intermediul sateliților spațiali, iar la nivel regional și local prin intermediul unor platforme mobile uzuale, precum: autoturisme, vapoare, avioane, etc. Cercetări privind utilizarea tehnicii DOAS la bordul unor platforme mai puțin convenționale, precum avioanele fără pilot (UAV), reprezintă un obiectiv de cercetare important pentru aproape toate institutele de cercetare care lucrează în acest domeniu.

Pentru o mai bună înțelegere a fenomenului de poluare atmosferică sunt necesare mai multe metode și tehnici care să fie utilizate concomitent, iar rezultatele obținute să fie comparate pentru verificare și validare. În cazul tehnicii DOAS, metodă ce poate fi folosită atât din spațiu cât și de la sol, o utilizare concomitentă a celor două abordări, de sus în jos și de jos în sus, prezintă un rol important în înțelegerea fenomenului de poluare. Acest tip de abordare este util în verificarea și validarea rezultatelor obținute.

Unul dintre obiectivele acestei teze de doctorat este de a contribui la o mai bună înțelegere a rolului oxizilor de azot în atmosferă, prin studierea conținutului de dioxid de azot ( $\text{NO}_2$ ) din troposferă și stratosferă, prin caracterizarea cantitativă a variației sale spațiale și temporale. În acest scop a fost determinat numărul de molecule de  $\text{NO}_2$ , integrat vertical pe

coloane din atmosferă. Această procedură a fost realizată atât pentru troposferă cât și pentru stratosferă, utilizând măsurători la sol și din spațiu, cu ajutorul instrumentelor DOAS. Alături de instrumentele DOAS au fost utilizate și modele chimice de transport în atmosferă.

Observațiile DOAS la sol statice, mobile și satelitare prezintă, fiecare în parte, diferite limitări. Instrumentele fixe de la sol monitorizează doar un singur punct de observație. Măsurătorile mobile, cele de la sol sunt limitate de căile de acces, iar cele aeriene prezintă limitări de survolare și de încorporare a instrumentelor la bordul lor. Observațiile satelitare acoperă întreg globul cu măsurători, dar datorită faptului că acestea sunt realizate din spațiu, rezoluția măsurătorilor (pixelul) este de ordinul  $\text{km}^2$ . Limitarea în acest caz constă în faptul că sursele care prezintă suprafață și intensitate mică (drumuri, orașe mici, etc.) nu sunt vizibile. O limitare comună a observațiilor satelitare și a celor de la sol, o reprezintă abilitatea lor slabă de a obține informații legate de profilul atmosferic. Dificultatea de a obține informații cu privire la profilul atmosferic este dată de faptul că distribuția verticală este neglijată atunci când se măsoară coloana totală.

În această teză sunt prezentate cercetări privind utilizarea tehnicii DOAS la bordul unor platforme mobile ce operează în spațiu, în atmosfera terestră sau la sol. Teza se concentrează pe cercetări privind determinarea și distribuția în atmosferă, la nivel de coloană verticală troposferică a dioxidului de azot, utilizând tehnica DOAS la bordul următoarelor platforme: sateliți, autoturism, motodeltaplan și a avion fără pilot (UAV). Teza este organizată în opt capitole. Capitolul 1 prezintă aspecte generale privind atmosfera și oxizii de azot din troposferă. În Capitolul 2 sunt introduse noțiuni legate de interacțiunea radiației cu atmosfera, principiul DOAS și transferul radiativ prin atmosferă, instrumentația DOAS și analiza software a spectrelor înregistrate. Un studiu asupra poluării atmosferice rezultate din traficul auto într-o așezare urbană este prezentat în Capitolul 3. În Capitolul 4 este prezentat un studiu asupra poluării cu  $\text{NO}_2$  din troposferă, realizat cu ajutorul instrumentelor satelitare GOME, SCIAMACHY, OMI și GOME-2. Acest studiu are ca subiect poluarea cu  $\text{NO}_2$  din România, pentru perioada 1996-2010. În acest studiu este prezentată variația lunară de  $\text{NO}_2$  troposferic, observat din spațiu, pentru câteva orașe principale din România. Pentru București sunt prezentate comparații între datele satelitare, obținute de la OMI și datele de la stațiile de monitorizare aparținând agenției locale de protecție a mediului. Capitolul 5 prezintă un instrument DOAS operat la bordul unui autoturism. Acest instrument a fost utilizat pentru măsurători în România, Ungaria, Austria și Germania. Tot în acest capitol sunt prezentate rezultate din cadrul campaniei MAD-CAT (Multi Axis Doas-Comparison campaign for Aerosols and Trace gases) ce a avut loc în orașul Mainz din Germania în perioada 7 iunie - 5 iulie 2013. În Capitolul 6 sunt prezentate măsurători DOAS realizate la bordul unui motodeltaplan. Capitolul 7 prezintă un sistem de monitorizare a  $\text{NO}_2$  ce utilizează tehnica DOAS la bordul unui avion fără pilot (UAV). Concluziile și perspectivele sunt prezentate în Capitolul 8.

## **OBIECTIVELE ȘI CONTRIBUȚIILE ȘTIINȚIFICE ALE TEZEI**

Principalele obiective ale acestei teze de doctorat au fost următoarele:

- realizarea unui studiu privind scăderea poluării cu  $\text{NO}_x$  și CO rezultate din traficul auto din municipiul București din perspectiva mai multor factori precum contextul economic și câteva măsuri de protecție a mediului, aplicate de autoritățile locale și naționale;

- realizarea unui studiu asupra poluării cu NO<sub>2</sub> din România utilizând senzori satelitari DOAS;
- identificarea și utilizarea platformelor mobile în vederea realizării de măsurători DOAS;
- dezvoltarea de noi instrumente DOAS capabile să fie încorporate la bordul platformelor mobile;
- realizarea unui algoritm pentru determinarea coloanei verticale de densitate de NO<sub>2</sub> utilizând măsurători în geometria zenit;
- realizarea de măsurători DOAS pe distanțe cât mai lungi și compararea lor cu observațiile senzorilor satelitari;
- compararea observațiilor mobile în geometria zenit cu cele realizate prin metoda MAX-DOAS.

Toate obiectivele propuse au fost îndeplinite cu succes. Contribuțiile originale, privind identificarea de noi platforme, dezvoltarea de noi instrumente și algoritmi pentru determinarea coloanei verticale de densitate de NO<sub>2</sub>, alături de studii originale privind poluarea cu NO<sub>2</sub>, sunt următoarele:

- s-a realizat un studiu în care s-a demonstrat că creșterea prețurilor la combustibili, criza economică ce a început în România în anul 2008, îmbunătățirea calității combustibililor, taxele aplicate pentru înregistrarea mașinilor importate second-hand, programul de înnoire a parcului auto național RABLA și măsurile aplicate pentru îmbunătățirea managementului traficului auto au condus la scăderea poluării cu NO<sub>x</sub> și CO rezultate din traficul auto din municipiul București.
- a fost realizat primul studiu asupra evoluției poluării cu NO<sub>2</sub> din România pentru perioada 1996-2010 utilizând instrumentele satelitare GOME-1, SCIAMACHY, OMI și GOME-2;
- primele măsurători DOAS la bordul unui motodeltaplan din România utilizând un instrument mobil DOAS special adaptat pentru astfel de măsurători. La nivel internațional nu au fost raportate studii privind determinarea NO<sub>2</sub> utilizând DOAS la bordul unui motodeltaplan în geometria nadir;
- s-a dezvoltat un algoritm special pentru determinarea coloanei verticale troposferice de NO<sub>2</sub> din măsurători mobile DOAS în geometria zenit folosind observații DOAS statice la sol, observații satelitare și modele chimice de transport al poluanților din atmosferă.
- s-a dezvoltat un aparat de zbor fără pilot și un instrument DOAS special pentru scanarea atmosferei la diferite unghiuri;
- au fost realizate și prezentate primele măsurători mobile DOAS din România pe o distanță de 800 km, aceste măsurători au fost comparate cu datele satelitare obținute de la instrumentele satelitare OMI și GOME-2;
- au fost realizate și prezentate cele mai lungi măsurători mobile DOAS din Europa realizate într-o singură zi, 1000 km parcursi pe tronsonul rutier Mainz-Viena-Budapesta. Determinările efectuate au fost comparate cu observațiile senzorului satelitar OMI.

## **DISEMINAREA REZULTATELOR CERCETĂRII**

Studiile și cercetările doctorale s-au materializat în 15 lucrări științifice (indexate în bazele de date ISI Web of Knowledge și BDI/B+,B). Au fost publicate 4 articole ISI, 5 articole

proceedings, 6 articole BDI/B+,B. De asemenea am participat cu 12 lucrări poster și o prezentare orală la 9 conferințe științifice din care 8 conferințe internaționale și una națională.

## **CAPITOLUL 1**

### **ASPECTE GENERALE PRIVIND ATMOSFERA TERESTRĂ**

#### **1.1 COMPOZIȚIA ȘI DINAMICA ATMOSFEREI**

Atmosfera este un sistem dinamic, în care constituenții săi gazoși interacționează continuu cu vegetația, oceanele, și organismele biologice. Așa numitul ciclu al gazelor din atmosferă implică o serie de procese fizice și chimice. Gazele sunt produse ca urmare a proceselor chimice în atmosferă, a activităților biologice, vulcanice, expirației, și, în ultimele decenii, ca urmare a proceselor de natură antropică. Gazele sunt îndepărtate din atmosferă prin reacții chimice, activități biologice, procesele fizice din atmosferă, depunere și absorbția de către masele de ocean și uscat.

Atmosfera se poate comporta ca un enorm reactor chimic în care o multitudine de gaze sunt continuu introduse sau eliminate la o vastă scală spațială și temporală. Cele mai frecvente reacții de transformare au loc atunci când două molecule interacționează și, cu ajutorul unei noi reacții, se produce o nouă moleculă. Transformările chimice din atmosferă pot avea loc omogen sau heterogen. Reacțiile omogene au loc într-o singură fază, reacțiile heterogene implică mai multe faze, precum un gaz interacționând cu o suprafață lichidă sau solidă. Aceste procese pot transforma o specie chimică din stadiul său original în care intră în atmosferă, în alt stadiu care poate avea caracteristici similare sau foarte diferite.

#### **1.2 OXIZII DE AZOT ÎN ATMOSFERĂ**

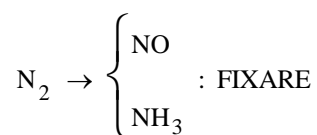
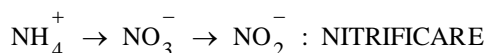
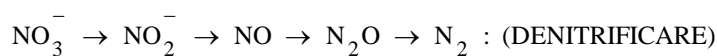
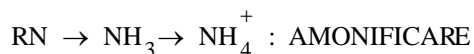
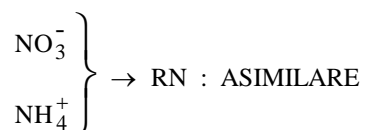
Cei mai importanți compuși ce conțin azot în atmosferă sunt: protoxidul de azot  $N_2O$ , oxidul de azot, dioxidul de azot  $NO_2$ , acidul nitric  $HNO_3$  și amoniacul  $NH_3$ .

Primul dintre acești compuși, protoxidul de azot, este un gaz fără culoare ce este emis aproape în totalitate de către surse naturale, principala sursă fiind acțiunea bacteriilor în sol. Gazul este utilizat ca anestezie și este cunoscut ca și gaz ilariant; al doilea, monoxidul de azot ( $NO$ ) este emis atât de către surse naturale cât și de surse antropogenice. Dioxidul de azot ( $NO_2$ ) este emis în cantități mici, din procesele de ardere împreună cu  $NO$  și este deasemenea format în atmosferă prin oxidarea  $NO$ . Suma  $NO$  și  $NO_2$  este de obicei denumită ca  $NO_x$ . Oxidul nitric este oxidul principal al azotului format la temperaturi înalte în urma combustiei, rezultând din interacțiunile azotului din combustibil cu oxigenul, la temperaturi înalte de ardere. Alți oxizi ai azotului precum  $NO_3$  și  $N_2O_5$  există în atmosferă în cantități relativ mici dar niciunul din acestea nu joacă un rol foarte important în chimia atmosferei. Acidul nitric este un produs oxidativ al  $NO_2$  în atmosferă. Amoniacul ( $NH_3$ ) este emis în primul rând de surse naturale. Nitratul/azotatul de amoniu nu este emis în cantități importante în atmosferă. Fixarea naturală  $N_2$  are loc prin două procese. Prima este acțiunea câtorva organisme ce sunt capabile să convertească  $N_2$  în ionul amoniu ( $NH_4^+$ ), și compuși organici ai azotului. O altă fixare naturală a  $N_2$  are loc în atmosferă prin acțiunea fenomenului de ionizare, precum radiațiile cosmice sau fulgerele. Aceste procese



conduc la formarea oxizilor de azot în atmosferă, ce în ultima fază sunt depozitați pe suprafața Pământului ca nitrați utili (Seinfeld and Pandis, 1998).

Pe lângă fixarea naturală a azotului, activitățile umane au condus la o fixare biologică și industrială prin ardere. Odată crescut nivelul de cultivare a legumelor, nivel ce are o legătură simbiotică cu câteva organisme capabile de fixarea azotului, s-a ajuns la o creștere a azotului fixat în sol. Fixarea azotului prin intermediul industriei constă în principal în producția de îngrășaminte azotoase folosite ca fertilizator. Arderea, de asemenea poate conduce la fixarea azotului ca  $\text{NO}_x$ . În procesele nitrificării, amoniul este oxidat în  $\text{NO}_2$  și  $\text{NO}_3$  de către acțiunea microbiană,  $\text{N}_2\text{O}$  și  $\text{NO}$  fiind produși ai nitrificării. Rezultatul este eliberarea  $\text{N}_2\text{O}$  și denitrificarea. Denitrificarea este realizată de o serie de bacterii și este procesul de refacere a  $\text{N}_2$  în atmosferă. În continuare vor fi prezentate procesele ce au loc în ciclul compușilor azotului (Seinfeld and Pandis, 1998).



## CAPITOLUL 2

### **PRINCIPIILE OBSERVAȚIEI, INSTRUMENTAȚIE ȘI ANALIZĂ**

#### **2.1 SPECTRUL SOLAR**

Radiația solară cuprinde o gamă de radiații de la raze X la unde radio. Natura radiației emise de Soare este determinată de procesele fizice și chimice, ce au loc în interiorul atmosferei. Cea mai mare parte a radiației solare ce călătorește prin sistemul solar, provine din fotosfera solară, un strat relativ subțire (1000 km), la suprafața soarelui, având o temperatură aproximativă de 5900 K. Irradianța totală a Soarelui (fluxul total de energie radiativ-numit și constanta solară S) la o distanță medie de la Pământ la Soare este  $S=1.37 \text{ kW/m}^2$ . Analiza liniilor Fraunhofer relevă prezența a peste 60 de elemente în fotosfera solară, hidrogenul și heliul fiind cele mai prezente.

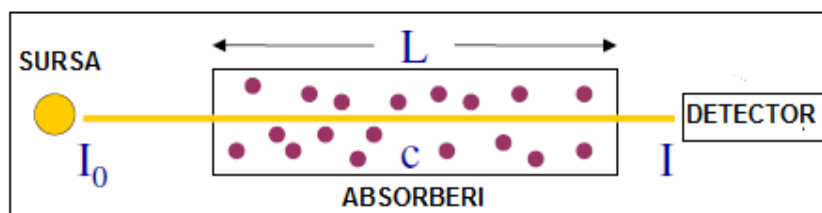
#### **2.2 SPECTROSCOPIA OPTICĂ DE ABSORBȚIE DIFERENȚIALĂ**

O varietate de tehnici spectroscopice utilizează absorbția radiației electromagnetice de către materie (Figura 2.1). Într-o formulare adecvată pentru analiza gazelor sau lichidelor, legea Beer-Lambert poate fi scrisă ca:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp(-\sigma(\lambda) \cdot c \cdot L) \quad (2.1)$$

Unde  $I_0(\lambda)$  reprezintă intensitatea inițială a fasciculului de lumină emis de o sursă de radiație adecvată,  $I(\lambda)$  este intensitatea radiației fasciculului după ce trece printr-un strat cu lungimea  $L$ , în care absorberul este prezent într-o concentrație uniformă  $c$ . Cantitatea  $\sigma(\lambda)$  denotă secțiunea transversală de absorbție la lungimea de undă  $\lambda$ . Secțiunea transversală de absorbție, în funcție de lungimea de undă este o proprietate caracteristică tuturor substanțelor. Determinarea lungimii fasciculului de lumină,  $L$ , este ușor de realizat pentru aplicațiile DOAS active. Odată ce aceste cantități sunt cunoscute, media concentrației de gaz ce trebuie determinată,  $c$ , poate fi calculată din raportul 2.2,  $I_0(\lambda)/I(\lambda)$ :

$$c = \frac{\ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right)}{\sigma(\lambda) \cdot L} = \frac{D}{\sigma(\lambda) \cdot L} \quad (2.2)$$



**Figura 2.1:** Principiul de bază al absorbției spectroscopice pentru detectare unui gaz. Un fascicul de lumină trece printr-un volum  $L$  ce conține un absorber cu concentrația  $c$ . După ce fasciculul parcurge absorberul, intensitatea luminoasă este măsurată de un detector special.

Expresia:

$$D = \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) \quad (2.3)$$

este numită densitatea optică a stratului de absorber dat.

Ecuția 2.2 este baza celor mai multe aplicații ale spectroscopiei de absorbție utilizată în laboratoare, unde intensitățile  $I_0(\lambda)$  și  $I(\lambda)$  sunt determinate prin măsurători fără niciun fel de absorber în fasciculul de lumină.

Aplicația Beer-Lambert reprezintă o provocare în atmosferă, deoarece intensitatea reală  $I_0(\lambda)$  este greu de determinat, așa cum este recepționată de la sursa de lumină în absența oricărui absorber atmosferic. Această determinare ar implica îndepărtarea aerului, sau mai precis a gazului absorber, din atmosferă. Soluția în acest caz este dată de determinarea așa numitei absorbții “diferențiale”, i.e. diferența dintre absorbția a două lungimi de undă diferite. Acest principiu a fost utilizat de către Dobson în 1930 pentru a determina coloana totală de ozon atmosferic. Printr-un sistem experimental, spectrometrul Dobson compară intensitatea solară

directă a două lungimi de undă  $-\lambda_1, \lambda_1-$  cu diferite secțiuni transversale de absorbție,  $\sigma_1 = \sigma(\lambda_1)$ ,  $\sigma_2 = \sigma(\lambda_2)$  (Dobson and Harison, 1926).

### 2.3 DOAS PASIV

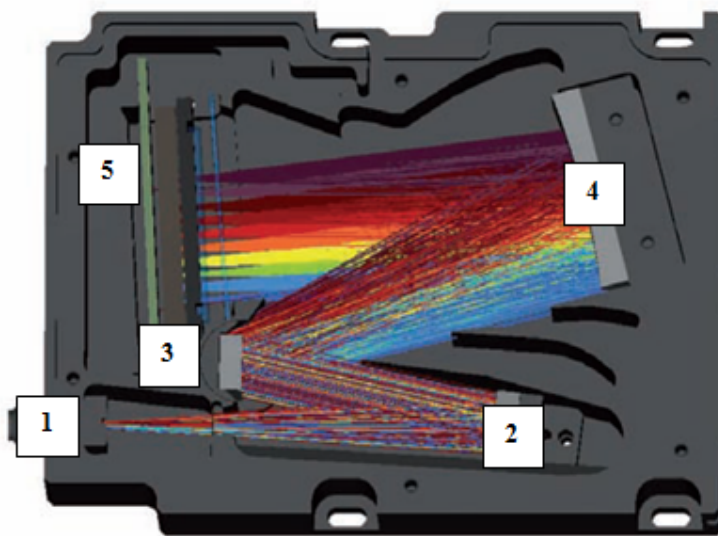
Sistemele DOAS pasive utilizează lumina provenită de la surse naturale. Cele mai importante surse naturale sunt Soarele și Luna. De asemenea și utilizarea luminii provenită de la stele este posibilă. În comparație cu determinările directe de la Lună sau stele, determinările cu ajutorul luminii de la Soare oferă două alternative de determinări: cu lumina solară directă și cu lumina solară împrăștiată în atmosferă de către moleculele de aer și particule. Aplicațiile DOAS pasive pot fi împărțite în aplicații directe și aplicații cu lumină împrăștiată.

Măsurătorile directe utilizează ca sursă Soarele, Luna, sau alte stele. Și această aplicație are aceleași avantaje ca DOAS activă prin aplicarea directă a legii Beer-Lambert. O conversie directă a absorbțiilor în concentrații nu este posibilă, deoarece lumina traversează vertical întreaga atmosferă. Pentru a cuantifica urmele de gaze în acest caz este folosită coloana de densitate ce reprezintă concentrația de gaz integrată pe raza de lumină. Măsurătorile pot fi convertite în coloane verticale de densitate (VCD) sau profile de concentrații verticale, utilizând metode de calcul al transferului radiativ și geometric. Un exemplu practic pentru VCD este coloana totală de ozon care este măsurată în unități Dobson. Pe lângă determinările de la sol directe ce utilizează lumina de la Soare, Lună sau stele, mai pot fi utilizate și determinările cu ajutorul baloanelor meteorologice. Determinările în timpul ascensiunii oferă profilul vertical pentru diferite gaze. Cu ajutorul aplicațiilor instrumentelor DOAS satelitare pot fi efectuate determinări și la ocultație.

Măsurătorile ce utilizează lumina solară difuză sunt în general cele mai utilizate în tehnica DOAS pasivă, deoarece acestea oferă o largă varietate de aplicații. Primele măsurători efectuate cu DOAS pasiv au fost realizate în direcția zenit. Aceste măsurători au avut o contribuție foarte importantă la înțelegerea proceselor chimice din stratosferă (e.g. Mount et al., 1987, Solomon et al., 1987, 1988, 1989). Metoda DOAS pasivă utilizată în zenit a fost folosită pentru studiul transferului radiativ în nori (Pfeilsticker et al., 1999). Recent, în utilizarea metodei DOAS pasivă, a fost posibilă utilizarea mai multor axe de scanare în același timp. Această metodă se numește multiple-axe DOAS (MAX-DOAS). Metoda MAX-DOAS beneficiază de posibilitatea utilizării unor unghiuri de elevație joase ce conduce la mărirea lungimii fasciculului ce traversează atmosfera (Hönninger et al., 2004). În acest mod sunt efectuate determinări cu sensibilitate ridicată în atmosfera joasă. Adicional cu metoda multiple-axe DOAS pot fi determinate profile verticale dacă sunt determinate unghiurile de elevație. Metoda MAX-DOAS poate fi aplicată cu succes pe diferite platforme mobile cum ar fi aparatele de zbor, permițând în acest fel determinări deasupra și dedesubtul înălțimii de zbor, permițând astfel și determinarea profilelor verticale de concentrație. O extindere a aplicației MAX-DOAS este imagistica DOAS, unde sunt utilizate multiple elevații de observare utilizate simultan pentru a vizualiza poluarea atmosferică cu diferiți constituienți gazoși.

## 2.4 SPECTROMETRE UTILIZATE

Instrumentul folosit la realizarea experimentelor mobile DOAS este un spectrometru Avantes, AvaSpec 2048 (Figura 2.2). Acest spectrometru a fost testat împreună cu spectrometrul Ocean optics STS pentru determinarea sensibilității în laborator și atmosfera deschisă în vederea utilizării lor în experimentele DOAS mobile. În urma testelor efectuate a rezultat faptul că spectrometrul Avantes este cel mai indicat instrument pentru măsurătorile mobile. Cea mai importantă componentă a spectrometrului Avantes este bancul optic care poate avea o distanță focală de 45, 50 sau 75mm. Lumina intră în bancul optic prin intermediul unui conector standard SMA905 (1), și este apoi colimată de o oglindă sferică (2). O rețea plană (3) difractă lumina colimată. O a doua oglindă sferică concentrează lumina difractată rezultată. O imagine a spectrului este proiectată pe un detector tip CCD (Charge-Coupled Device) de unde poate fi transferat în format digital către un computer.



**Figura 2.2:** Design-ul bancului optic (tip Czerny-Turner): 1) Fantă optică; 2) Oglindă sferică; 3) Rețea de difracție; 4) Oglindă sferică; 5) Detector, (sursa: [www.avantes.com](http://www.avantes.com))

Software-ul utilizat în analiza măsurătorilor mobile DOAS prezentate în această teză, se numește QDOAS. Acest software este dedicat special analizei DOAS a măsurătorilor efectuate atât de la sol cât și din spațiu. Software-ul QDOAS este realizat de către institutul Belgian Institute for Space Aeronomy (BIRA-IASB). Acest program poate fi folosit pe platformele Windows, Linux, MAC.

Programul QDOAS este capabil să proceseze multiple fișiere în același timp suportând diferite tipuri de fișiere ce conțin spectre. Cu ajutorul QDOAS pot fi procesate spectrele înregistrate de către instrumentele satelitare GOME, SCIAMACHY, OMI și GOME-2. Cele mai frecvente fișiere suportate de QDOAS sunt realizate de SAOZET, MFC STD, acest tip de format ASCII este produs de către programul DOASIS, program dezvoltat de către IUP Heidelberg, Germania. MK ZY PAK este un fișier dezvoltat de către Chalmers University Technology, Goteborg, Suedia. Un alt tip de fișier suportat de QDOAS este Ocean Optics, un fișier ASCII foarte simplu creat de producătorul spectrometrului.

## **CAPITOLUL 3**

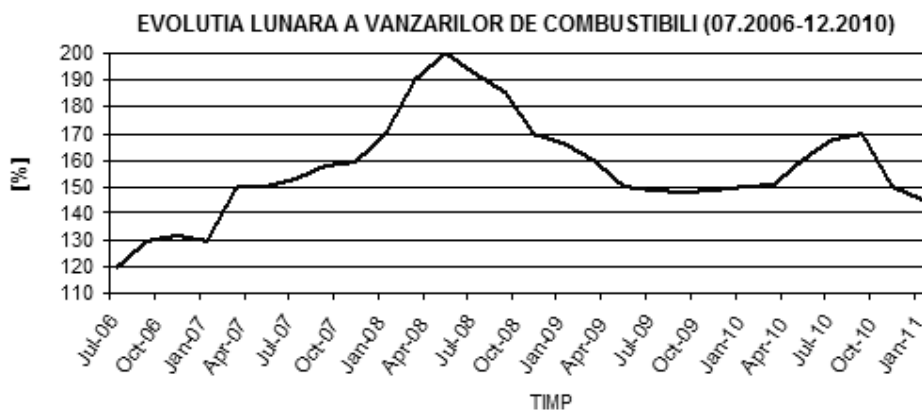
### **STUDIU ASUPRA POLUĂRII REZULTATE DIN TRAFICUL AUTO ÎNTR-O AȘEZARE URBANĂ (BUCUREȘTI)**

#### **3.1 ASPECTE GENERALE, DATE EXPERIMENTALE, REZULTATE ȘI DISCUȚII**

Pornind de la ideea că transportul joacă un rol important în dezvoltarea societății contemporane, dar cu repercursiuni asupra calității mediului, în special cu efecte asupra degradării calității aerului (L2:Efthymios et al., 2013), acest studiu răspunde unor întrebări, subliniind factorii care influențează valorile poluării aerului rezultat din transporturi într-o zonă urbană. Pentru a realiza acest studiu a fost luat cazul orașului București, în perioada iulie 2006-decembrie 2010. Acest oraș are o suprafață de 228 km<sup>2</sup>, cu aproximativ 2 milioane de locuitori și 1 174 525 de vehicule. În București traficul rutier este principala sursă de poluare a aerului, fiind responsabil pentru aproximativ 70% din totalul emisiilor, restul provenind de la câteva termocentrale și diverse activități industriale.

Acest studiu se bazează pe informațiile și datele statistice de la câteva agenții naționale care efectuează măsurători sau studii ale calității aerului sau statistici ale vehiculelor din România. Datele privind concentrațiile medii orare pentru CO și NO<sub>x</sub> din orașul București au fost obținute la cerere de la Agenția de Protecția Mediului București. Informația despre vârsta și numărul total de vehicule înregistrate în București a fost obținută din statistica Direcția Regim Permise de Conducere și Înmatriculare a Vehiculelor și datele statistice ale Asociației Producătorilor și Importatorilor de Automobile din România.

Concentrațiile de NO<sub>2</sub> măsurate în București la punctele de monitorizare Mihai Bravu și Cercul Militar sunt descrise de valori ce depășesc valorile maxim admise ale pragului limită (200 μg/m<sup>3</sup>) și de alertă (400 μg/m<sup>3</sup>). Aceste valori au fost stabilite conform Directivei Europene 1999/30/EC și legea din România 592/2002. De asemeni și pentru CO au fost înregistrate depășiri ale pragului limită, ce are valoarea de 10 mg/m<sup>3</sup>. Această limită este stabilită conform Directivei Europene 2006/69/EC. Trendul ambelor gaze este descrescător și deoarece orașul București este cunoscut ca un oraș cu o activitate industrială importantă, trendul descrescător este analizat doar din perspectiva transporturilor. Primul motiv al descreșterii poluării aerului pentru zonele selectate este reprezentat de reducerea traficului auto (în principal) din cauza următorilor factori economici: creșterea majoră a prețului combustibilului, criza economică începută în anul 2008 ce a forțat utilizatorii de autoturisme și companiile să reducă utilizarea acestora. Utilizarea factorului economic ca un motiv în reducerea poluării aerului este susținută de evoluția comerțului cu combustibili prezentată în Figura 3.1 (L1:Constantin et al., 2012).



**Figura 3.1:** Reprezentarea grafică a evoluției lunare a vânzărilor de combustibili pentru perioada 07.2006-12.2010, (sursa datelor [www.insse.ro](http://www.insse.ro)).

Al doilea motiv ce a condus la scăderea poluării aerului rezultată din traficul rutier este îmbunătățirea calității combustibililor, în conformitate cu Directiva 2003/30/EC. Politicile aplicate de către autorități la nivel local și național, joacă un rol important în reducerea poluării aerului. La nivel național, o politică de mediu a fost aplicată prin programul național de înnoire a parcului auto, prin programul "RABLA". Acest program oferea un voucher pentru casarea unei mașini mai vechi de 10 ani, ce putea fi utilizat pentru achiziționarea unei mașini noi. În anul 2010 acest program s-a bucurat de un mare succes prin casarea a aproximativ 190 000 de autovehicule vechi. Luând în considerație programul "RABLA" din București pentru anul 2010, numărul autovehiculelor mai vechi de 16 ani, a scăzut cu aproximativ 3%.

### 3.2 CONCLUZII

Poluarea cu  $\text{NO}_x$  și CO rezultată din traficul auto în municipiul București, pentru perioada 2006-2010, este caracterizată de o ușoară scădere. Acest fapt este demonstrat prin analiza datelor de la două puncte de monitorizarea a traficului auto aparținând Agenției de Protecție a Mediului București. Studiul a ținut cont și de influența unor termocentrale aflate în zona punctelor de monitorizare. Analiza efectuată a luat în considerare mai mulți factori precum contextul economic al perioadei de timp selectate și câteva măsuri de protecție a mediului, aplicate de autoritățile locale și naționale. Un rol important în reducerea concentrației de  $\text{NO}_x$  și CO l-au avut următorii factori: creșterea prețurilor la combustibili, criza economică ce a început în România în anul 2008, îmbunătățirea calității combustibililor, taxele aplicate pentru înregistrarea mașinilor importate second-hand, programul de înnoire a parcului auto național RABLA și măsurile aplicate pentru îmbunătățirea managementului traficului auto.

## **CAPITOLUL 4**

### **DETERMINAREA NO<sub>2</sub> UTILIZÂND INSTRUMENTELE SATELITARE: GOME-1, SCIAMACHY, OMI ȘI GOME-2**

#### **4.1 ASPECTE GENERALE**

În ultimii 30 de ani platformele satelitare utilizate pentru determinarea constituienților atmosferici au cunoscut o dezvoltare importantă. Un avantaj major al dezvoltării observațiilor satelitare este dat de acoperirea la nivel global a zonelor inaccesibile (deșert, oceane) unde măsurătorile la sol nu sunt posibile. Măsurătorile din spațiu oferă informații zilnice asupra diferiților constituienți atmosferici la diferite scări spațiale în funcție de caracteristicile tehnice ale instrumentelor folosite. Principalele instrumente satelitare prezentate și utilizate în acest studiu sunt: GOME-1, SCIAMACHY, OMI și GOME-2.

Observațiile satelitare depind în special de specificațiile tehnice ale instrumentului și de caracteristicile platformei ce transportă instrumentul. Alegerea platformei spațiale depinde de obiectivele științifice pentru care a fost proiectat instrumentul (studiul poluării atmosferice, stratul de ozon, evoluția climei) și zona geografică propusă pentru observații.

Instrumentele GOME, SCIAMACHY, OMI și GOME-2 realizează măsurători în geometria nadir. În geometria nadir senzorul detectează lumina reflectată de către Pământ și împrăștiată prin atmosferă înapoi în spațiu. Pentru a realiza aceasta, instrumentul scanează atmosfera înainte și înapoi pe direcția de zbor a satelitului, cu ajutorul unor dispozitive optice. Suprafața maximă scanată are un câmp de vedere ce variază de la 0° la un maxim de 31° pentru GOME și SCIAMACHY și 57° pentru GOME-2. Aceste unghiuri maxime corespund unei suprafețe maxime scanate, cu o lungime pe suprafața terestră de 960 km pentru GOME și SCIAMACHY, 1920 km pentru GOME-2 și 2600 km pentru OMI. Un ciclu complet de scanări în geometria nadir constă într-o serie de scanări înainte și înapoi de la est la vest, urmate de una sau mai multe scanări pe direcția înapoi. Rezoluția spațială este determinată de viteza cu care este executat pasul scanării și timpul de integrare.

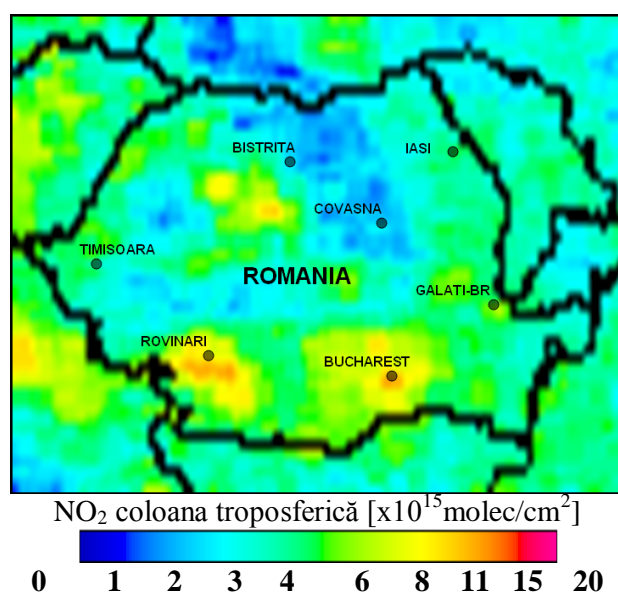
#### **4.2 DATE ȘI METODOLOGIE**

Pentru acest studiu au fost selectate șapte orașe reprezentative din România. Orașele selectate pentru acest studiu acoperă o mare parte a țării, acestea fiind selectate în funcție de gradul lor de poluare. Poluarea cu NO<sub>2</sub> din România având o valoare maximă de  $11 \times 10^{15}$  molecule/cm<sup>2</sup>, medie lunară obținută de la instrumentul OMI pentru orașul București, nu poate fi comparată cu poluarea din alte zone industrializate precum: China, estul SUA sau vestul Europei. (Richter et al., 2005; Lin, J. T. et al., 2011). Din acest motiv gradul de poluare cu NO<sub>2</sub> din troposferă, determinat de instrumentele satelitare a fost clasificat pe trei nivele: scăzut, mediu și ridicat (Tabelul 4.1). Harta cu NO<sub>2</sub> troposferic obținută din observațiile instrumentului OMI, susține această clasificare (Figura 4.1). Studiul prezentat are la bază NO<sub>2</sub> troposferic columnar derivat din observațiile satelitare, bazat pe coloana oblică de NO<sub>2</sub> extrasă cu ajutorul tehnicii DOAS. Coloana oblică derivată din măsurătorile instrumentelor GOME, SCIAMACHY și GOME-2 sunt calculate de către BIRA-IASB. Coloanele oblice obținute de la instrumentul OMI sunt calculate de către KNMI/NASA. Descrierea algoritmului de extragere a coloanei troposferice poate fi găsită în lucrările lui Boersma et al. 2004, 2007 sau Blond et al., 2007.

Pentru acest studiu au fost folosite datele privind NO<sub>2</sub> troposferic disponibile pe site-ul [www.temis.nl](http://www.temis.nl). Din datele disponibile pe site, a fost aleasă versiunea 1 pentru toate instrumentele satelitare.

**Tabelul 4.1:** Coordonatele și nivelul de poluare pentru fiecare oraș selectat.

ORAȘ	LATITUDINE	LONGITUDINE	NIVEL DE POLUARE
BUCUREȘTI	44.436	25.127	RIDICAT
ROVINARI	44.912	23.162	RIDICAT
TIMIȘOARA	45.749	21.227	MEDIU
IAȘI	47.162	27.588	MEDIU
GALAȚI-BRĂILA	45.439	28.003	MEDIU
COVASNA	45.850	25.183	SCĂZUT
BISTRIȚA	47.133	24.483	SCĂZUT

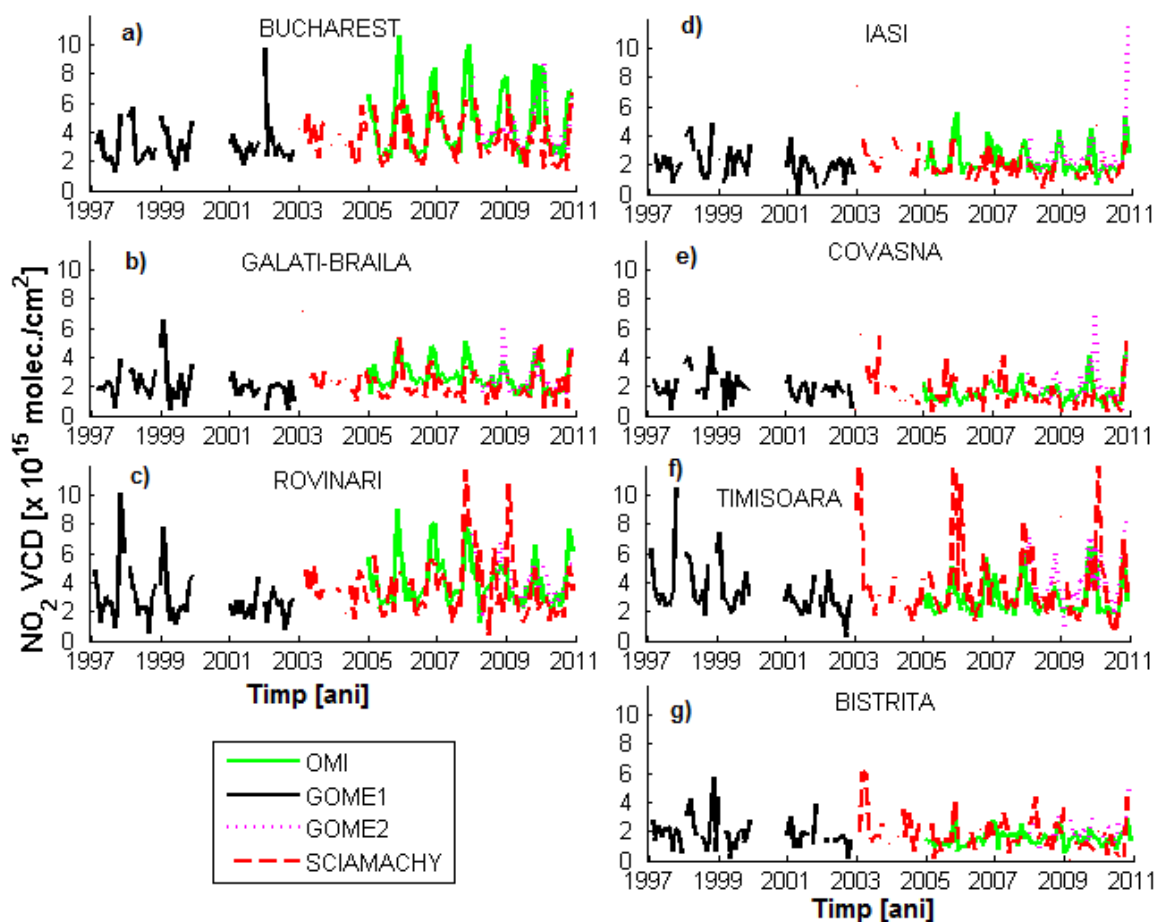


**Figura 4.1:** Coloana troposferică de NO<sub>2</sub> derivată din observațiile OMI, media lunară pentru luna Decembrie 2003.

### 4.3 ANALIZA DATELOR SATELITARE LA NIVEL DE ORAȘ

Fiecare oraș clasificat în acest studiu este analizat ca un caz diferit. Variația pe întreaga perioadă a mediei lunare de NO<sub>2</sub> troposferic derivat din instrumentele satelitare pentru fiecare oraș prezentat în acest studiu. Toate instrumentele arată o variație puternică între sezonul rece și sezonul cald. Cele mai mici valori sunt înregistrate vara, iar cele mai ridicate valori sunt înregistrate iarna, când durata de viață a NO<sub>2</sub> este mai mare și concentrația de NO<sub>2</sub> crește datorită scăderii înălțimii stratului limită planetar. Instrumentul GOME-1 nu prezintă o variație cursivă din cauza pixelului satelitar și a datelor lipsă pe perioada monitorizării. Din aceste motive întreaga atenție va fi concentrată asupra instrumentelor SCIAMACHY, GOME-2 și OMI. Cele mai mari diferențe de NO<sub>2</sub> între sezonul rece și sezonul cald sunt observate la orașele cu activități industriale și trafic intens, clasificate în această lucrare ca orașe cu un nivel de poluare mediu sau ridicat.





**Figura 4.2:** Încărcarea cu  $\text{NO}_2$  observată din spațiu de către instrumentele GOME-1, SCIAMACHY, OMI și GOME-2 pentru orașul Iași.

Din graficele în care observațiile satelitare sunt reprezentate, se poate observa că doar instrumentul OMI indică un trend crescător. Acest trend poate fi un artefact, datorită îmbunătățirii algoritmului de calcul al coloanei troposferice de  $\text{NO}_2$ .

În Figura 4.2 este prezentată variația lunară a coloanei de  $\text{NO}_2$  troposferic pentru cele șapte orașe selectate. Variația sezonieră este evidentă pentru toate cele șapte orașe selectate, valori maxime fiind atinse iarna și cele mai scăzute vara.

#### 4.4 CORELAȚII ÎNTRE DATELE SATELITARE ȘI OBSERVAȚIILE DE LA SOL

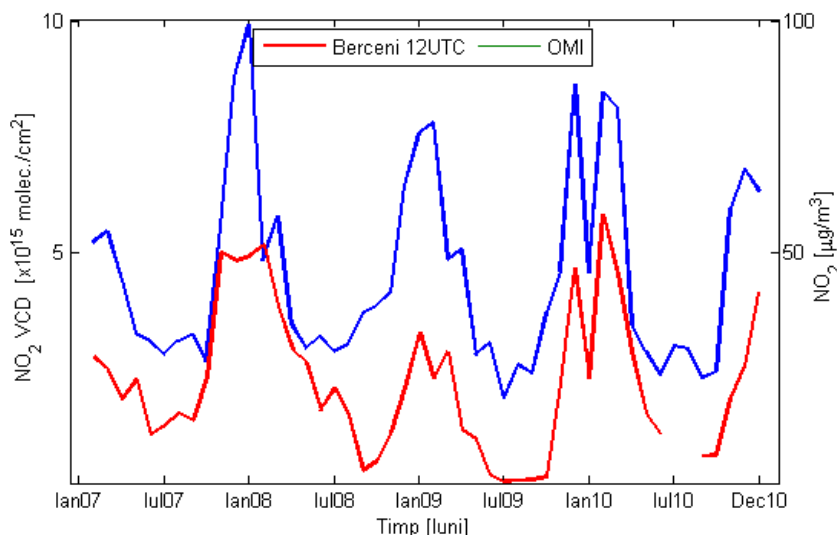
Studiul asupra datelor satelitare este concentrat asupra instrumentului OMI, deoarece acest senzor are cea mai bună rezoluție și acoperire globală pentru o perioadă lungă și continuă de timp.

În Tabelul 4.2 sunt prezentați coeficienții de corelare între observațiile senzorului OMI și datele de la sol in-situ de la stațiile de monitorizare: Berceni, Balotești și Cercul Militar. Din tabelul corelărilor se poate observa în mod evident că  $\text{NO}_2$  rezultat din traficul rutier nu este corect evaluat de către instrumentul OMI. Interesant este faptul că, cea mai bună corelare (0.76) apare pentru măsurătorile in-situ înregistrate la 12 UTC. Ora 12 UTC corespunde cu momentul

tregerii instrumentului OMI deasupra Bucureștiului. Stația care se corelează cel mai bine cu observațiile satelitare este stația Berceni, punct de monitorizare ale emisiilor industriale. Acest fapt este mult mai bine reprezentat în Figura 4.3, unde sunt comparate în mod direct măsurătorile in-situ și observațiile satelitare. Din grafic se poate observa faptul că instrumentul OMI reușește să prezinte fidel, comparativ cu determinările in-situ, variațiile emisiilor de  $\text{NO}_2$  provenite din surse industriale (L4:Constantin et al., 2013).

**Tabelul 4.2:** Coeficientul de corelare (sus) între observațiile sensorului OMI și cele in-situ, și semnificația lor (jos) pentru cele trei zone: rural, industrial și trafic.

Coeficientul de corelare între observațiile sensorului OMI și cele in-situ		
<b>Balotești 8UTC–OMI</b> R= 0.6422 P= 0.0001	<b>Balotești 10UTC–OMI</b> R= 0.6171 P= 0.0001	<b>Balotești 12UTC–OMI</b> R= 0.6512 P= 0.0001
<b>Berceni 8UTC–OMI</b> R= 0.5641 P= 0.0001	<b>Berceni 10UTC–OMI</b> R= 0.7257 P= 0.0001	<b>Berceni 12UTC–OMI</b> R= 0.7644 P= 0.0001
<b>Cercul 8UTC–OMI</b> R= 0.0342 P= 0.8173	<b>Cercul 10UTC–OMI</b> R= 0.0797 P= 0.5900	<b>Cercul 12UTC–OMI</b> R= 0.1581 P= 0.2833



**Figura 4.3:** Comparație între observațiile OMI și măsurătorile in-situ de la stația Berceni (industrial) din București la ora 12 UTC în perioada 2007-2010.

## 4.5 CONCLUZII

În acest capitol de teză au fost analizate caracteristicile spațiale și temporale ale încărcării cu  $\text{NO}_2$  pe coloană, determinate cu ajutorul instrumentelor satelitare ce au drept obiectiv teritoriul României. Au fost luate ca puncte de referință șapte zone diferite (orașe), reprezentative ca nivel de poluare. Media maximă lunară de  $\text{NO}_2$  toposferic înregistrată în perioada 1997-2010 a fost de  $11 \times 10^{15}$  molec./ $\text{cm}^2$ . Această valoare medie lunară maximă a fost înregistrată de către instrumentul OMI pentru orașul București, în luna decembrie a anului 2005. Cea mai mică

valoare medie lunară, mai puțin de  $11 \times 10^{15}$  molec./cm<sup>2</sup>, a fost înregistrată tot de către instrumentul OMI, pentru regiunile muntoase unde sunt localizate orașele Bistrița și Covasna.

Acest studiu demonstrează faptul că instrumentele satelitare pot oferi informații valide asupra variației sau trendului poluării atmosferice cu NO<sub>2</sub> pentru diferite așezări urbane, cu diferite nivele de poluare. Variația sezonieră este ridicată pentru zonele intens poluate, dar relativ constantă pentru zonele mai puțin poluate. Diferențele observate între măsurătorile satelitare sunt câteodată importante și relevante, deoarece pot fi legate în mod direct de un anumit tip de sursă de NO<sub>2</sub> (industrial, trafic, activități urbane). Un rol important în aceste diferențe îl are și dimensiunea pixelului satelitar și momentul trecerii satelitului deasupra punctului de observație. O analiză atentă ale acestor diferențe poate fi utilă în identificarea sursei de NO<sub>2</sub> troposferic pentru o anumită zonă, luând în considerare durata de viață a NO<sub>2</sub> ce este puternic legată de temperatura mediului ambiant. Încărcarea cu NO<sub>2</sub> observată de către senzorul OMI este în general mai ridicată decât cea observată de către instrumentele SCIAMACHY și GOME-2. Această supraestimare a instrumentului OMI are loc în zonele foarte poluate, unde sursele de NO<sub>2</sub> prezintă o puternică variație diurnă.

Analiza corelației indică faptul că senzorul OMI poate detecta în mod rezonabil variația de NO<sub>2</sub> în zonele industriale (i.e. cauzată de termocentrale de mare putere sau alte tipuri de platforme industriale). Din cauza dimensiunii pixelului său (13x24 km<sup>2</sup>) și a momentului de trecere deasupra punctului de observație, senzorul OMI nu poate evalua corect emisiile de NO<sub>2</sub> provenite din trafic. Toate instrumentele satelitare par să fie buni indicatori pentru nivelul de NO<sub>2</sub> observat în zone rurale sau puțin poluate.

În urma analizelor efectuate nu s-a putut determina un trend clar pentru niciunul dintre cele șapte orașe folosite ca indicatori ai nivelului de poluare din România. Creșteri sau scăderi importante de NO<sub>2</sub> există, ele fiind în general legate de condiții particulare antropogenice sau naturale.

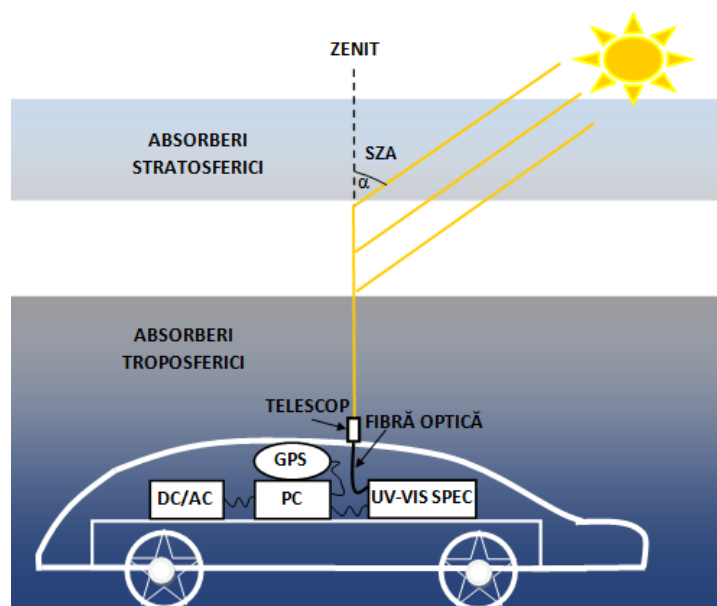
## **CAPITOLUL 5**

### **DETERMINAREA NO<sub>2</sub> UTILIZÂND TEHNICA DOAS LA BORDUL UNUI AUTOMOBIL**

#### **5.1 DESCRIEREA SISTEMULUI DOAS MOBIL**

Autoturismele reprezintă o platformă ieftină și accesibilă pentru efectuarea măsurătorilor mobile DOAS. Acest tip de studii a fost efectuat în diferite părți ale lumii: China (Johansson et al., 2008), Mexic (Johansson et al., 2009), SUA (Rivera et al., 2010), Germania (24), India (Shaiganfar et al., 2011), România (L3:Constantin et al, 2013). Cele mai multe dintre aceste studii au ca obiectiv cuantificarea emisiilor de urme de gaze rezultate din orașe sau platforme industriale.

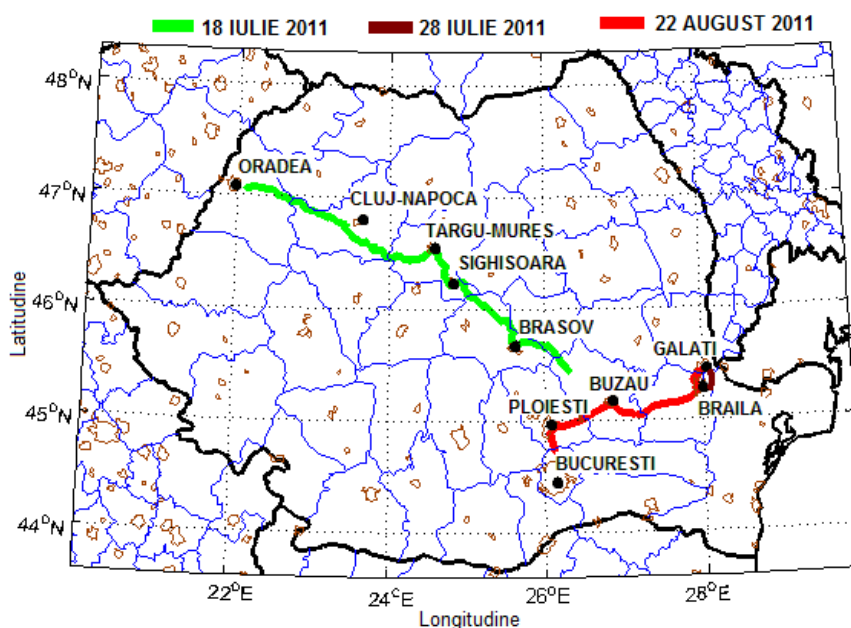
Instrumentul DOAS mobil folosit în această lucrare are la baza sa un fotospectrometru Czerny-Turner compact (AvaSpec 2048 USB 2, cu dimensiunile 175x110x44 mm și cântărind 716 g) plasat la bordul unui autoturism. Sistemul mobil DOAS este prezentat în Figura 5.1.



**Figura 5.1:** Sistemul DOAS mobil.

## 5.2 MĂSURĂTORI EFECTUATE ÎN ROMÂNIA

Măsurători mobile DOAS în geometria zenit au fost realizate în România pe parcursul a trei zile: 18 iulie, 28 iulie și 22 august 2011. Măsurătorile acoperă aproximativ 800 km parcurși în diferite regiuni ale țării ce includ zone urbane, rurale și industriale. Intervalul de timp al măsurătorilor, distanța parcursă și principalele orașe de-alungul rutei sunt prezentate în Tabelul 5.1 și Figura 5.2.



**Figura 5.2:** Itinerariul măsurătorilor mobile DOAS realizate în România.

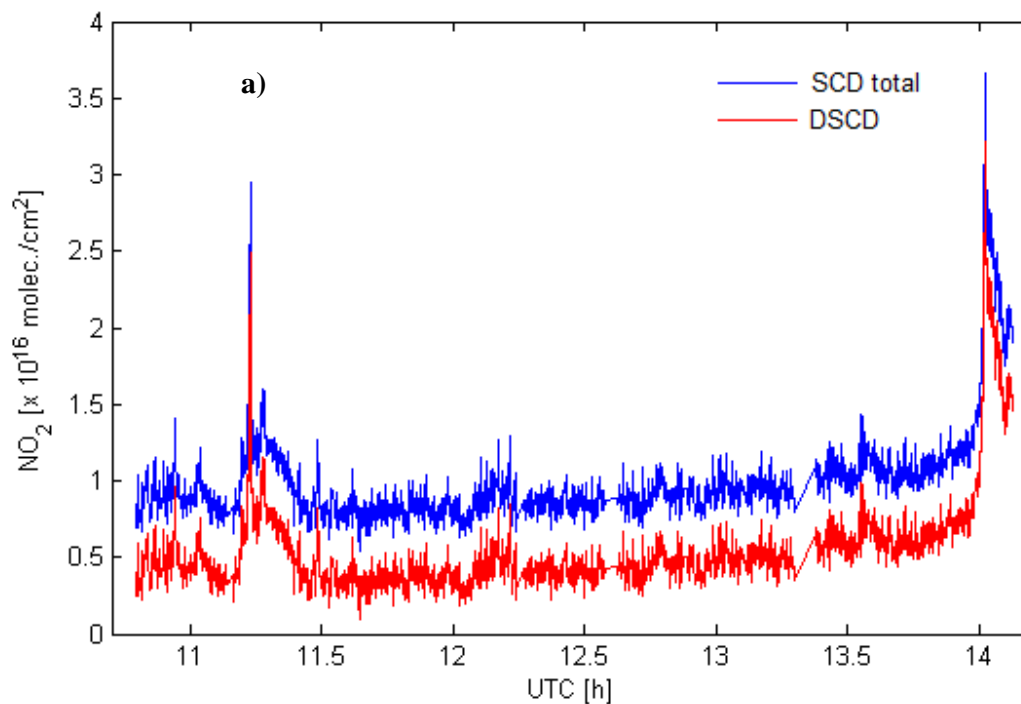
**Tabelul 5.1:** Coordonatele și acoperirea temporală a celor trei experimente.

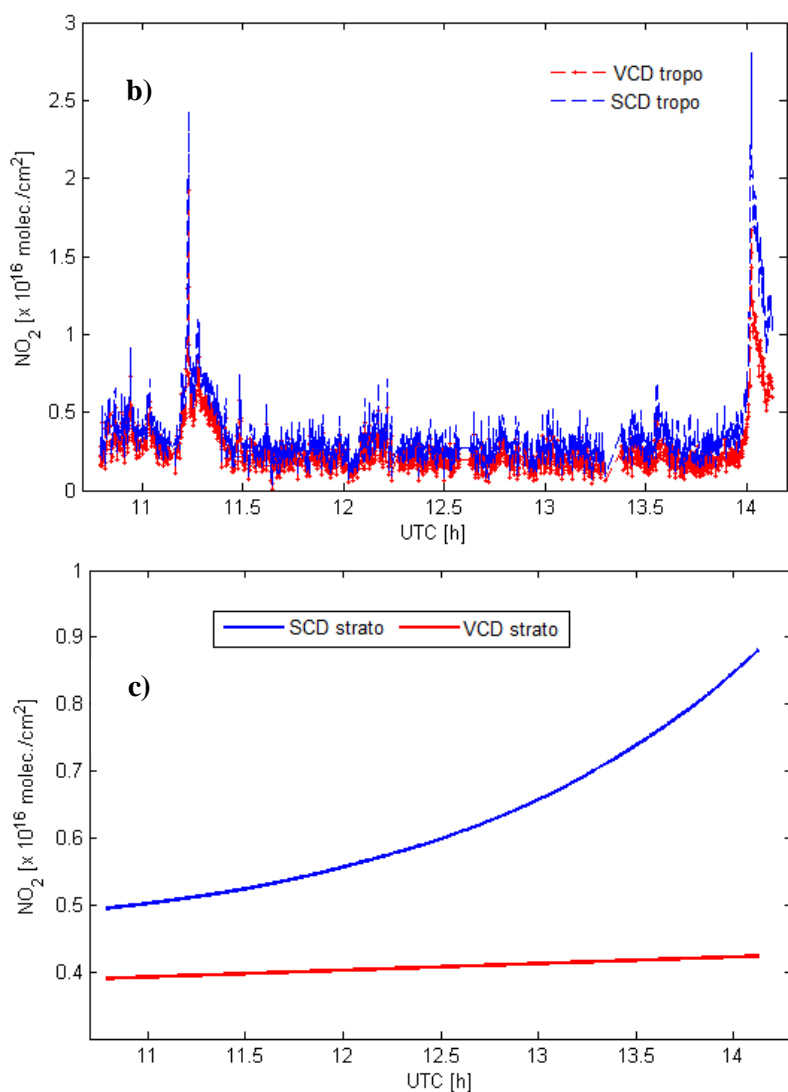
Ziua	Interval de timp (UT)	Distanța parcursă	Principalele orase
18 Iulie 2011	7.23–16.22 h	500 km	Oradea (46.05°N, 21.94°E) Cluj-Napoca (46.76°N, 23.60°E) Târgu Mureș (46.54°N, 24.55°E) Sighișoara (46.05°N, 21.94°E) Brașov (45.65°N, 25.60°E)
28 Iulie 2011	9.99–10.84 h	30 km	Galați (45.43°N, 28.03°E) Brăila (45.26°N, 26.95°E)
22 August 2011	10.78–14.12 h	250 km	Ploiești (44.94°N, 26.03°E) Buzău (45.15°N, 26.81°E) Brăila (45.26°N, 26.95°E) Galați (45.43°N, 28.03°E)

Pe lângă măsurătorile mobile, un experiment static a avut loc pe 6 octombrie 2011, într-o zonă rurală, în apropierea orașului Galați.

### 5.3 ANALIZA VCD OBȚINUT

În Figura 5.3 este prezentată distribuția spațială a coloanelor verticale de NO<sub>2</sub> troposferic și coloanele oblice aferente măsurătorilor efectuate în 22 august 2011.

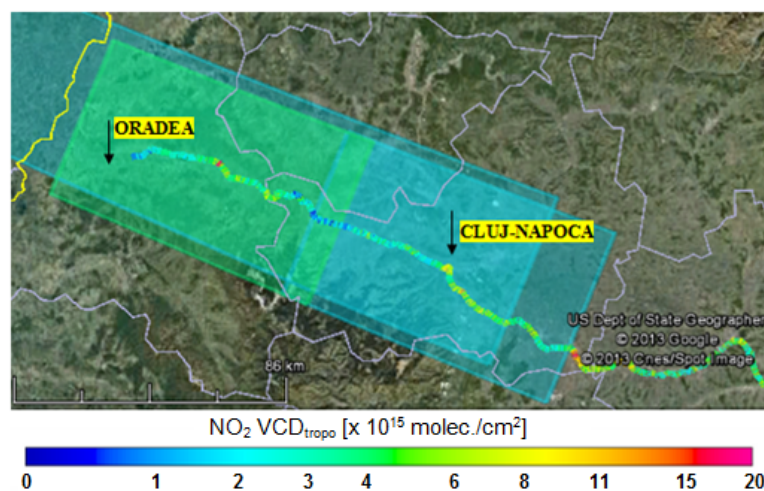




**Figura 5.3:** Variația DSCD și SCD total (a), SCD și VCD stratosferic (b), SCD și VCD troposferic (c) pentru 22 august 2011.

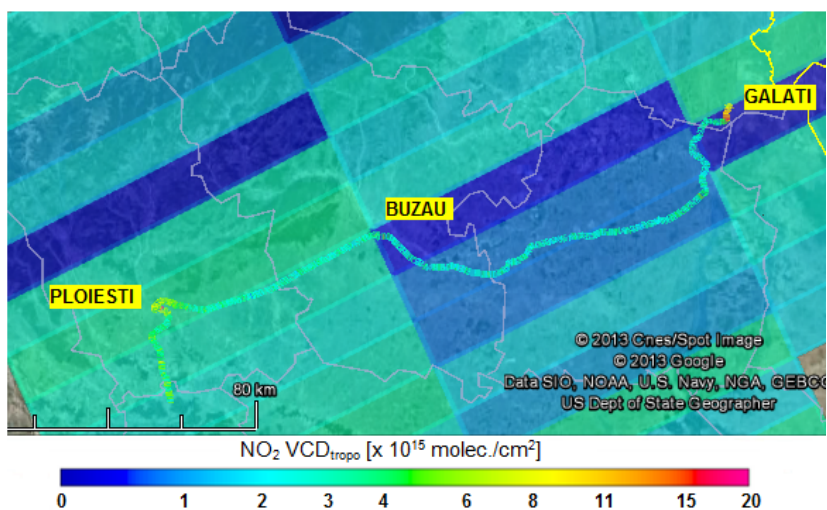
#### 5.4 COMPARAȚIE A MĂSURĂTORILOR MOBILE CU DATELE SATELITARE

În această secțiune VCD troposferic determinat din măsurătorile mobile în geometria zenit sunt comparate cu VCD troposferic determinat din măsurătorile nadir, ale instrumentelor satelitare OMI și GOME-2. Pentru această comparație au fost selectați doar pixelii cu centrul geografic aflat la mai puțin de 20 km de măsurătorile mobile pentru GOME-2 și respectiv 10 km pentru OMI. Cel mai mare număr de măsurători mobile a fost efectuat pe 18 iulie 2011, dar acestea nu au putut fi comparate cu observațiile OMI, deoarece satelitul a trecut deasupra României aproape de granița de vest a țării, în timp ce măsurătorile la sol au fost realizate în interiorul țării, la mai mult de 50 km depărtare de cel mai apropiat pixel satelitar. Singura zi când au existat măsurători de la ambii sateliți a fost 22 august 2011. În Figura 5.4 este prezentată o comparație bazată pe cod de culori între măsurătorile de la sol și observațiile GOME-2, realizate în ziua de 18 iulie 2011.



**Figura 5.4:** Comparații între VCD de NO<sub>2</sub> troposferic obținut cu ajutorul măsurătorilor mobile și cel obținut de la senzorul satelitar GOME-2, pentru traseul Oradea-Cluj Napoca în ziua de 18 iulie 2011

Următoarea figură prezintă măsurătorile realizate de GOME-2, cu o rezoluție orizontală de 40x80 km<sup>2</sup>, observațiile mobile și media observațiilor mobile în funcție de dimensiunea pixelului GOME-2. Poluarea, de fond, cu NO<sub>2</sub> observată de instrumentul satelitar a fost considerată ca fiind valoarea minimă măsurată de instrument, aceasta fiind  $1.8 \pm 1.3 \times 10^{15}$  molec./cm<sup>2</sup>.



**Figura 5.5:** Comparații între VCD de NO<sub>2</sub> troposferic obținut cu ajutorul măsurătorilor mobile și cel obținut de la senzorul satelitar OMI, pentru traseul Ploiești-Galați în ziua de 22 august 2011.

## 5.5 ESTIMAREA ERORILOR

În această secțiune este prezentată analiza erorilor și propagarea lor în procesul de determinare a coloanei de NO<sub>2</sub> troposferic. Fiecare parametru utilizat în derivarea VCD troposferic are o contribuție în acuratețea determinărilor finale.

Este de menționat faptul că erorile introduse nu se corelează, fapt justificat prin originile diferite ale fiecărei erori. O corelare între eroarea din DSCD și eroarea SCD<sub>ref</sub> poate exista în

cazul în care secțiunea transversală de absorbție a  $\text{NO}_2$  folosită în fitarea DOAS ar fi lipsită de acuratețe, fapt ce nu este valabil în acest caz, deoarece secțiunea transversală a  $\text{NO}_2$  este determinată în laborator cu o mare precizie. Erorile introduse în procesul de calculare sunt următoarele:

a) Eroarea rezultată din fitarea DOAS ( $\sigma_{\text{DSCD}}$ ) este calculată de către soft-ul QDOAS, această eroare este în general mai mică de  $1 \times 10^{15}$  molec./ $\text{cm}^2$ .

b) Eroarea rezultată din determinarea conținutului de  $\text{NO}_2$  din spectrul de referință, obținut prin metoda Langley-plot ( $\sigma_{\text{SCDref}}$ ) depinde atât de variația de  $\text{NO}_2$  pe perioada de răsărit, cât și de selectarea unui interval adecvat pentru calcularea AMF utilizând metoda Langley-plot. În acest caz, eroarea din  $\text{SCD}_{\text{ref}}$  a fost calculată utilizând formula standard de calcul al unei erori pentru cazul unei regresii liniare simple.

$$\sigma_{\text{SCDref}} = \text{MSE} * \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\overline{\text{FMA}}^2}{\sum (\text{FMA}_i - \overline{\text{FMA}})^2}} \quad (5.1)$$

$$\text{MSE} = \sqrt{\frac{\sum (\text{NO}_{2\text{meas}} - \text{NO}_{2\text{fit}})^2}{n - 2}} \quad (5.2)$$

Selecția unui interval adecvat de SZA pentru determinarea  $\text{SCD}_{\text{ref}}$  reprezintă un aspect critic în determinarea coloanei troposferice verticale. Tabelul 5.2 arată faptul că intervale diferite de SZA folosite în fitarea liniară pot introduce diferite valori ale interceptului. Pentru a prezenta posibilele opțiuni s-a utilizat eroarea pătrată medie și eroarea standard a unei regresii liniare. Intervalul cu cele mai mici erori a fost selectat prin reprezentarea metodei Langley-plot. Folosind SZA de la  $90^\circ$  la  $80^\circ$ , eroarea  $\sigma_{\text{SCDref}}$  este  $3.56 \times 10^{14}$  molec./ $\text{cm}^2$ . Așa cum s-a menționat în secțiunea 5.3.2, determinările efectuate la SZA mari sunt mai puțin contaminate cu  $\text{NO}_2$  troposferic. Pe de altă parte, când Soarele este sub orizont, lumina disponibilă este mult mai redusă și erorile în fitarea DOAS cresc. Intervalul  $90^\circ - 80^\circ$  a fost ales pentru a minimiza eroarea rezultată în urma fitării.

**Tabelul 5.2:** Variația interceptării și a erorilor rezultate din metoda Langley-plot.

SZA	$92^\circ - 80^\circ$	$91.5^\circ - 80^\circ$	$90^\circ - 80^\circ$	$91.5^\circ - 75^\circ$	$91.5^\circ - 72^\circ$	$90^\circ - 75^\circ$
<b>Interceptul (<math>\times 10^{15}</math>)</b>	-9.98	-8.51	-6.48	-5.77	-5.07	-4.31
<b>EMP (<math>\times 10^{15}</math>)</b>	2.36	1.51	0.89	1.74	1.75	1.10
<b><math>\sigma_{\text{SCDref}}</math> (<math>\times 10^{14}</math>)</b>	6.13	4.80	3.56	3.75	6.13	5.09

c) Eroarea din SCD stratosferic ( $\sigma_{\text{SCDstrato}}$ ) reprezentând incertitudinea din coloana stratosferică asimilată *DOMINO data product v2.0*. Această eroare se bazează pe observații statistice (Boersma et al., 2004; 2007 and Dirksen et al., 2011) și este estimată la  $0.25 \times 10^{15}$  molec./ $\text{cm}^2$ .

d) Calcularea AMF poate introduce erori majore în procesul de determinare a VCD troposferic. AMF troposferic utilizat în această lucrare a fost calculat cu ajutorul modelului DISORT, utilizând profile de  $\text{NO}_2$  din modelul chimic de transport CHIMERE, pentru România. În Chen et al. (2009) incertitudinile  $\text{AMF}_{\text{tropo}}$  sunt estimate între 10-20%, pentru un SZA cuprins între  $20^\circ$  și  $85^\circ$ . Ei au utilizat diferiți parametri de intrare pentru simularea transferului radiativ. Din moment ce studiul lor prezintă o descriere detaliată a incertitudinilor AMF, estimările lor sunt utilizate în această lucrare.



## 5.6 PARTICIPARE LA CAMPANIA MAD-CAT GERMANIA

Campania de măsurători DOAS MAD-CAT (Multi Axis Doas - Comparison campaign for Aerosols and Trace gases) s-a desfășurat în orașul Mainz din Germania, în perioada 7 iunie – 5 iulie 2013 și a fost organizată de către Institutul Max-Planck pentru Chimie din Mainz. În cadrul acestei campanii au participat membri din peste 10 institute de cercetare din întreaga lume. Pentru această campanie de măsurători s-au folosit cu precădere instrumente fixe la sol MAX-DOAS dar și instrumente mobile MAX-DOAS aflate la bordul unor automobile. Această campanie de măsurători a fost realizată pentru comparații ale DSCD de NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, O<sub>4</sub> și HCHO obținute cu ajutorul instrumentelor MAX-DOAS.

Măsurătorile MAX-DOAS au fost realizate în fiecare zi pe întreaga durată a campaniei. Pentru comparația rezultatelor obținute de către BIRA, MPI și UGAL a fost selectată doar ziua de 18 iunie 2013, zi în care au fost efectuate cele mai multe măsurători DOAS de către sistemul mobil DOAS UGAL, împreună cu celelalte două institute. Ziua de 18 iunie 2013 este caracterizată de condiții meteorologice foarte bune, ideale pentru măsurători DOAS.

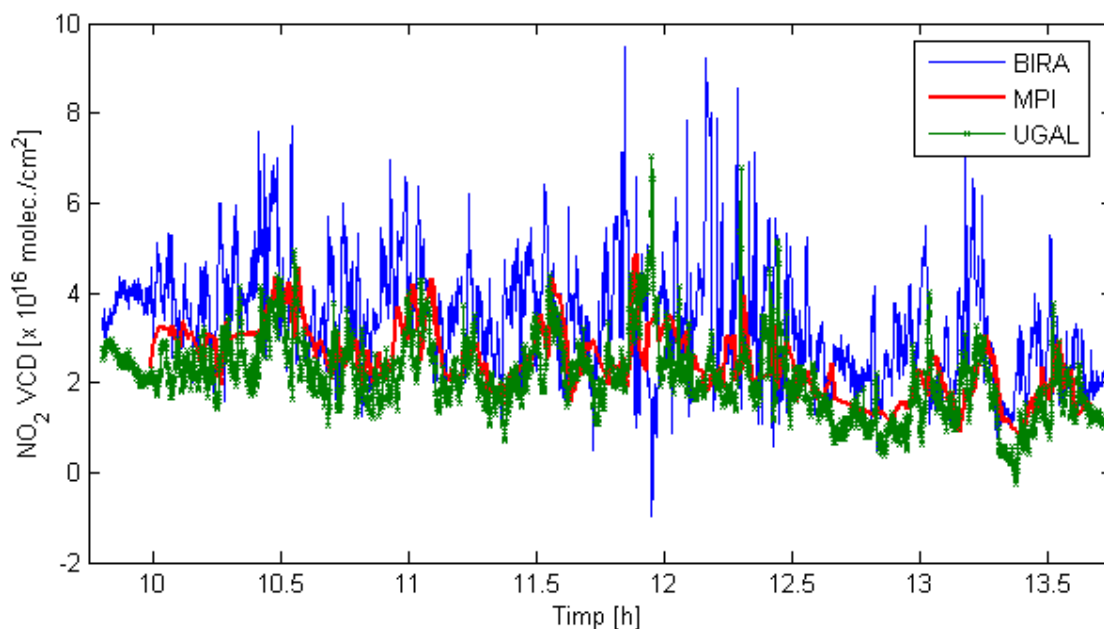
Metoda MAX-DOAS constă în utilizarea a două unghiuri diferite de scanare a atmosferei. Pentru această metodă este necesar un spectrometru cu două canale UV-VIS sau un sistem DOAS cu un motor care să rotească telescopul la diferite unghiuri. Sistemul MAX-DOAS aparținând BIRA, constă dintr-un spectrometru cu două canale UV-VIS iar cele aparținând MPI este format dintr-un singur spectrometru cu un sistem mobil bazat pe un motor ce rotește telescopul la diferite unghiuri. Unghiurile de scanare DOAS utilizate în acest caz sunt 90° și 30°. Determinarea coloanei verticale troposferice în cazul MAX-DOAS are la bază sistemul de ecuații 5.3.

$$\begin{cases}
 \text{Mas}_{\text{Zen}} = \text{SCD}_{\text{Strato}} + \text{SCD}_{\text{TropoZen}} - \text{SCD}_{\text{Ref}} \\
 \text{Mas}_{\text{Off}} = \text{SCD}_{\text{Strato}} + \text{SCD}_{\text{TropoOff}} - \text{SCD}_{\text{Ref}}
 \end{cases} \Rightarrow$$

$$\begin{aligned}
 \text{Mas}_{\text{Off}} - \text{Mas}_{\text{Zen}} &= \text{SCD}_{\text{TropoOff}} - \text{SCD}_{\text{TropoZen}} \\
 \text{Mas}_{\text{Off}} - \text{Mas}_{\text{Zen}} &= \text{VCD}_{\text{Tropo}} (\text{AMF}_{\text{TropoOff}} - \text{AMF}_{\text{TropoZen}}) \\
 \text{VCD}_{\text{Tropo}} &= \text{Mas}_{\text{Off}} - \text{Mas}_{\text{Zen}}
 \end{aligned} \tag{5.3}$$

unde:  $\text{Mas}_{\text{Zen}}$  –determinarea în geometria zenit,  $\text{Mas}_{\text{Off}}$  – determinarea la unghiul de 30°.

În Figura 5.6 sunt prezentate măsurătorile MAX-DOAS aparținând BIRA și MPI alături de determinările zenit UGAL. Din Figura 5.6 se poate observa faptul ca metoda zenit prezentată în această capitol prezintă rezultate asemănătoare cu metoda MAX-DOAS MPI. Deși metoda zenit UGAL și MAX-DOAS BIRA au utilizat același tip de instrument Avantes (AvaSpec-2048),  $\text{VCD}_{\text{tropo}}$  determinat de BIRA este cu  $(2\div 4) \times 10^{16}$  molec./cm<sup>2</sup> mai mare decât  $\text{VCD}_{\text{tropo}}$  determinat de MPI sau UGAL. Toate cele trei serii de rezultate prezintă o variație asemănătoare.



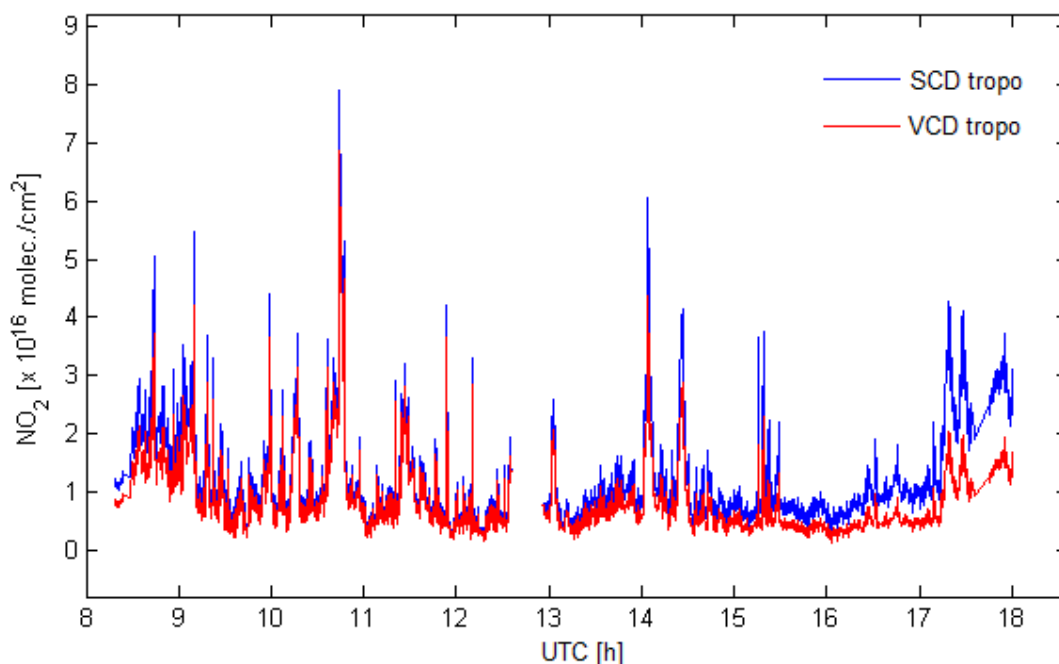
**Figura 5.6:** Comparație între VCD NO<sub>2</sub> obținut prin metoda MAX-DOAS (BIRA, MPI) și metoda zenit (UGAL).

### 5.7 MĂSURĂTORI EFECTUATE ÎN EUROPA (GERMANIA, AUSTRIA, UNGARIA)

Măsurători mobile DOAS în țările: Germania, Austria și Ungaria au fost efectuate în data de 28 iunie 2013. În cadrul acestor măsurători a fost utilizat același sistem mobil DOAS ca și în cazul măsurătorilor din România. Măsurătorile din Germania, Austria și Ungaria au fost efectuate pe tronsonul rutier Mainz-Viena-Budapesta (Figura 5.7) în intervalul orar 8-18 UTC. Lungimea traseului măsurătorilor este de 1000 km. În figura 5.8 este prezentat VCD troposferic obținut în urma analizelor efectuate.



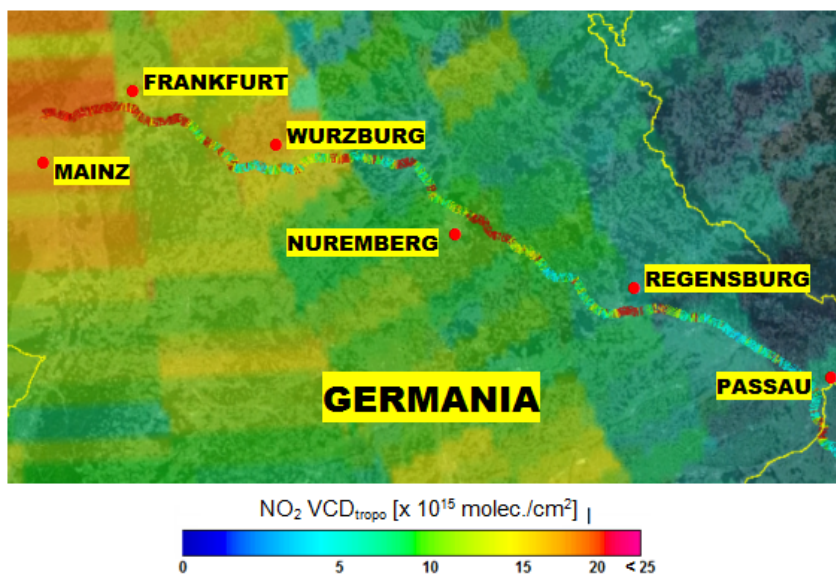
**Figura 5.7:** Itinerariul măsurătorilor mobile DOAS realizate pe traseul Mainz-Viena-Budapesta.



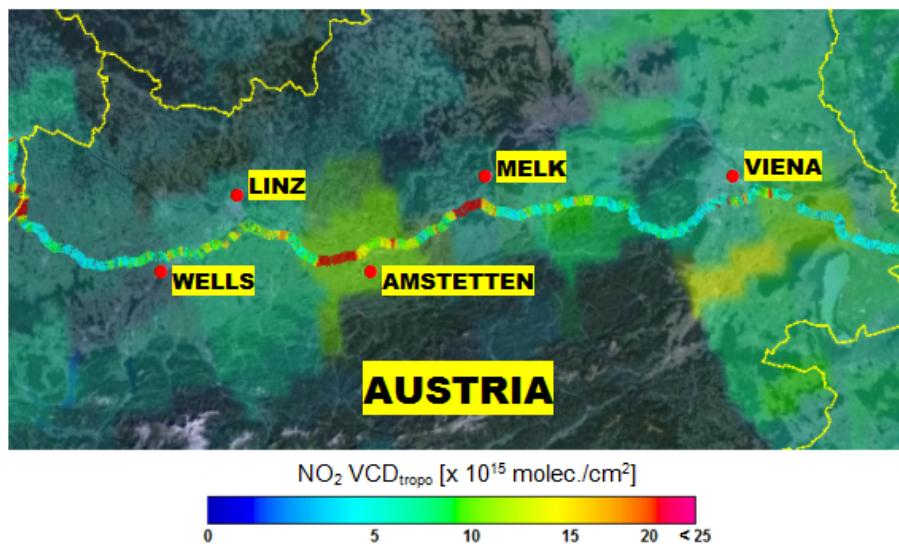
**Figura 5.8:** Comparație între SCD<sub>tropo</sub> și VCD<sub>tropo</sub>, măsurători efectuate pe traseul rutier Mainz-Viena-Budapesta – 28.06.2013.

### 5.8 COMPARAȚII CU OBSERVAȚIILE SENZORULUI OMI PE TRASEUL MAINZ-BUDAPESTA

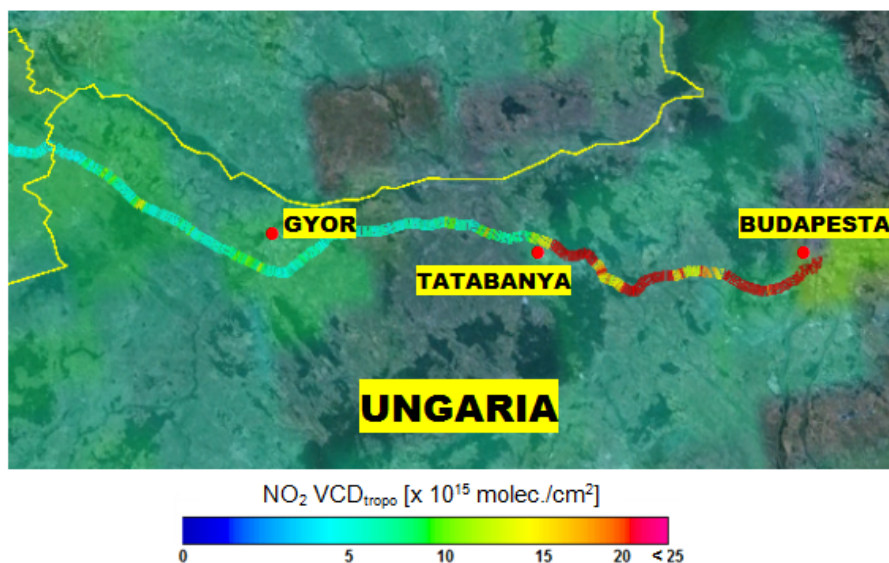
Comparații între rezultatele obținute în urma măsurătorilor mobile DOAS și observațiile sensorului spațial OMI sunt prezentate în Figura 5.9 (Germania), Figura 5.10 (Austria) și Figura 5.11 (Ungaria). Traseul măsurătorilor mobile DOAS ce are 1002 km este acoperit de aproximativ 50 pixeli OMI cu o suprafață de 13x24km<sup>2</sup>. Principalele orașe au fost marcate pe hărțile comune de NO<sub>2</sub> ale observațiilor mobile DOAS și satelitare. Ca și în cazul observațiilor DOAS mobile din România datele satelitare au fost descărcate de website-ul [www.temis.nl](http://www.temis.nl).



**Figura 5.9:** Comparație între  $VCD_{\text{tropo}}$  obținut din măsurătorile mobile zenit și observațiile instrumentului OMI, Germania; (fondul color al hărții reprezintă observațiile satelitare).



**Figura 5.10:** Comparație între  $VCD_{\text{tropo}}$  obținut din măsurătorile mobile zenit și observațiile instrumentului OMI, Austria; (fondul color al hărții reprezintă observațiile satelitare).



**Figura 5.11:** Comparație între  $VCD_{\text{tropo}}$  obținut din măsurătorile mobile zenit și observațiile instrumentului OMI, Ungaria; (fondul color al hărții reprezintă observațiile satelitare).

## 5.9 CONCLUZII

Măsurători mobile în geometria zenit au fost realizate în România pe parcursul a trei zile, în vara lui 2011 și în Europa (Germania, Austria, Ungaria) în luna iunie 2013. Aceste măsurători au fost completate cu determinări statice la răsăritul Soarelui. Este prezentată o metodă detaliată pentru determinarea VCD troposferic de NO<sub>2</sub>, utilizând observații de la sol și satelitare. Metoda prezentată în acest capitol prezintă trei etape. În prima etapă este determinată cantitatea de NO<sub>2</sub> din spectrul de referință, determinat din măsurători la sol realizate la răsăritul

Soarelui, folosind metoda Langley-plot. Cea de a doua etapă constă în determinarea conținutului de NO<sub>2</sub> stratosferic din SCD măsurat la sol prin utilizarea coloanelor de densitate verticale asimilate din algoritmul *DOMINO data product v2.0*. Tot pentru determinarea conținutului de NO<sub>2</sub> stratosferic s-a mai utilizat o metodă. Această metodă utilizează spectre înregistrate la sol la răsăritul Soarelui în ziua de 6 octombrie 2011. Comparând cele două metode s-a determinat faptul că diferența dintre ele nu depășește mai mult de  $0.3 \times 10^{15}$  molec./cm<sup>2</sup>. Pentru determinarea variației diurne de NO<sub>2</sub> stratosferic s-a utilizat modelul PSCBOX. În ultima etapă s-a determinat AMF troposferic calculat cu ajutorul modelului de transfer radiativ RTM UVspec/DISORT. La rularea modelului de transfer radiativ au fost utilizate profile de NO<sub>2</sub> din România extrase din modelul chimic CHIMERE. Eroarea totală propagată în VCD troposferic a fost estimată la mai puțin de 25% din valoarea acesteia.

Prin compararea măsurătorilor mobile DOAS de la sol, cu rezultatele instrumentelor OMI și GOME-2, s-a determinat faptul că măsurătorile satelitare, în general, subestimează observațiile realizate la sol, unde VCD NO<sub>2</sub> de fond este mai mică de  $5 \times 10^{15}$  molec./cm<sup>2</sup>. În zonele cu un nivel de poluarea mai ridicat diferențele dintre cele două seturi de observații se reduc. Pentru o mai bună corelare între observațiile de la sol și cele din satelit, s-a realizat media măsurătorilor de la sol, în funcție de dimensiunea pixelului satelitar ce corespunde zonei în care s-au efectuat măsurători mobile. Pe data de 18 iulie 2011, în apropierea unei surse de poluarea cu NO<sub>2</sub>, metoda mediei indică  $(3.4 \pm 0.7) \times 10^{15}$  molec./cm<sup>2</sup>, în timp ce pixelul GOME-2 pentru aceeași zonă indică  $(3.4 \pm 1.9) \times 10^{15}$  molec./cm<sup>2</sup>. Pe data de 22 august 2011, în apropierea orașului Ploiești (44.99°N, 26.1°E), instrumentul GOME-2 prezintă un conținut de NO<sub>2</sub> de  $(3.3 \pm 1.9) \times 10^{15}$  molec./cm<sup>2</sup>, senzorul OMI indică  $(3.2 \pm 3.2) \times 10^{15}$  molec./cm<sup>2</sup>, în timp ce media corespunzătoare măsurătorilor la sol prezintă  $(3.8 \pm 0.8) \times 10^{15}$  molec./cm<sup>2</sup>. În zonele mai puțin poluate, acoperite de munți împăduriți, media măsurătorilor mobile, în ziua de 18 iulie 2011, prezintă  $(2.5 \pm 0.6) \times 10^{15}$  molec./cm<sup>2</sup>, în timp ce observațiile satelitare indică  $(1.8 \pm 1.3) \times 10^{15}$  molec./cm<sup>2</sup>.

În urma participării la campania de măsurători DOAS ținută în orașul Mainz, Germania, în perioada 7 iunie – 5 iulie 2013 au fost realizate o serie de măsurători în jurul orașului Mainz, care au fost comparate cu determinări MAX-DOAS aparținând MPI. Conform comparațiilor realizate a rezultat faptul că metoda determinării în zenit oferă rezultate apropiate de cele obținute în urma măsurătorilor MAX-DOAS. Conform analizelor și comparațiilor efectuate s-a determinat o bună corelare între măsurătorile în zenit și cele obținute de la senzorul OMI, măsurători efectuate pe traseul rutier Mainz-Viena-Budapesta.

Una din posibilele aplicații pentru măsurătorile mobile de sol prezentate în această lucrare este determinarea cu o acuratețe ridicată, prin cuantificarea erorilor, a fluxului de emisii rezultat din zone urbane sau industriale.

## **CAPITOLUL 6**

### **DETERMINAREA NO<sub>2</sub> UTILIZÂND TEHNICA DOAS LA BORDUL UNUI MOTODELTAPLAN**

#### **6.1 STADIUL ACTUAL AL MĂSURĂTORILOR DOAS AEROPURTATE**

Măsurătorile aeropurtate pentru determinarea poluanților din atmosferă reprezintă o ramură deosebit de importantă în dezvoltarea cercetărilor atmosferice. Tehnica DOAS, în



special, datorită dimensiunilor mici deținute de instrumentele optice, poate fi utilizată la bordul a diferite aparate de zbor, începând de la avioanele de mari dimensiuni utilizate în zborurile de linie pentru pasageri (e.g. avioanele Lufthansa, Dix et al., 2009), până la avioane de mici dimensiuni (ULM – Ultra Light Motorized, Merlaud et al., 2012).

## 6.2 DESCRIERE EXPERIMENTALĂ

Măsurători aeropurtate utilizând tehnica DOAS la bordul unui motodeltaplan au fost realizate în apropierea orașelor Galați și Brăila în vara anilor 2011 și 2012. Aceste experimente au avut ca scop determinarea coloanelor verticale troposferice de  $\text{NO}_2$ , rezultat din activitățile industriale sau urbane, asociate orașelor Galați și Brăila. Poluarea din cele două orașe nu prezintă un nivel ridicat, principalul factor contributor fiind traficul rutier, în apropierea orașului Galați existând un combinat siderurgic.

Sistemul DOAS prezentat în acest capitol are aceeași configurație ca sistemul prezentat în capitolul 6. Sistemul DOAS mobil a fost adaptat ca poziționare în diferite segmente ale aparatului de zbor (Figura 6.1) pentru realizarea experimentelor, astfel încât cele două sisteme să funcționeze fără probleme în timpul măsurătorilor. În Figura 6.2 este prezentată o schiță a întregului sistem motodeltaplan-DOAS.

Măsurătorile de la bordul motodeltaplanului au fost efectuate în geometria nadir. Ambele experimente au fost realizate în condiții meteo de cer senin, favorabile măsurătorilor UV-VIS DOAS. Timpul de integrare folosit a fost adaptat geometriei nadir în timpul zborului, deoarece spectrometrul de la bord fusese pentru prima dată utilizat în măsurători aeropurtate. Timpul de integrare a fost stabilit manual, fiind setat la 40-50 ms, în funcție de albedo-ul suprafețelor întâlnite în timpul zborului și de condițiile meteorologice. Fiecare determinare realizată reprezintă o acumulare de 10 scanări la un interval de 5 secunde. Altitudinea maximă de aproximativ 1200 m observată în data de 01.09.2011 se datorează unor limitări impuse de autoritățile locale ce dirijează traficul aerian din zonă. Tot din cauza condițiilor impuse de autoritatea locală de dirijare a traficului aerian nu s-a zburat deasupra orașelor Galați sau Brăila.



**Figura 6.1:** Motodeltaplanul folosit în cadrul experimentelor DOAS aeropurtate.

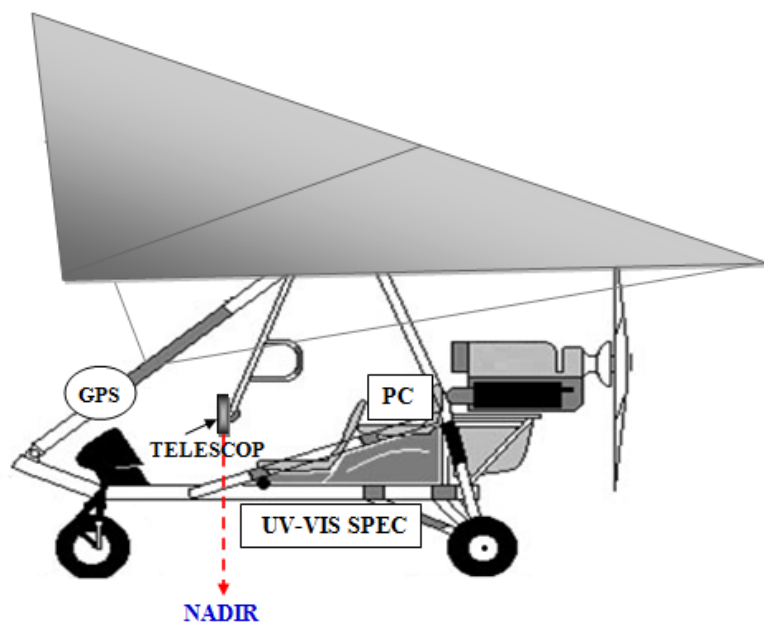


Figura 6.2: Schița sistemului motodeltaplan-DOAS.

### 6.3 ANALIZA DOAS. DETERMINAREA SCD

Spectrele înregistrate pe parcursul celor două zboruri, în zilele de 1 septembrie 2011 și 25 august 2012, au fost analizate cu ajutorul programului QDOAS. Ca și în cazul măsurătorilor efectuate la sol, pentru determinarea DSCD, au fost utilizate următoarele secțiuni transversale: NO<sub>2</sub> 298 K, O<sub>3</sub>, O<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O și Ring. Analiza spectrală a fost efectuată în domeniul de lungimi de undă 425-500 nm.

În Figurile 6.3 și 6.4 sunt prezentate SCD de NO<sub>2</sub> înregistrate în timpul celor două experimente DOAS aeropurtate.

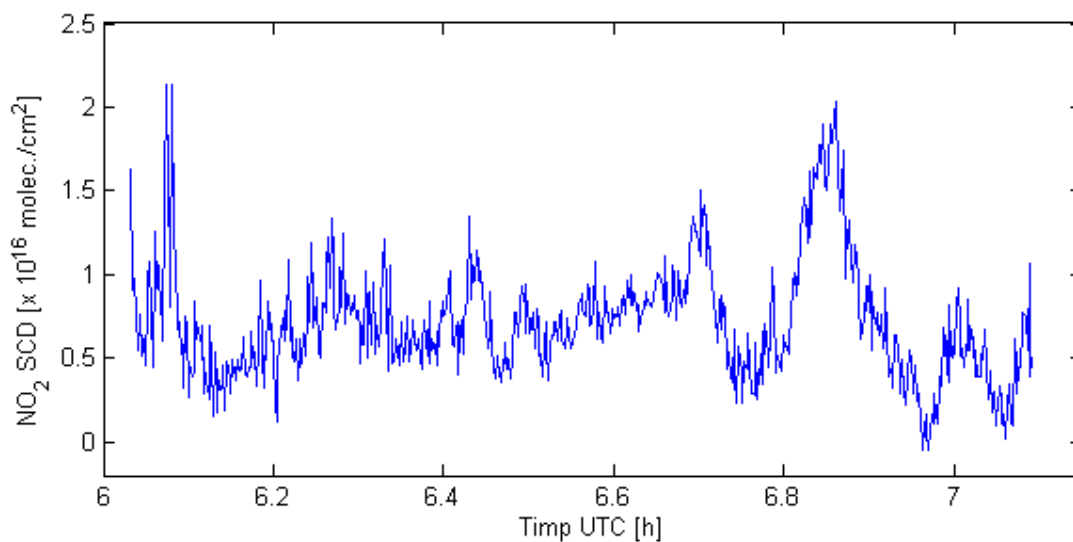
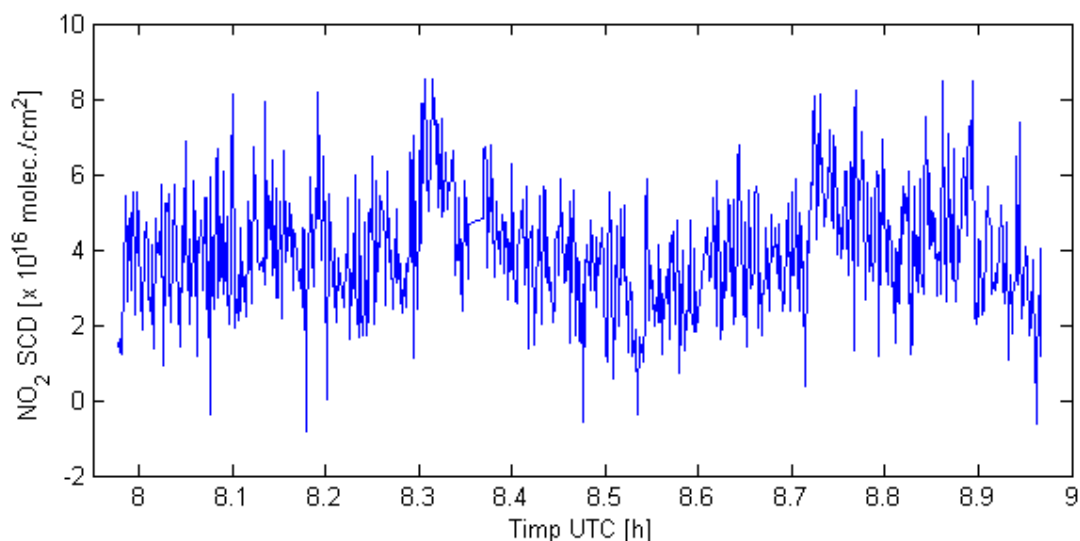


Figura 6.3: Determinarea SCD NO<sub>2</sub> în data de 01.09.2011.



**Figura 6.4:** Determinarea SCD NO<sub>2</sub> în data de 25.07.2012.

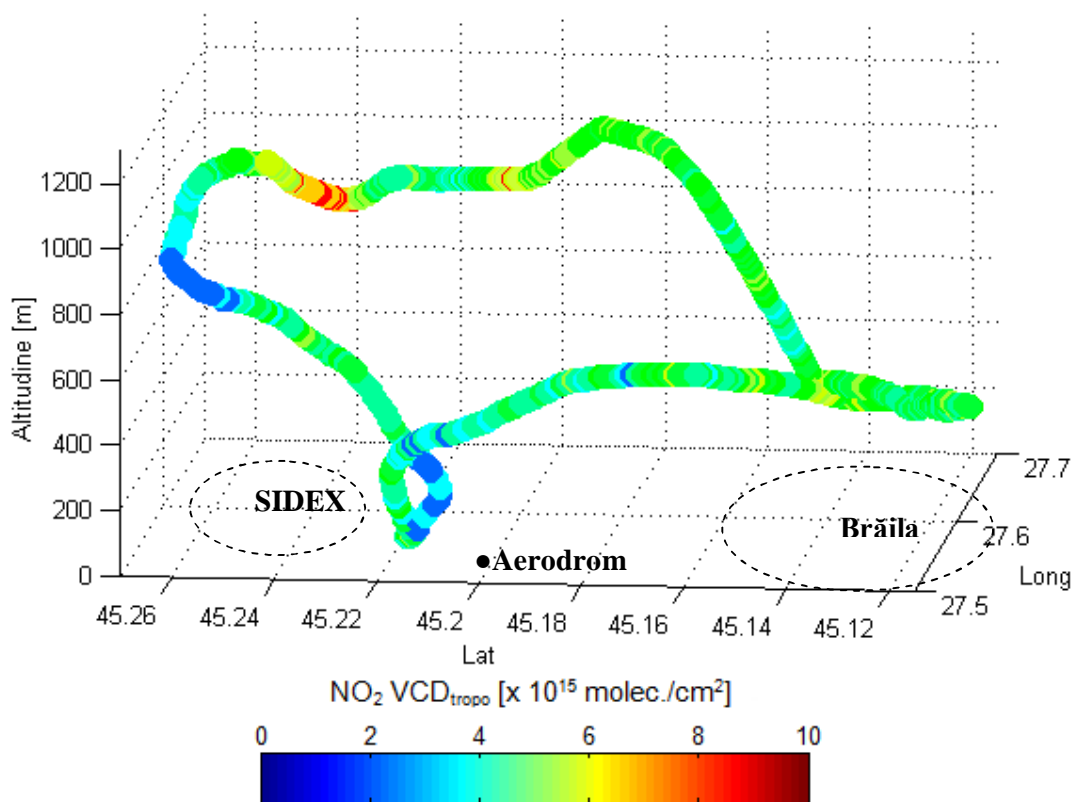
#### 6.4 INTERPRETAREA VCD TROPOSFERIC REZULTAT

În Figurile 6.3 și 6.4 sunt prezentate coloanele verticale troposferice determinate în zona orașelor Galați și Brăila. În aceste figuri se poate observa faptul că VCD troposferic nu prezintă variații foarte puternice, existând doar două vârfuri de încărcare cu NO<sub>2</sub> pe coloană de aproximativ  $11 \times 10^{15}$  molecule/cm<sup>2</sup>, determinate în timpul experimentului din data de 01.09.2011 (Figura 6.3). Aceste maxime de încărcare cu NO<sub>2</sub> au fost determinate în apropierea platformei siderurgice din Galați (6.09 UTC/ 01.09.2011) respectiv în apropierea municipiului Brăila (6.09 UTC/01.09.2011). Poluarea de fond în data de 01.09.2011 este de aproximativ  $3 \times 10^{15}$  molecule/cm<sup>2</sup>, poluarea de fond fiind media zonei relativ constante cuprinsă în intervalul orar 6.05-6.7 UTC.

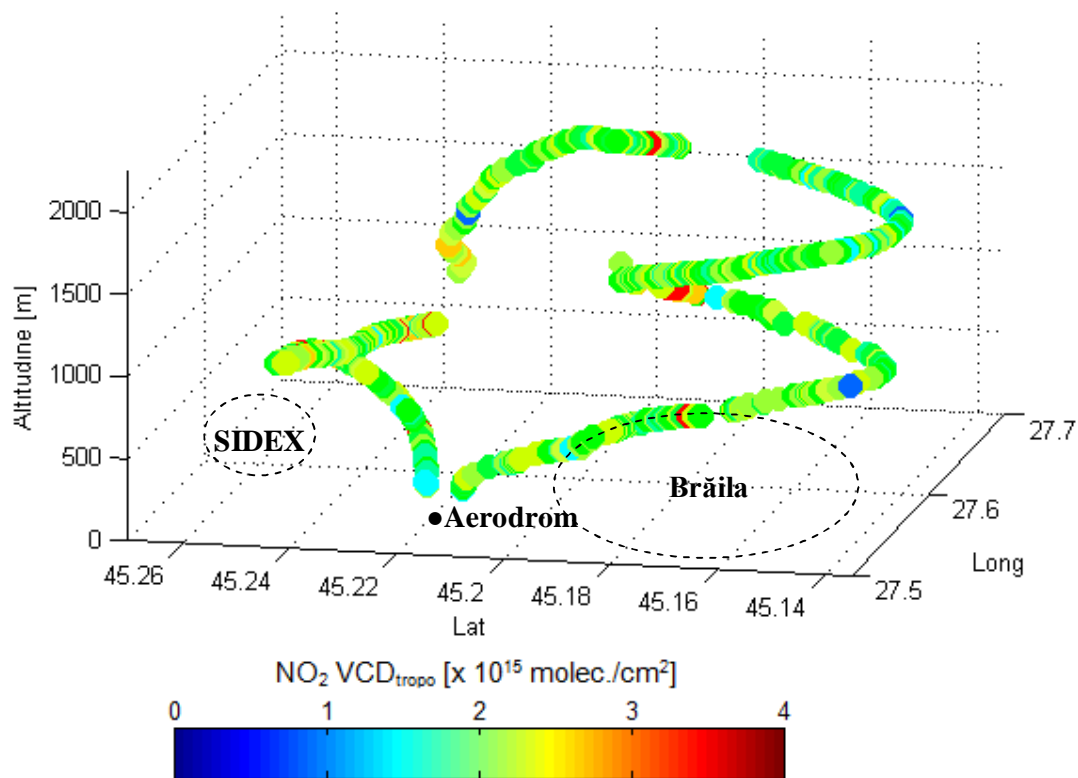
Coloanele de NO<sub>2</sub> troposferic determinate în timpul zborului efectuat în data de 25 august 2012, prezintă o variație aproape constantă. Poluarea de fond pentru acest zbor fiind de aproximativ  $2 \times 10^{15}$  molecule/cm<sup>2</sup>, maximele înregistrate fiind de aproximativ  $4 \times 10^{15}$  molecule/cm<sup>2</sup>. Poluarea cu NO<sub>2</sub> în regiunea Galați-Brăila prezintă un ușor trend descrescător, așa cum a fost arătat în capitolul măsurărilor efectuate din spațiu. Acest trend descrescător, corelat cu diminuarea activităților economice și industriale din zonă, poate întări rezultatul unui conținut mult mai scăzut de NO<sub>2</sub> pe coloană, determinat în 2012 comparat cu 2011 în aceeași zonă.

În figurile 6.5 și 6.6 sunt prezentate variațiile VCD-urilor troposferice în funcție de altitudine. Densitatea unei coloane de gaz din atmosferă depinde de numărul de molecule de gaz aflat în acea coloană. Într-o atmosferă total omogenă densitatea coloanei va depinde doar de înălțimea sa. În figurile menționate mai sus coloanele obținute depind atât de numărul de molecule de NO<sub>2</sub> aflate în raza detectorului cât și de înălțimea la care s-a efectuat zborul.





**Figura 6.5:** Vedere 3D a VCD troposferic înregistrat în data de 01.09.2011.



**Figura 6.6:** Vedere 3D a VCD-ului troposferic înregistrat în data de 25.07.2012.

## 6.5 CONCLUZII

În toamna anului 2011 și vara anului 2012 au fost realizate două experimente DOAS utilizând ca platformă de zbor un motodeltaplan. Experimentele au fost realizate în zone apropiate orașelor Galați și Brăila. În urma zborurilor efectuate s-au putut determina la nivel de coloană verticală numărul de molecule de NO<sub>2</sub>, prin aplicarea unui factor de masă atmosferic specific. Cele mai mari valori de NO<sub>2</sub> au fost înregistrate în timpul zborului din 01.09.2011, când valoarea maximă înregistrată a fost determinată în apropierea unei platforme industriale de lângă orașul Galați. Valoarea maximă a coloanei de densitate verticală a fost de  $1.02 \times 10^{16}$  molec./cm<sup>2</sup>, valoare ce în condițiile prezentate în studiu, reprezintă o concentrație volumică de 40.9 ppb. Deasemeni au fost prezentate comparații între datele obținute în timpul experimentelor aeropurtate și datele satelitare obținute de la senzorul OMI.

## CAPITOLUL 7

### DETERMINAREA NO<sub>2</sub> UTILIZÂND TEHNICA DOAS LA BORDUL UNUI AVION FĂRĂ PILOT – UAV

#### 7.1 STADIUL ACTUAL AL UTILIZĂRII UAV ÎN MONITORIZAREA ATMOSFEREI

Aparatele de zbor fără pilot (Unmanned Aerial Vehicle - UAV) reprezintă o platformă cu un potențial extrem de important, pentru măsurătorile atmosferice. Aceste platforme de zbor, fără pilot, prezintă posibilitatea de a deveni o metodă de rutină în măsurătorile atmosferice, legate de poluare sau condiții meteorologice. UAV-urile sunt destul de puțin cunoscute în aplicațiile civile, ele fiind mai bine cunoscute în aplicațiile militare.

UAV-urile utilizate în aplicațiile atmosferice, în comparație cu aparatele de zbor clasice, prezintă câteva avantaje evidente: posibilitatea de a realiza determinări în medii periculoase, e.g. în interiorul unui taifun (Lin, 2006), sau emisii vulcanice (Mc Gonigle., 2008), plus costuri reduse de fabricație și utilizare.

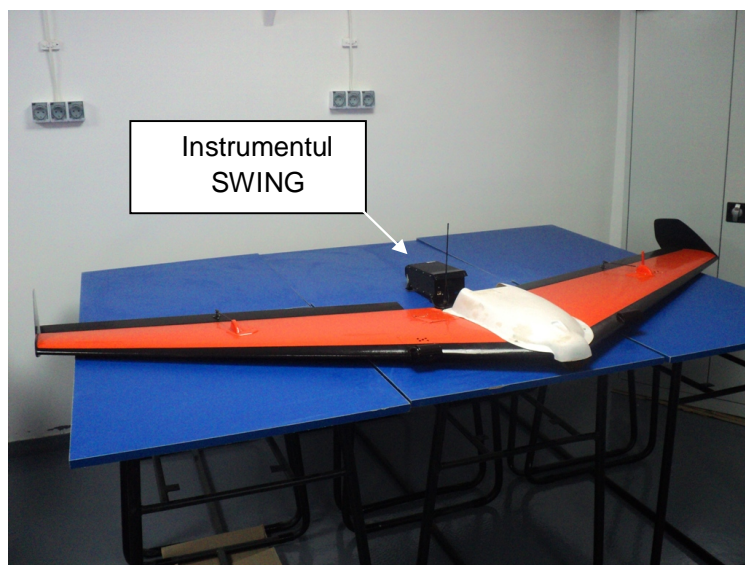
#### 7.2 INSTRUMENTUL ȘI TIPUL SCANĂRII UTILIZATE

Instrumentul prezentat în această secțiune, reprezintă colaborarea Universității Dunărea de Jos din Galați cu institutul Belgian Institute for Space Aeronomy (BIRA-IASB), din Bruxelles și Reev River Aerospace. Instrumentul folosit pentru monitorizarea gazelor din atmosferă este același instrument cu cel prezentat în capitolul 5, un spectrofotometru Avantes. Instrumentul utilizat la bordul UAV se numește SWING (Small Whiskbroom Imager for trace gases monitorING). Acest instrument a fost testat în Belgia și în România. Principalele gaze țintă în utilizarea acestui instrument sunt NO<sub>2</sub> și SO<sub>2</sub>. În tabelul 7.1 sunt prezentate principalele caracteristici ale instrumentului SWING la bordul UAV (P6 :Merlaud et al., 2013).

**Tabelul 7.1:** Principalele caracteristici ale sistemului SWING-UAV.

SWING	Dimensiune	27x12x12cm <sup>3</sup>
-------	------------	-------------------------

	Masa	920g
	Putere consumată	6W
	Câmp de vedere total	120°
	Câmp de vedere instant	2.5°
UAV	Altitudine maximă	3km
	Anvergura aripilor	2.5m
	Viteza	60-130km/h
	Autonomie	2h
SWING-UAV	Dimensiune pixel	200m
	Limită de detecție	2ppb



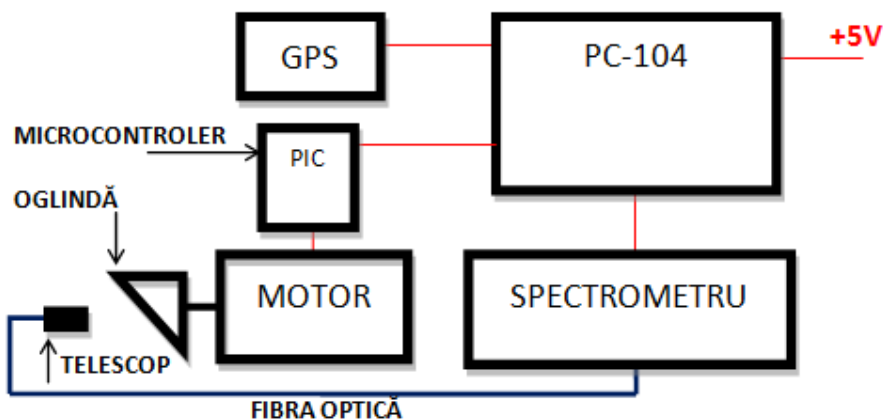
**Figura 7.1:** Imaginea sistemului SWING-UAV aflat în laboratoarele de cercetare ale Universității “Dunarea de Jos” din Galați.

### 7.3 DESCRIEREA TEHNICĂ A INSTRUMENTULUI SWING

Instrumentul SWING a fost dezvoltat la institutul BIRA-IASB din Bruxelles în cadrul unui proiect de colaborare științifică cu Universitatea Dunarea de Jos din Galați în vederea realizării de măsurători DOAS la bordul unui UAV. În această secțiune sunt prezentate câteva detalii tehnice ale instrumentului SWING ca parte integrată a unui UAV.

În Figura 7.2 este prezentat principiul de funcționare și diferite părți integrante ale instrumentului SWING. Instrumentul SWING are la baza funcționării sale un spectrometru AvaSpec-2048 Avantes. Același tip de spectrometru a fost utilizat și în cadrul măsurătorilor realizate la bordul unui autoturism sau motodeltapan, experimente prezentate în capitolele 7, respectiv 8. Instrumentul SWING colectează lumina în geometria de scanare nadir cu ajutorul unei oglinzi montate pe dispozitivul de rotire a unui servomotor. Servomotorul folosit poate executa o mișcare de 360°, acesta fiind setat electronic pentru a executa un unghi maxim de 120°. Cu ajutorul servomotorului utilizat pot fi înregistrate și spectre în geometria zenit prin rotirea oglinzii de scanare la un unghi de 180°, luând ca punct de referință punctul nadir. Cu

ajutorul scanării în geometria zenit se poate estima conținutul de  $\text{NO}_2$  pe coloană, aflat deasupra platformei de zbor. Lumina colectată ajunge la spectrometru prin intermediul unei fibre optice conectate la spectrometru. Spectrometrul și servomotorul sunt controlate de către un PC de mici dimensiuni prin intermediul unui circuit electronic bazat pe un microcontroler. Un dispozitiv GPS pentru georeferențierea spectrelor înregistrate este conectat și alimentat la acest PC care controlează spectrometrul și servomotorul. Întregul sistem este alimentat de o baterie ce furnizează 5V.



**Figura 7.2:** Schema de principiu a instrumentului SWING.

#### 7.4 REZULTATE PRELIMINARE

Sistemul SWING-UAV a fost testat pentru prima dată în România în apropierea orașului Galați la data de 11.05.2013, însă instrumentul SWING (fără UAV) a fost testat pentru prima dată în Belgia la data de 28.10.2012 la bordul unui motodeltaplan (Merlaud, 2013).



**Figura 7.3:** Sistemul SWING-UAV pregătit pentru decolare în apropierea orașului Galați.

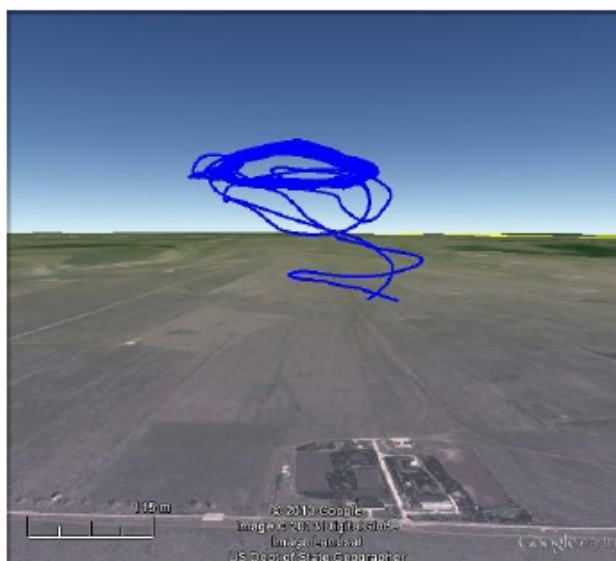
Pentru realizarea zborului din data de 11.05.2013 au fost îndeplinite toate condițiile și măsurile de siguranță privind regulile și legislația traficului aerian, zborul fiind finalizat cu succes. Fiind un zbor demonstrativ nu s-a putut zbura deasupra facilităților industriale sau a

zonelor urbane, zborul fiind limitat la înălțimea de 500 m. Perimetrul de zbor este prezentat în Figura 7.4, fiind situat la nord de o platformă industrială și municipiul Galați. Zborul a fost efectuat în intervalul orar 7:30-8:15 UTC.

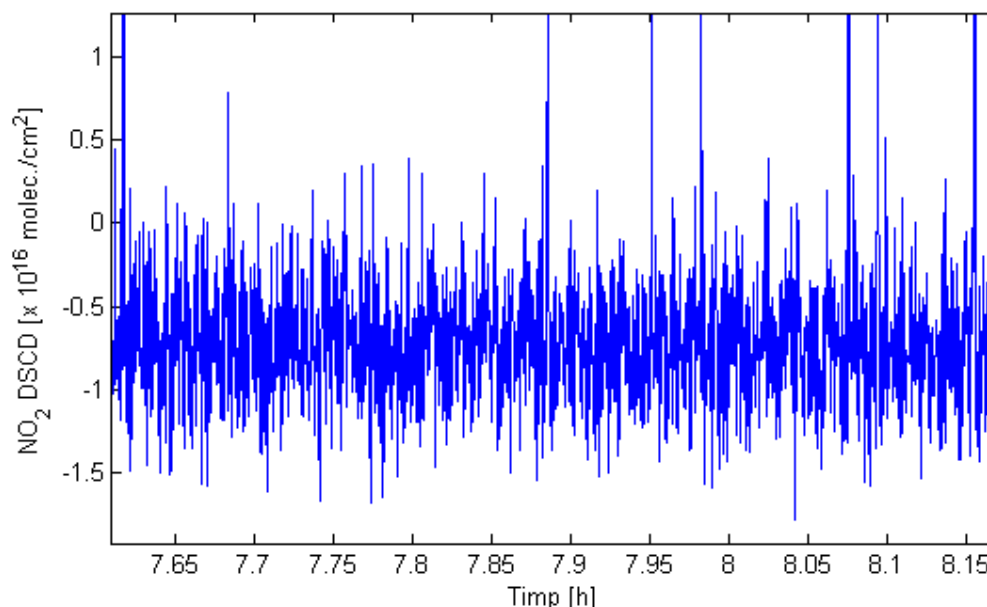
Traectoria zborului este prezentată în Figura 7.5. Întreg zborul a fost planificat într-o zonă apropiată de oraș și zona industrială, și nu deasupra celor două obiective menționate anterior, fără a fi posibilă depășirea zonei de zbor permise. În Figura 7.6 sunt prezentate coloanele de DSCD  $\text{NO}_2$  rezultate în urma testării instrumentului SWING-UAV. Spectrele înregistrate au fost analizate cu ajutorul softului QDOAS. Încărcarea cu  $\text{NO}_2$  în zona respectivă a fost foarte redusă, deoarece zona de zbor la momentul determinărilor nu era sub influența emisiilor provenite de la sursele de  $\text{NO}_2$  cele mai apropiate (orașul Galați și platforma industrială), emisiile fiind transportate de vânt la sud de zona propusă pentru experiment.



**Figura 7.4:** Zona experimentului SWING-UAV.



**Figura 7.5:** Traectoria zborului sistemului SWING-UAV.



**Figura 7.6:** DSCD de NO<sub>2</sub> rezultate în urma analizei DOAS a spectrelor înregistrate în timpul zborului din 11.05.2013.

## 7.5 CONCLUZII ȘI PERSPECTIVE

În acest capitol a fost prezentat sistemul SWING-UAV dezvoltat de către BIRA-IASB, Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați și Reev River Aerospace. Sistemul SWING-UAV este format dintr-un instrument mobil DOAS (SWING) și un avion fără pilot (UAV). Au fost prezentate rezultatele preliminare ale primului zbor al sistemului SWING-UAV realizat la data de 11 mai 2013. Rezultatele obținute nu indică un conținut ridicat de NO<sub>2</sub> în atmosfera până la altitudinea de 500 m. Coloanele de densitate diferențiale de NO<sub>2</sub> obținute nu prezintă variații deoarece în zona zborului nu existau surse de NO<sub>2</sub>. Ca perspective urmează ca instrumentul SWING să fie optimizat și îmbunătățit în special în ceea ce privește schimbul de date între componentele electronice ale instrumentului, astfel încât viteza schimbului de date să crească, ceea ce va conduce automat la o mai bună achiziționare a spectrelor. Pentru primăvara anului 2014 este programată o campanie de măsurători într-o zonă puternic poluată cu emisii de NO<sub>2</sub>.

## CAPITOLUL 8

### CONCLUZII ȘI PERSPECTIVE

Această teză s-a concentrat pe determinarea NO<sub>2</sub> troposferic, folosind tehnica spectroscopiei optice de absorbție diferențială la bordul unor platforme ce operează în spațiu, în aer sau la sol. Aceste platforme sunt utilizate în prezent sau sunt în curs de dezvoltare. Pentru determinarea coloanei de NO<sub>2</sub> troposferice sau stratosferice s-au folosit măsurători complementare DOAS la sol, la punct fix, modele chimice de transport în troposferă sau stratosferă ale NO<sub>2</sub>. Tehnica de determinare a fost dezvoltată pentru a oferi o imagine reală a poluării cu NO<sub>2</sub> în România sau Europa. Aceste determinări au fost posibile prin utilizarea



sinergetică a observațiilor nadir și zenit în vederea determinării coloanei troposferice sau stratosferice verticale. Deasemeni, teza prezintă în introducere și un studiu al evoluției poluării cu  $\text{NO}_x$  și  $\text{CO}_2$  pentru orașul București, ținând cont de diferiți factori ce au condus la descreșterea poluării rezultate din traficul auto.

Principalele rezultate și progresele cercetării sunt prezentate în cele ce urmează:

**- evaluarea poluării aerului rezultată din traficul rutier dintr-un oraș mare, prin prisma unui sistem complex de factori economici, industriali, infrastructură, management rutier, politici fiscale sau de mediu.**

Folosind date privind poluarea cu emisii de  $\text{NO}_x$  și  $\text{CO}_2$  rezultate din traficul auto din municipiul București s-au identificat o serie de factori ce au condus la un trend descrescător în perioada 2006-2010.

Fundamentul descreșterii poluării aerului a fost analizat ținând cont de contextul economic și industrial, de măsurile și politicile de mediu fiscale și managementul rutier aplicat în acea perioadă.

**- evaluarea  $\text{NO}_2$  utilizând tehnica DOAS la bordul sateliților.**

Luând ca studiu de caz România, a fost analizată evoluția  $\text{NO}_2$  începând cu anul 1996, de la lansarea primului senzor DOAS în spațiu, până în anul 2010. Pentru identificarea unui trend sau a unor caracteristici specifice privind detectarea  $\text{NO}_2$  a instrumentelor satelitare, au fost folosiți senzorii DOAS: GOME-1 (1996-2003), SCIAMACHY (2002-2010), OMI (2004-2010), GOME-2 (2007-2010). Șapte orașe cu diferite nivele de poluare situate în diferite zone ale țării, astfel încât să acopere toată suprafața țării, au fost selectate pentru determinarea unui posibil trend observabil din spațiu cu ajutorul senzorilor DOAS. Orașele selectate pentru analiză au fost grupate și clasificate după nivelul de poluare: ridicat (București, Rovinari), mediu (Timișoara, Iași, Galați, Brăila) și scăzut (Covasna, Bistrița). Clasificarea s-a realizat după harta  $\text{NO}_2$  obținută din determinările instrumentului OMI pentru luna decembrie 2003.

În urma analizelor efectuate nu s-a putut determina un trend clar pentru niciunul dintre cele șapte orașe selectate pentru studiu, ca indicatori ai nivelului de poluare pentru România. Creșteri sau descreșteri importante de  $\text{NO}_2$  există, însă ele pot fi legate de condiții particulare antropogenice sau naturale, ce au loc în sol.

**- o nouă metodă de determinare a coloanei de densitate verticală troposferică din observații mobile DOAS, în geometria zenit.**

Utilizând tehnica DOAS la bordul unui autovehicul s-a elaborat o nouă metodă de calcul pentru VCD troposferic, utilizând observații DOAS în geometria zenit. Această metodă nu se bazează doar pe observații mobile în geometria zenit, ci utilizează și observații realizate cu ajutorul instrumentelor satelitare, fiind folosite chiar și observații DOAS la punct fix. Metoda prezentată în teză este formată din trei etape. În prima etapă s-a determinat conținutul de  $\text{NO}_2$  din spectrul de referință utilizat pentru analiza DOAS a celorlalte spectre înregistrate. Pentru determinarea conținutului de  $\text{NO}_2$  din spectrul de referință, s-a utilizat metoda Langley-plot, bazată pe DSCD obținute din spectre înregistrate la răsăritul Soarelui. În cea de a doua etapă s-a

determinat conținutul de NO<sub>2</sub> stratosferic cu ajutorul observațiilor satelitare furnizate de către senzorul spațial OMI, coroborate cu modelul de transport chimic TM4, conform algoritmului de calcul DOMINO. Pentru determinarea conținutului de NO<sub>2</sub> stratosferic, s-a prezentat încă o metodă care are la bază determinarea VCD stratosferic, prin metoda Langley-plot, realizată cu DSCD din spectre înregistrate la răsăritul Soarelui. Comparând cele două metode de determinare a conținutului de NO<sub>2</sub> pe coloană, s-a determinat faptul că diferența dintre cele două metode este mai mică de  $0.3 \times 10^{15}$  molec./cm<sup>2</sup>. La determinarea variației diurne de NO<sub>2</sub> stratosferic, pentru fiecare zi de observații, a fost utilizat modelul chimic PSCBOX. Ultima etapă în determinarea VCD troposferic a constat în determinarea și aplicarea AMF coloanelor de densitate oblice determinate. AMF troposferic a fost calculat cu ajutorul modelului de transfer radiativ RTM Uvspec/DISORT. Pentru aplicarea modelului de transfer radiativ au fost folosite profile de NO<sub>2</sub> din România sau Europa, extrase din modelul chimic CHIMERE.

Ca element de noutate în cazul măsurătorilor mobile DOAS a fost determinată eroarea totală propagată în VCD troposferic obținut. Eroarea totală a fost estimată ca fiind mai mică de 25% din VCD troposferic rezultat.

Au fost prezentate măsurătorile DOAS, în geometria zenit, cu cea mai mare întindere, ca lungime, realizate vreodată la bordul unui autoturism, în Europa. În cadrul acestor măsurători au fost parcurși 1000 de km, pe tronsonul rutier Mainz-Viena-Budapesta. Aceste măsurători au fost realizate în decurs de o zi. Conform măsurătorilor DOAS efectuate s-a determinat faptul că cele mai poluate zone de pe acest traseu, au fost identificate în apropierea marilor orașe, precum: Frankfurt-Germania ( $6 \times 10^{16}$  molec./cm<sup>2</sup>), Amstetten-Austria ( $6,5 \times 10^{16}$  molec./cm<sup>2</sup>), Viena-Austria ( $4 \times 10^{16}$  molec./cm<sup>2</sup>) și Budapesta-Ungaria ( $2,5 \times 10^{16}$  molec./cm<sup>2</sup>). În urma comparațiilor cu observațiile instrumentului OMI s-a determinat faptul că există o bună corelare între cele două tipuri de observații DOAS.

#### **- evaluarea NO<sub>2</sub> utilizând tehnica DOAS la bordul unui motodeltaplan**

Au fost prezentate pentru prima dată, cel puțin la nivelul României, primele rezultate privind utilizarea tehnicii DOAS, la bordul unui motodeltaplan. Lucrarea prezintă rezultatele a două astfel de experimente realizate în toamna anului 2011, respectiv în vara anului 2012. Ambele experimente au fost realizate în zone apropiate orașelor Galați și Brăila. Tehnica DOAS montată la bordul motodeltaplanului a fost utilizată în geometria nadir. Zborurile au fost realizate până la înălțimi de aproximativ 2000 de metri, înălțimi suficient de mari pentru a putea determina, pe anumite porțiuni, concentrația de NO<sub>2</sub> pe coloană, din stratul limită planetar. În urma analizei spectrelor înregistrate s-a determinat DSCD NO<sub>2</sub>. SCD a fost estimat ca fiind DSCD folosind pentru analiza DOAS un spectru de referință cu un conținut foarte mic de molecule de NO<sub>2</sub>. Prin aplicarea unui AMF adecvat pentru SCD s-a determinat VCD troposferic. Conform rezultatelor obținute, în urma analizelor efectuate, cele mai mari valori de NO<sub>2</sub> au fost înregistrate pe parcursul zborului realizat la data de 01 septembrie 2011, când valoarea maximă de NO<sub>2</sub> pe coloană a fost de  $1.02 \times 10^{16}$  molec./cm<sup>2</sup>. Această valoare maximă a fost înregistrată în apropierea unei platforme industriale aflate lângă orașul Galați. Întrucât înălțimea coloanei de densitate cu valoarea de  $1.02 \times 10^{16}$  molec./cm<sup>2</sup> este cunoscută, s-a putut determina concentrația volumică. În acest caz, aceasta a fost estimată ca fiind de aproximativ 41 de ppb.



## - evaluarea NO<sub>2</sub> utilizând tehnica DOAS la bordul unui UAV

Au fost prezentate primele rezultate preliminare ale sistemului SWING-UAV (Small Wiskbroom Imager for trace gases monitorING-Unmanned Aerial Vehicle). Acest instrument a fost dezvoltat printr-un proiect de dezvoltare și colaborare între Universitatea Dunărea de Jos din Galați, BIRA-IASB și compania de cercetare și dezvoltare științifică Reev River Aerospace. Sistemul SWING-UAV este format, în principiu, dintr-un instrument mobil DOAS (SWING) și un avion fără pilot (UAV). Rezultatele preliminare au fost obținute în urma unui zbor realizat în apropierea orașului Galați, în data de 11 mai 2013. Rezultatele obținute nu indică un conținut ridicat de NO<sub>2</sub> până la altitudinea de 500 de metri, altitudine până la care a fost autorizat zborul. Deoarece în zona unde a fost testat sistemul SWING-UAV nu existau surse de poluare cu NO<sub>2</sub> și zborul a fost realizat la o altitudine relativ mică (în comparație cu altitudinea maximă de zbor a UAV-ului de 3000 de metri), coloanele de NO<sub>2</sub> determinate prezintă o variație relativ constantă.

În perspectivă se propune optimizarea și îmbunătățirea instrumentului SWING prin schimbarea unor componente electronice și optice cu o eficacitate mult mai mare, ceea ce va conduce la creșterea vitezei de achiziție a datelor și a transferului de date între componentele optice și electronice ale instrumentului. Spectrometrul actual va fi înlocuit cu unul mult mai eficient, cu o rezoluție optică ridicată, construit doar pentru intervalul de lungimi de undă cuprins între 300 și 500 nm, astfel încât să poată fi determinate și alte gaze, precum SO<sub>2</sub>.

Pentru primăvara anului 2014 este programată o campanie de măsurători într-o zonă puternic poluată. Pentru această campanie se preconizează că vor fi utilizate, pentru comparații și validarea datelor, un sistem DOAS mobil la sol, un laborator mobil in-situ și o sondă de NO<sub>2</sub> ce se dorește a fi instalată la bordul UAV-ului, pentru determinări concomitente in-situ și DOAS.

## **BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ**

Blond, N., Boersma, K. F., Eskes, H. J., van der A, R. J., Van Roozendael, M., De Smedt, I., Bergamatti, G., and Vautard, R.: *Intercomparison of SCIAMACHY nitrogen dioxide observations, in situ measurements and air quality modeling results over Western Europe*, J. Geophys. Res., 112, D10311, doi:10.1029/2006JD007277, 2007.

Boersma, K. F., Eskes, H. J., and Brinksma, E. J.: *Error analysis for tropospheric NO<sub>2</sub> retrieval from space*, J. Geophys. Res., 109, D04311, doi:10.1029/2003JD003962, 2004.

Boersma, K. F., Eskes, H. J., Veefkind, J. P., Brinksma, E. J., van der A, R. J., Sneep, M., van den Oord, G. H. J., Levelt, P. F., Stammes, P., Gleason, J. F., and Bucsela, E. J.: *Near-real time retrieval of tropospheric NO<sub>2</sub> from OMI*, Atmos. Chem. Phys., 7, 2103–2118, 2007, <http://www.atmos-chem-phys.net/7/2103/2007/>.

**Constantin, D.E.**, Voiculescu, M., Georgescu, L., Trif, C., Karakolios, E., Mamoukaris, A., Xipolitos, K., *Imprint of Road Vehicles Dynamics on Atmospheric Pollution. Case Study: Bucharest City 2007–2010*, Journal of Environmental Protection and Ecology, ISSN 1311-5065, Vol. 13, No 2A, 837-843, 2012, (L1).

**Constantin, D.E.**; Merlaud, A.; Van Roozendaal, M.; Voiculescu, M.; Fayt, C.; Hendrick, F.; Pinardi, G.; Georgescu, L., *Measurements of Tropospheric NO<sub>2</sub> in Romania Using a Zenith-Sky Mobile DOAS System and Comparisons with Satellite Observations*. Sensors, 13, 3922-3940, 2013, (L3).

**Constantin, D.E.**, Voiculescu, M., Georgescu, L., *Satellite Observations Of NO<sub>2</sub> Trend Over Romania*, The Scientific World Journal, 2013, www.hindawi.com/journals/tswj/aip/261634, (L4).

Dirksen R.J., Boersma K.F., Eskes H.J., Ionov D.V., Bucsela E.J., Levelt P.F., Kelder H.M., *Evaluation of stratospheric NO<sub>2</sub> retrieved from the Ozone Monitoring Instrument: intercomparison, diurnal cycle and trending*. J. Geophys. Res. 2011;116:D08305.

Dix, B., Brenninkmeijer, C. A. M., Frieß, U., Wagner, T., and Platt, U.: *Airborne multi-axis DOAS measurements of atmospheric trace gases on CARIBIC long-distance flights*, Atmos. Meas. Tech., 2, 639-652, doi:10.5194/amt-2-639-2009, 2009.

Dobson, G.M.B., Harrison, D.N.: *Measurements of the amount of ozone in the earth's atmosphere and its relation to other geophysical conditions*, Part 1. Proc. R. Soc. Lond. A 110, 660–693, 1926.

Efthymios A.; Karakolios; Fokion K. Vosniakos; Alexandros Mamoukaris; Konstantinos Xipolitos; **Constantin D.E.**, *Vehicle emissions in the city of Leptokaria (Greece) and its contribution to the atmospheric air and noise pollution*, Fresenius Environmental Bulletin, PSP Volume 22, No.3a,897-883, 2013, (L2).

Hönninger, G., Friedeburg, C.V., Platt, U.: *Multi axis differential absorption spectroscopy (MAX-DOAS)*. Atmos. Chem. Phys. 4, 231–254, 2004.

Johansson, M., Galle, B., Yu, T., Tang, L., Chen, D., Li, H., Li, J.X., and Zhang, Y.: *Quantification of total emission of air pollutants from Beijing using mobile mini-DOAS*, Atmos. Environ., 42, 6926–6933, 2008.

Johansson, M., Rivera, C., de Foy, B., Lei, W., Song, J., Zhang, Y., Galle, B., and Molina, L.: *Mobile mini-DOAS measurement of the outflow of NO<sub>2</sub> and HCHO from Mexico City*, Atmos. Chem. Phys., 9, 5647-5653, doi:10.5194/acp-9-5647-2009, 2009.

Lin, J.-T. and McElroy, M. B.: *Detection from space of a reduction in anthropogenic emissions of nitrogen oxides during the Chinese economic downturn*, Atmos. Chem. Phys., 11, 8171–8188, doi:10.5194/acp-11-8171-2011, 2011.

Lin, P.-H.: *OBSERVATIONS: The First Successful Typhoon Eyewall-Penetration Reconnaissance Flight Mission Conducted by the Unmanned Aerial Vehicle*, Aerosonde, B. Am. Meteorol. Soc., 87, 1481–1483, 2006.

McGonigle, A. J. S., Aiuppa, A., Giudice, G., Tamburello, G., Hodson, A. J., and Gurrieri, S.: *Unmanned aerial vehicle measurements of volcanic carbon dioxide fluxes*, Geophys. Res. Lett., 35, L06 303, doi:10.1029/2007GL032508, 2008.

Merlaud, A., **Constantin D.E.**, Mingireanu, F., Mocanu I., Fayt C., Maes, J., Murariu, G., Voiculescu, M., Georgescu, L., and Van Roozendael, M., *Small Whiskbroom Imager for Atmospheric Composition Monitoring (SWING) from an Unmanned Aerial Vehicle (UAV)*, Proceedings of the 21st ESA Symposium on European Rocket and Balloon Programmes and related Research, 2013, (P6).

Merlaud, A., Van Roozendael, M., van Gent, J., Fayt, C., Maes, J., Toledo-Fuentes, X., Ronveaux, O., and De Mazière, M.: *DOAS measurements of NO<sub>2</sub> from an ultralight aircraft during the Earth Challenge expedition*, Atmos. Meas. Tech., 5, 2057-2068, doi:10.5194/amt-5-2057-2012, 2012.

Mount, G.H., Sanders, R.W., Schemltekopf, A.L., Solomon, S.: *Visible spectroscopy at McMurdo Station, Antarctica, 1. Overview and daily variations of NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>, austral spring, 1986*. J. Geophys. Res. 92, 8320–8328 (1987).

Pfeilsticker, K.: *First geometrical path lengths probability density function derivation of the skylight from high resolution oxygen A-band spectroscopy. 2. Derivation of the Lévy index for the skylight transmitted by mid-latitude clouds*. J. Geophys. Res. 104, 4101–4116, 1999.

Richter, A., J. P. Burrows, H. Nuß, C. Granier, and U. Niemeier (2005), *Increase in tropospheric nitrogen dioxide over China observed from space*, Nature, 437, 129– 132, doi:10.1038/nature04092.

Rivera, C., Mellqvist, J., Samuelsson, J., Lefer, B., Alvarez, S., Patel, M.R., 2010. *Quantification of NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> emissions from the Houston Ship Channel and Texas City industrial areas during the 2006 Texas Air Quality Study*. Journal of Geophysical Research 115, D08301.

Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N.: Atmos. Chem. Phys.: *From Air Pollution to Climate Change*, Wiley-Interscience, 1997.

Shaiganfar, R., Beirle, S., Sharma, M., Chauhan, A., Singh, R. P., and Wagner, T.: *Estimation of NO<sub>x</sub> emissions from Delhi using Car MAX-DOAS observations and comparison with OMI satellite data*, Atmos. Chem. Phys., 11, 10871-10887, doi:10.5194/acp-11-10871-2011, 2011.

Solomon, S., Mount, G., Sanders, R.W., Schmeltekopf, A.: *Visible spectroscopy at McMurdo station, Antarctica: 2. Observation of OCIO*. J. Geophys. Res. 92, 8329–8338 (1987b).

Solomon, S., Mount, G.H., Sanders, R.W., Jakoubek, R.O., Schmeltekopf, A.L.: *Observations of the nighttime abundance of OCIO in the winter stratosphere above Thule, Greenland*. Science 242, 550–555 (1988).

Solomon, S., R. W. Portmann, R. W. Sanders, J. S. Daniel, W. Madsen, B. Bartram, and E. G. Dutton (1999), *On the role of nitrogen dioxide in the absorption of solar radiation*, J. Geophys. Res., 104(D10), 12,047– 12,058.