

UNIVERSITATEA „ALEXANDRU IOAN CUZA” DIN IAȘI

FACULTATEA DE CHIMIE

ȘCOALA DOCTORALĂ DE CHIMIE

Caracterizarea fizico-chimică a aerosolilor submicrometrici din atmosfera urbană

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducător de doctorat,

Prof. univ. dr. habil. **Cecilia ARSENE**

Student-doctorand,

Chimist **Alina-Giorgiana GALON**

(căs. NEGRU)

Septembrie 2019

Mulțumiri

Doresc să adresez mulțumiri speciale și recunoștință doamnei Prof. univ. dr. habil. Cecilia Arsene pentru îndrumarea, răbdarea și încrederea, acordate pe parcursul elaborării acestei teze de doctorat. Entuziasmul pentru tema de cercetare aleasă a fost contagios, iar feedback-ul primit mi-a oferit șansa de a mă dezvolta profesional. Pentru mine este mai mult decât un coordonator științific, este o a doua mamă. Voi fi întotdeauna recunoscătoare pentru sprijinul și înțelegerea oferite de-a lungul anilor.

De asemenea, vreau să adresez sincere mulțumiri domnului Prof. univ. dr. habil. Romeo-Iulian Olariu pentru sfaturile și încrederea oferite pe parcursul anilor. Doresc să îmi exprim profunda recunoștință pentru oportunitatea de a realiza cercetările în cadrul Centrului Integrat de Studii în Știința Mediului pentru Regiunea de Dezvoltare Nord-Est (CERNESIM). Fără infrastructura existentă, datorită implicării de-a lungul timpului a domnului Prof. univ. dr. habil. Romeo-Iulian Olariu și a doamnei Prof. univ. dr. habil. Cecilia Arsene, acest lucru nu ar fi fost posibil.

Mulțumesc în mod special soțului Octavian și fiicei Iustina. Încrederea în mine, dragostea, înțelegerea și suportul oferit pe parcursul acestor ani, au făcut posibilă realizarea acestei teze de doctorat. Îi sunt recunoscătoare lui Octavian pentru suportul tehnic oferit în gestionarea bazelor mari de date și a diferitelor instrumente software utilizate, făcând astfel posibilă finalizarea acestei lucrări. Mulțumesc părinților și surorii mele pentru tot ajutorul acordat în perioada studiilor.

Adresez mulțumiri domnilor Prof. univ. dr. Ionel Mangalagiu și Prof. univ. dr. Aurel Pui pentru timpul acordat și pentru sfaturile utile oferite de-a lungul stagiului doctoral.

Aș dori, de asemenea, să le mulțumesc colegilor prezenți în cadrul Centrului CERNESIM pentru atmosfera veselă creată și discuțiile constructive avute în timpul petrecut în laborator.

Nu în ultimul rând, mulțumesc doamnei Conf. univ. dr. Simona-Maria Cucu-Man pentru încrederea și sfaturile acordate în timpul studiilor de licență, acestea fiind decisive pentru parcursul meu ulterior.

CUPRINS

INTRODUCERE	1
I STUDIU DE LITERATURĂ	9
I.1 SCURT ISTORIC ASUPRA ȘTIINȚEI AEROSOLILOR	9
I.2 ROLUL ȘI IMPORTANȚA AEROSOLILOR ATMOSFERICI	10
I.2.1 Rolul aerosolilor atmosferici în climatul global	10
I.2.2 Efectele aerosolilor atmosferici asupra calității aerului și sănătății umane.....	12
I.3 CARACTERISTICI FIZICE ALE AEROSOLILOR ATMOSFERICI	14
I.3.1 Procesele de formare și de creștere ale aerosolilor atmosferici	14
I.3.2 Forma și dimensiunea particulelor de aerosoli	16
I.3.3 Distribuția dimensiunii aerosolilor atmosferici	16
I.4 SURSE PRINCIPALE DE AEROSOLI ATMOSFERICI	18
I.5 METODE DE INVESTIGARE A COMPOZIȚIEI CHIMICE A AEROSOLILOR ATMOSFERICI	23
I.5.1 Clasificarea metodelor de investigare a compoziției chimice a aerosolilor atmosferici.....	23
I.5.2 Tehnici instrumentale ale cromatografiei de lichide utilizate pentru analiza constituenților ionici anorganici și organici solubili în apă din materia particulată atmosferică	26
I.5.3 Tehnici spectroscopice pe bază de plasmă cuplată inductiv utilizate în analiza elementelor metalice din materia particulată atmosferică	30
I.6 PRIVIRE DE ANSAMBLU ASUPRA STĂRII DE CUNOAȘTERE ÎN DOMENIU ȘI OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT	34
II. CONTRIBUȚII PERSONALE	37
II.1 CONDIȚII EXPERIMENTALE	37
II.1.1 Locație și proceduri de prelevare	37
II.1.1.1 Caracterizarea locației de prelevare, zona urbană Iași, nord- estul României.....	37
II.1.1.2 Procedurile de prelevare ale matricilor de interes	37
II.1.1.3 Parametrii meteorologici și traiectoriile maselor de aer caracteristice locației investigate.....	40
II.1.2 Tehnici analitice utilizate în caracterizarea aerosolilor atmosferici prelevați din zona urbană Iași	42

II.1.2.1 Analiza chimică a componentelor ionice solubile în apă utilizând cromatografia ionică	42
II.1.2.2 Analiza chimică a componentelor metalice solubile în apă utilizând spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv	44
II.1.2.3 Măsurători ale distribuției după dimensiune a numărului de particule utilizând tehnici pentru determinarea mobilității diferențiale în tandem cu numărarea unică a particulelor	46
II.1.2.4 Analiza chimică calitativă a componentelor organice solubile în apă utilizând spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară de proton	47
II.1.3 Modele și metode de analiză utilizate pentru interpretarea rezultatelor privind aerosolii atmosferici din zona urbană Iași	49
II.1.3.1 Modelul de echilibru termodinamic ISORROPIA-II	49
II.1.3.2 Analiza de factorizare matriceală pozitivă (PMF)	50
II.1.3.3 Modele asociate traiectoriilor maselor de aer și parametrilor meteorologici	53
II.1.3.4 Calculatorul RAIS Contaminated Media (Risk)	54
II.1.3.5 Modelul PARGAN (PARticle Growth And Nucleation)... ..	56
II.2 CARACTERISTICILE CHIMICE ALE AEROSOLILOR ATMOSFERICI SEPARAȚI DUPĂ DIMENSIUNE COLECTAȚI DIN ZONA URBANĂ IAȘI.....	57
II.2.1 Introducere	57
II.2.2 Caracterizarea fracției ionice solubile în apă a aerosolilor atmosferici.....	60
II.2.2.1 Variabilitatea concentrațiilor masice ale PM ₁₀ și PM _{2,5}	60
II.2.2.2 Bilanțul ionic, sezonabilitatea ionilor solubili în apă și stoichiometria (NH ₄) ₂ SO ₄ și a NH ₄ NO ₃	67
II.2.2.2.1 Bilanțul ionic și aciditatea potențială a aerosolilor	67
II.2.2.2.2 Sezonabilitatea principalilor ioni solubili în apă.....	81
II.2.2.2.3 Stoichiometria (NH ₄) ₂ SO ₄ , NH ₄ NO ₃ și NH ₄ Cl	88
II.2.2.3. Contribuția relativă a ionilor în particulele de aerosoli separate după dimensiune și influența potențială a fenomenelor de transport pe distanțe mari asupra distribuției după dimensiune a particulelor	96
II.2.3 Caracterizarea fracției metalelor solubile în apă prezente în particulele PM_{2,5} separate după dimensiune.....	105
II.2.3.1 Concentrațiile metalelor solubile în apă în fracția PM _{2,5} .	105
II.2.3.2 Distribuțiile după dimensiune și variațiile sezonale ale metalelor solubile în apă	107
II.2.4 Concluzii	111
II.3 ATRIBUIREA SURSELOR DE EMISIE ȘI POTENȚIALELE IMPLICAȚII PENTRU SĂNĂTATEA UMANĂ ALE FRACȚIEI	

SOLUBILE ÎN APĂ A MATERIEI PARTICULATE ATMOSFERICE DIN ZONA URBANĂ IAȘI.....	115
II.3.1 Introducere	115
II.3.2 Selectarea și evaluarea soluției PMF	117
II.3.3 Sursele identificate pentru fracția PM_{2,5}.....	121
II.3.4 Corelarea contribuției surselor cu parametrii meteorologici. Analizele CWT și BPP	128
II.3.5 Evaluarea riscului pentru sănătate a elementelor în urme prezente în materia particulată colectată în zona urbană Iași.....	132
II.3.6 Concluzii.....	134
II.4 IDENTIFICAREA ȘI INVESTIGAREA PROCESELOR DE FORMARE DE NOI PARTICULE ÎN ZONA URBANĂ IAȘI	137
II.4.1 Introducere	137
II.4.2 Distribuția după dimensiune și concentrația numerică a particulelor cu dimensiuni cuprinse între 10–445 nm din zona urbană Iași.....	138
II.4.3 Vitezele de creștere și de nucleație ale particulelor atmosferice din zona urbană Iași.....	146
II.4.4 Concluzii.....	148
II.5 CARACTERIZAREA FUNCȚIONALĂ A CARBONULUI ORGANIC SOLUBIL ÎN APĂ DIN AEROSOLII ATMOSFERICI SEPARAȚI DUPĂ DIMENSIUNE COLECTAȚI ÎN ZONA URBANĂ IAȘI.....	149
II.5.1 Introducere	149
II.5.2 Analiza spectrelor ¹H-RMN ale carbonului organic solubil în apă pentru diferite dimensiuni ale particulelor colectate.....	149
II.5.3 Concluzii.....	156
CONCLUZII FINALE.....	157
BIBLIOGRAFIE	163
ANEXE	195
Anexa 1	195
Profilul curbelor de calibrare pentru speciile ionice analizate prin IC.....	195
Anexa 2	196
Valorile contribuțiilor ionilor identificați în probele blank.....	196
Anexa 3	197
Profilul curbelor de calibrare pentru metalele analizate prin ICP-MS.....	197
Anexa 4	199
Valorile contribuțiilor metalelor determinate prin ICP-MS în probele blank	199
Anexa 5	200

Contribuțiile procentuale pentru ionii identificați-cuantificați, dar și NH_3 , HNO_3 și HCl în fază gazoasă prezise de ISORROPIA-II în fracțiile $\text{PM}_{2,5}$ și PM_{10} pentru evenimente investigate selectate	200
Anexa 6	212
Analiza CWT pentru sursele PMF ale fracției $\text{PM}_{2,5}$ utilizând traiectoriile maselor de aer care au sosit în Iași la 1000 m altitudine.....	212
LISTĂ CONTRIBUȚII PERSONALE DIN TEZĂ	215
LUCRĂRI <i>IN EXTENSO</i>	217

INTRODUCERE

Materia particulată (particulate matter, PM) este un poluant chimic nespecific, fiind generată printr-o varietate de procese și mecanisme, dar și emisă din surse naturale și antropogene. Materia particulată atmosferică exercită efecte multiple asupra schimbărilor climatice globale, a calității aerului și, în consecință, asupra sănătății umane ([Shiraiwa et al., 2017](#)).

La nivel global, poluarea aerului înconjurător a provocat 4,2 milioane de decese în 2016 ([WHO, 2018](#)), iar expunerea la materia particulată fină (PM_{2,5}, particule cu diametrul aerodinamic echivalent mai mic decât 2,5 μm) conduce la aproximativ 3,3 milioane de decese premature pe an ([Lelieveld et al., 2015](#)). Determinarea distribuției după dimensiune, compoziției și a surselor fracției PM_{2,5} au primit o atenție deosebită, acestea fiind transportate mai adânc în sistemul respirator ([Youn et al., 2016](#)). Pe baza măsurătorilor reale, pentru atribuirea și estimarea contribuției surselor la nivel local și regional sunt utilizate modelele receptor ([Karagulian et al., 2015](#)).

Pentru România, în esență, gradul de înțelegere științifică al problemelor legate de poluarea atmosferică asociată materiei particulate este foarte scăzut. Rezultatelor cercetărilor anterioare ([Arsene, 2011, 2013, 2015](#); [Arsene et al., 2011a](#)) arată în mod clar faptul că în zona urbană Iași, nord-estul României chimia aerosolilor este foarte complexă.

Motivația alegerii temei „Caracterizarea fizico-chimică a aerosolilor submicrometrici din atmosfera urbană” a fost reprezentată de numărul extrem de redus al rapoartelor științifice existente în nord-estul României cu privire la acest subiect, dar și de faptul că explorarea compoziției chimice a atmosferei și proceselor chimice implicate necesită în continuare eforturi deosebite pentru a face față necunoscutelor și provocărilor.

Teza de doctorat „Caracterizarea fizico-chimică a aerosolilor submicrometrici din atmosfera urbană” are 217 pagini în care sunt cuprinse

un număr de 50 figuri și 23 tabele. Rezultatele prezentate în partea de contribuții personale constituie subiectul a două articole științifice publicate în calitate de autor principal în jurnale cotate Web of Science cu factor de impact (Galon-Negru et al., 2018a, 2019a). Pe parcursul stagiului doctoral o parte din rezultatele obținute au fost diseminate și la numeroase conferințe organizate pe plan național (11) și internațional (2).

OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT

Pentru realizarea tezei de doctorat „Caracterizarea fizico-chimică a aerosolilor submicrometrici din atmosfera urbană” au fost propuse următoarele obiective:

- 1) generarea pe termen lung a distribuției sezonale a concentrației masice a materiei particulare din zona urbană Iași, discriminată pe fracțiuni nanometrice sau submicronice;
- 2) dezvoltarea și punerea la punct a unui set comprehensiv de informații pentru proprietățile aerosolilor din zona urbană Iași (de exemplu, concentrație masică, distribuție după dimensiune, compoziție chimică) cu scopul studierii importanței surselor de emisie și a proceselor de consum care afectează bugetul aerosolilor atmosferici din zona investigată;
- 3) atingerea unui nivel optim pentru studiile de speciație chimică în baza utilizării tehnicilor analitice ”state of art” prin identificarea și cuantificarea componentelor principale prezente în aerul ambiental la nivelul ppb sau ppt;
- 4) cuantificarea speciilor chimice de interes: ioni anorganici, ioni organici și metale, dar și monitorizarea precursorilor gazoși de aerosoli;
- 5) determinarea concentrației numerice a particulelor ultrafine generate prin procese cu formare de noi particule și a parametrilor specifici acestora (vitezele de nucleație și de creștere), în zona urbană Iași, nord-estul României.

II. CONTRIBUȚII PERSONALE

II.1 CONDIȚII EXPERIMENTALE

II.1.1 Locație și proceduri de prelevare

II.1.1.1 Caracterizarea locației de prelevare, zona urbană Iași, nord-estul României

Colectarea probelor de aerosoli și toate măsurătorile realizate pe parcursul stagiului doctoral au fost efectuate în Iași, nord-estul României, la Stația de Monitorizare a Calității Aerului, AMOS (Air Quality Monitoring Station, 47°9' latitudine N și 27°35' longitudine E, **Figura II.1.1**) a Centrului Integrat de Studii în Știința Mediului pentru Regiunea de Dezvoltare Nord-Est, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, CERNESIM-UAIC, România.



Figura II.1.1: Localizarea stației AMOS și fotografii panoramice de la locația de prelevare care ilustrează condițiile specifice sezonului cald (sus) și condițiile specifice perioadelor predominante de smog/fotosmog (jos).

II.1.1.2 Procedurile de prelevare ale matricilor de interes

Aerosolii atmosferici separați după dimensiune au fost colectați pe filtre de aluminiu cu diametrul de 25 mm, netratate cu grăsimi, utilizând un impactor Dekati în cascadă operabil la presiune joasă (Dekati Low Pressure Impactor, DLPI). Unitatea DLPI realizează o clasificare după dimensiune a aerosolilor, în intervalul 0,0276–9,94 μm , prin utilizarea a 13 stagii specifice distribuite uniform (**Figura II.1.2.a**). Simultan au fost colectate probe și cu ajutorul unei unități suprapuse de susținere a filtrelor (Stacked Filter Unit, SFU, **Figura II.1.2.b**).



Numărul stagiului	D50% (μm)
1	0,0276
2	0,0556
3	0,0945
4	0,155
5	0,26
6	0,381
7	0,612
8	0,946
9	1,6
10	2,39
11	3,99
12	6,58
13	9,94

(a) DLPI



D50% (μm)
> 1,5
< 1,5

(b) SFU

Figura II.1.2: Sistemul de prelevare pentru fracțiunile de aerosoli separate după dimensiune (DLPI) cu diametrul de 50% cut-point pentru cele 13 stagii **(a)** și sistemul de prelevare pentru fracțiunile de aerosoli din modulul fin și grosier (SFU) cu diametrul de 50% cut-point pentru fiecare filtru **(b)**.

Prelevarea a fost realizată începând cu anul 2015, noiembrie și decembrie, perioadă în care a avut loc optimizarea procedurii de prelevare. Pentru o abordare coerentă a compoziției chimice a materiei particulare, colectarea probelor a fost efectuată integral pe parcursul anului 2016, de două ori pe săptămână, în weekend și în timpul săptămânii. Pe parcursul întregului an au fost colectate și analizate 84 de evenimente de prelevare (perioada totală), generând 1092 probe de aerosoli separați după dimensiune. Pentru interpretarea ulterioară a datelor au fost luate în considerare 41 de evenimente de prelevare pentru sezonul rece (din octombrie până în martie) și 43 de evenimente de prelevare pentru sezonul cald (din aprilie până în septembrie). Probele au fost colectate timp de 36 de ore, fiecare eveniment de prelevare începând de la ora locală 18:00.

Suma speciilor ionice și a elementelor detectate, sau a concentrației masice determinată gravimetric, pentru stagiile 1–13 ale sistemului DLPI este denumită în continuare „fracția PM_{10} ”, în timp ce suma dintre stagiile de la 1 la 10 ale impactorului este denumită în continuare „fracția $\text{PM}_{2,5}$ ”.

II.2 CARACTERISTICILE CHIMICE ALE AEROSOLILOR ATMOSFERICI SEPARAȚI DUPĂ DIMENSIUNE COLECTAȚI DIN ZONA URBANĂ IAȘI

În acest capitol sunt prezentate informații detaliate privind compoziția chimică și variația sezonală a fracțiunii solubile în apă (atât specii ionice cât și metale) în probe de aerosoli separați după dimensiune, colectate în anul 2016 în zona urbană Iași, nord-estul României. Este luată în considerare, de asemenea, influența potențială asupra chimiei și contribuțiile parametrilor critici, cum ar fi factorii meteorologici, grosimea stratului de amestecare și intensitatea surselor de emisie. Ca o primă încercare de a evalua aciditatea particulelor în zonă, este evidențiată existența unor fracții de aerosoli semnificative, caracterizate prin valori ale pH-ului în intervalul 0–3 unități de pH, cu implicații potențial importante asupra ploii acide.

II.2.2 Caracterizarea fracției ionice solubile în apă a aerosolilor atmosferici

II.2.2.1 Variabilitatea concentrațiilor masice ale PM_{10} și $PM_{2,5}$

Figura II.2.1 prezintă concentrațiile masice medii ale fracțiilor PM_{10} și $PM_{2,5}$ ($\pm$ deviația standard), alături de distribuția raportului $PM_{2,5}/PM_{10}$.

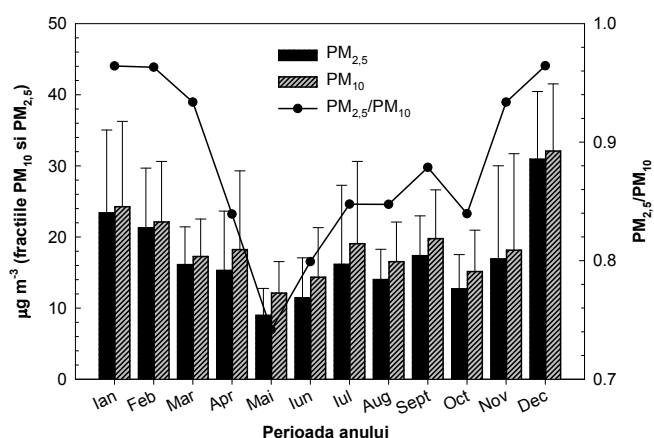


Figura II.2.1: Profilurile concentrațiilor masice medii lunare însoțite de deviațiile standard pentru PM_{10} , $PM_{2,5}$ și $PM_{2,5}/PM_{10}$ (Galon-Negru et al., 2018a).

Profiluri sezonale clare cu maxime în perioadele reci și minime în perioadele calde pot fi atribuite pentru PM_{10} , $PM_{2,5}$ și $PM_{2,5}/PM_{10}$. Profilul sezonalt observat ar putea fi rezultatul efectelor combinate ale variațiilor sezonale ale emisiilor, transportului și dispersiei maselor de aer locale și pe distanțe mari, precum și proceselor chimice și depunerii (Wang et al., 2016).

Un profil sezonalt clar a fost observat pentru distribuția după dimensiune a concentrației masice determinată gravimetric (Figura II.2.2).

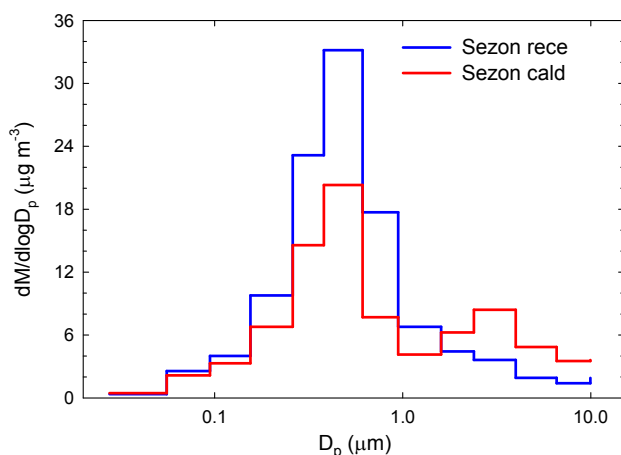


Figura II.2.2: Distribuțiile după dimensiune ale concentrațiilor masice determinate gravimetric atât pentru sezonul rece, cât și pentru sezonul cald (Galon-Negru et al., 2018a).

Pe parcursul sezonului rece, distribuția medie după dimensiune prezintă un profil monomodal clar, cu maxim la 381 nm. În contrast, sezonul cald a fost caracterizat prin prezența aceluiași modul dominant fin, dar și prin apariția unui modul supermicronic între 1,60 și 2,39 μm . Din nou, diferențele observate pot fi atribuite modificărilor în contribuția surselor și variațiilor condițiilor meteorologice.

II.2.2.2 Bilanțul ionic, sezonabilitatea ionilor solubili în apă și stoichiometria $(NH_4)_2SO_4$ și a NH_4NO_3

II.2.2.2.1 Bilanțul ionic și aciditatea potențială a aerosolilor

Gradul de completare al bilanțului ionic pentru speciile identificate și cuantificate a fost verificat atât în fracția PM_{10} , cât și în fracția $PM_{2,5}$. Pantele obținute pentru datele cromatografice referitoare la dependențele

Σ_{cationi} vs. Σ_{anioni} au fost < 1 atât în fracția $\text{PM}_{2,5}$ cât și în fracția PM_{10} , indicând un deficit important de cationi, care a fost mai mare în sezonul rece decât în sezonul cald. În prezenta lucrare $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ a fost atribuit ca anion lipsă, în timp ce NH_4^+ drept cation lipsă. Concentrațiile $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ lipsă au fost estimate după cum sugerează [Arsene et al. \(2007\)](#), în timp ce argumentele din [Arsene et al. \(2011a\)](#) au fost utilizate pentru a estima NH_4^+ lipsă. Atunci când a fost luat în considerare și NH_4^+ estimat a fost observată o îmbunătățire semnificativă a bilanțului ionic general (Σ_{cationi} vs. Σ_{anion}) atât pentru fracția PM_{10} cât și pentru fracția $\text{PM}_{2,5}$. Pentru zona urbană Iași, atunci când, pe lângă contribuția adusă de speciile estimate menționate anterior, a fost luată în considerare posibila contribuție a H^+ estimat cu ajutorul modelului ISORROPIA-II, îmbunătățirea observată în bilanțului ionic a fost aproape nesemnificativă. În sezonul cald, nici opțiunea care ia în considerare fracția NH_4^+ (total), nici cea care ia în considerare concentrațiile H^+ estimate de ISORROPIA-II nu conduc la un bilanț ionic apropiat de 1, cu rapoarte variind între 0,84 și 0,88 pentru fracția $\text{PM}_{2,5}$ și de 0,84 până la 0,87 pentru fracția PM_{10} . O astfel de observație sugerează cel mai probabil faptul că unele specii cationice volatile (de exemplu amine) nu au fost măsurate.

Pentru baza de date obținută a fost investigată relația dintre pH-ul aerosolului estimat de ISORROPIA-II și bilanțul ionic, iar rezultatele sunt prezentate în **Figura II.2.3.a**. Datele, care urmează caracteristicile unei curbe de titrare tradiționale, arată clar faptul că multe dintre particulele analizate au fost neutre (linia întreruptă la 0). O fracție foarte importantă a probelor investigate a fost situată în intervalul acid (particule cu $\text{pH} < 3$, dacă probele de aerosol au prezentat deficit de cationi), în timp ce fracția rămasă a fost situată în domeniul alcalin (particule cu pH puțin mai mare de 7, dacă probele de aerosol au prezentat deficit de anioni).

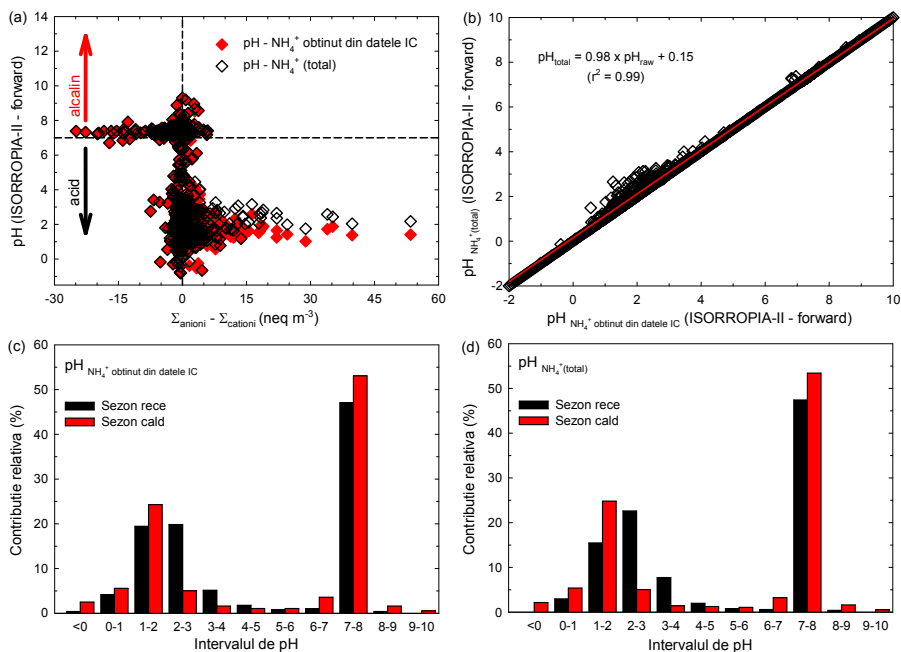


Figura II.2.3: Distribuția pH-ului aerosolilor prezis de ISORROPIA-II (modul „forward”) vs. bilanțul ionic (a), sensibilitatea pH-ului estimat cu ajutorul modelului la modificări ale concentrației NH_4^+ în datele de intrare (b) distribuția pH-ului probelor în sezonul cald și rece atât pentru datele NH_4^+ obținute prin IC (c) cât și pentru datele NH_4^+ (total) (d) (Galon-Negru et al., 2018a).

În zona urbană Iași o fracție importantă din totalul probelor analizate a fost alcalină, iar restul probelor au fost acide (**Figurile II.2.3.c,d**). Se pare că în sezonul cald ~ 55–56% din probele analizate au fost alcaline ($\text{pH} > 7$) și ~ 44–45% au fost acide ($\text{pH} < 7$), cu ultima fracție distribuită în principal în fracțiunea de aciditate foarte puternică (~ 35% din probele cu pH în intervalul 0–3 și ~ 2% cu $\text{pH} < 0$). În sezonul rece, numai 47% din totalul probelor analizate au fost alcaline ($\text{pH} > 7$) și 53% au fost acide ($\text{pH} < 7$). Aciditatea a fost, de asemenea, distribuită în principal în fracțiunea de aciditate foarte puternică (~ 43% din probele acide cu pH în intervalul 0–3). Acizii sulfuric, azotic, clorhidric și formic contribuie cel mai probabil la pH-ul aerosolilor în intervalul 0–3.

Figurile II.2.4.a,b prezintă distribuțiile după dimensiune medii ale concentrațiilor de NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ și a concentrației masice determinată

gravimetric a aerosolilor, în timp ce **Figurile II.2.4.c,d** prezintă distribuțiile după dimensiune medii ale pH-ului și concentrației H^+ , estimate de ISORROPIA-II în sezonul rece (**II.2.4.a,c**) și în sezonul cald (**II.2.4.b,d**).

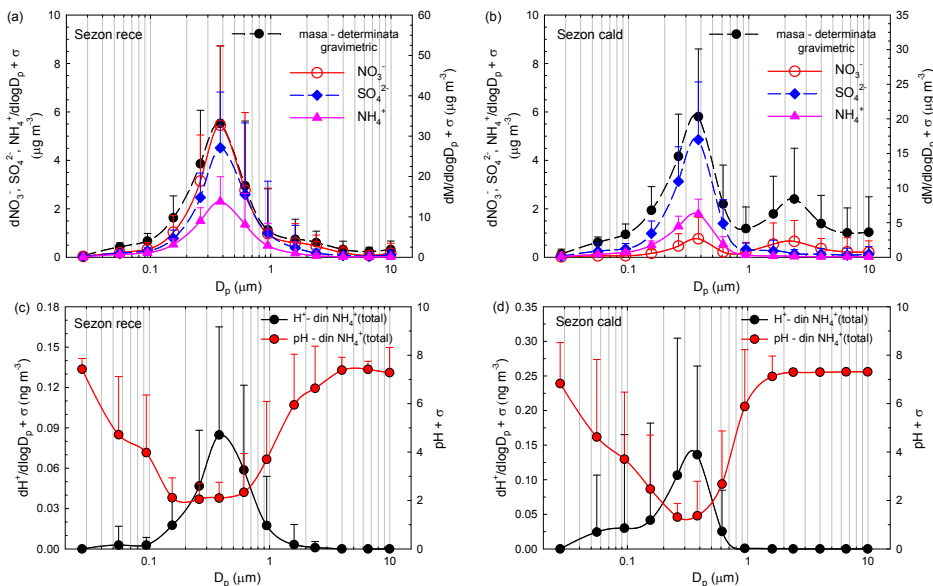


Figura II.2.4: Distribuțiile după dimensiune medii ale concentrațiilor de NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ și a concentrației masice determinată gravimetric ale aerosolilor în sezonul rece (a) și în sezonul cald (b), alături de distribuțiile după dimensiune medii ale concentrației H^+ și pH-ului, prezise de ISORROPIA-II în sezonul rece (c) și în sezonul cald (d) (Galon-Negru et al., 2018a).

Distribuția monomodală clară pare să fie specifică pentru sezonul rece, în timp ce pentru sezonul cald, distribuția concentrației masice a celui de-al doilea modul (1,60–2,39 μm) este predominată de NO_3^- . Pentru domeniul de dimensiuni de 155–612 nm, din detaliile prezentate în **Figurile II.2.4.c,d**, este destul de clar faptul că pH-ul a fost ≤ 2 . Este foarte probabil ca particulele de aerosoli din intervalul 155–612 nm să fie puternic acide și H^+ să provină în principal de la acizi puternici disociați complet, cum ar fi H_2SO_4 și HNO_3 .

II.2.2.2.2 Sezonalitatea principalilor ioni solubili în apă

Variațiile sezonale pentru componente ionice solubile selectate, în fracția $PM_{2.5}$ sunt prezentate în **Figurile II.2.6.a-h**, în timp ce **Figura II.2.6.i** prezintă variația grosimii stratului de amestecare la locația investigată.

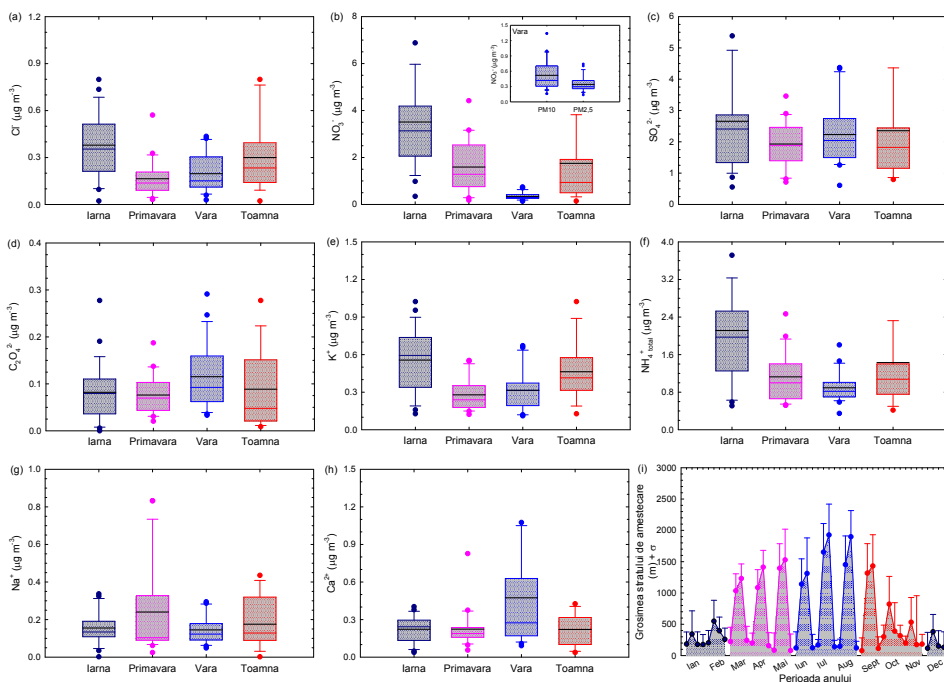


Figura II.2.6: Variațiile sezonale ale componentelor ionice solubile selectate, în fracția $PM_{2.5}$ (a-h) și variația grosimii stratului de amestecare (i) la locația investigată. Distribuția inserată prezentată în variația NO_3^- reflectă contribuția fracției grosiere în sezonul cald. Linia orizontală neagră reprezintă media, linia orizontală colorată mediana, caseta percentilele 25–75%, lungimea segmentelor–percentilele 10 și 90% din concentrațiile observate, cercurile colorate valori extreme (Galon-Negru et al., 2018a).

Ionii Cl^- , NO_3^- , K^+ , NH_4^+ (total) și, într-o oarecare măsură, chiar și SO_4^{2-} , prezintă variații sezonale distincte, cu maxime în sezonul rece și minime, în sezonul cald, care ar putea fi asociate cu modificări în grosimea stratului de amestecare. Minimele din perioada verii, observate pentru ionii de NO_3^- și NH_4^+ , nu sunt surprinzătoare, deoarece NH_4NO_3 este volatil și la temperaturi ridicate tinde să disocieze în NH_3 și HNO_3 în fază gazoasă. Ionii SO_4^{2-} și $C_2O_4^{2-}$ prezintă un profil similar (implicând cel mai probabil surse comune), iar variația Ca^{2+} reflectă posibila contribuție predominantă a

prafului din sol. Concentrațiile masice ale Cl^- prezintă un profil sezonier clar, cu valori mai mari în perioadele reci decât în timpul perioadelor calde (**Figura II.2.6.a**). Maximele pentru clorură în timpul perioadelor reci pot fi rezultatul amplificării activităților de ardere a cărbunelui în scopuri de încălzire sau datorită utilizării NaCl în timpul iernii pentru a evita efectele de acoperire a străzilor cu gheață.

Datele raportate în **Figura II.2.6.f** arată că $\text{NH}_4^+(\text{total})$ particulat prezintă un profil sezonier clar, cu maxime în timpul perioadelor reci și minime în cele calde. Comportamentul poate fi datorat efectului variației în grosimea stratului de amestecare, combinat cu transferul în fază gazoasă a NH_4NO_3 în NH_3 și HNO_3 pe măsură ce temperatura crește. Variația sezonieră a $\text{NH}_4^+(\text{total})$ o urmează în special pe cea a NO_3^- și Cl^- , indicând faptul că, cel mai probabil, $\text{NH}_4^+(\text{total})$ provine în mare parte din neutralizarea dintre NH_3 , HNO_3 și HCl (Wang et al., 2006), sau faptul că speciile particulate provin din procese similare de conversie gaz-particule (Huang et al., 2010).

II.2.2.3. Contribuția relativă a ionilor în particulele de aerosoli separate după dimensiune și influența potențială a fenomenelor de transport pe distanțe mari asupra distribuției după dimensiune a particulelor

Figura II.2.8. prezintă, raportate ca medii lunare, contribuțiile relative ale ionilor solubili în apă identificați și cuantificați raportate la totalul componentelor detectate în fracțiuni grupate în 4 intervale de dimensiuni: 0,0276–0,0945 μm (**II.2.8.a**), 0,155–0,612 μm (**II.2.8.b**), 0,946–2,39 μm (**II.2.8.c**) și 3,99–9,94 μm (**II.2.8.d**).

Din detaliile prezentate în **Figura II.2.8.a**, pentru fracția 0,0276–0,0945 μm există o contribuție a ionilor formiat, acetat și oxalat, care poate indica de fapt un posibil rol important al acizilor organici în formarea aerosolilor organici secundari.

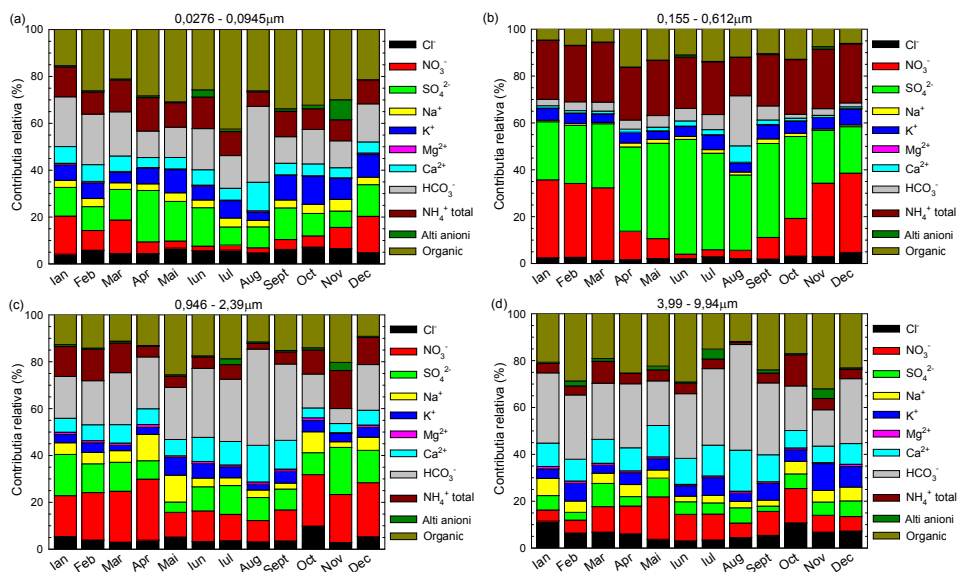


Figura II.2.8: Contribuțiile relative (medii lunare) ale ionilor solubili în apă identificați și cuantificați raportate la totalul componentelor detectate în fracțiuni cuprinse între 0,0276–0,0945 μm (a), 0,155–0,612 μm (b), 0,946–2,39 μm (c) și 3,99–9,94 μm (d) ale aerosolilor separați după dimensiune (Galon-Negru et al., 2018a).

Contribuții importante sunt aduse de SO_4^{2-} , NH_4^+ (total), K^+ și chiar HCO_3^- (neășteptat de mare). Contribuții mari ale HCO_3^- sunt de asemenea evidente pentru fracțiunile din intervalul de dimensiuni de 0,946–2,39 μm (II.2.8.c) și 3,9–9,94 μm (II.2.8.d). Frațiunea de 0,155–0,612 μm (II.2.8.b) pare să fie în principal constituită din SO_4^{2-} , NO_3^- și NH_4^+ (total), cu contribuții foarte mici ale celorlalți ioni analizați. Variația sezonală observată în principal pentru SO_4^{2-} și NO_3^- ar putea sugera o amplificare a proceselor foto-oxidative în sezonul cald.

Figura II.2.9. prezintă distribuțiile după dimensiune ale concentrațiilor masice medii sezonale pentru ionii Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ (II.2.9.a,b) și K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} (II.2.9.c,d). În sezonul rece, în timp ce NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ și K^+ se află în principal în modul fin cu maxime la ~ 381 nm, toți ceilalți ioni (cum ar fi, Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} și Ca^{2+}) prezintă contribuții majore în modul supermicronic (maxime între 1,6 și 2,39 μm).

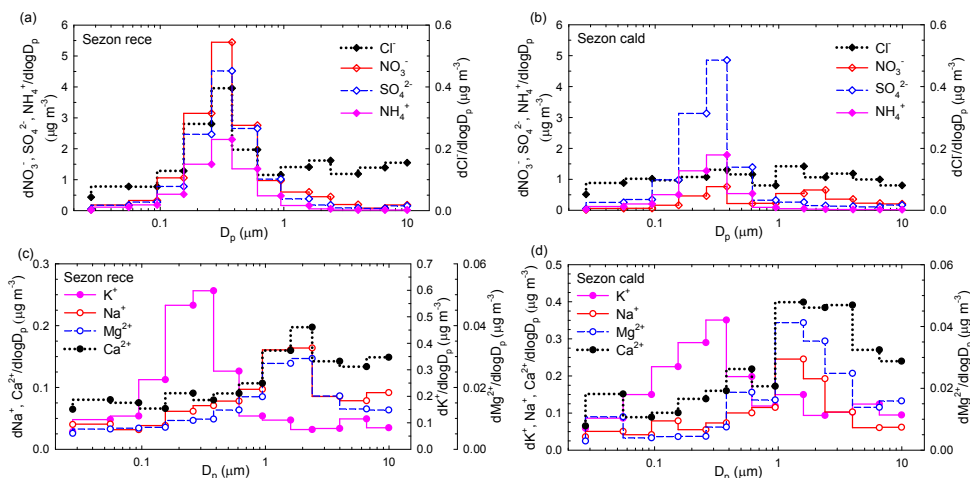


Figura II.2.9: Distribuțiile după dimensiune ale concentrațiilor masice medii pentru ionii Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , (a,c) și K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} (b,d) în aerosolii atmosferici, atât pentru sezonul rece cât și pentru sezonul cald (Galon-Negru et al., 2018a).

În sezonul cald doar SO_4^{2-} și K^+ au prezentat maxime clare la 381 nm. În timp ce în sezonul rece, NO_3^- a prezentat distribuție monomodală cu maxim la 381 nm, în sezonul cald a fost observat un mod secundar cu maxim în intervalul 1,60–2,39 μm . O astfel de distribuție după dimensiune sugerează faptul că în timpul sezonului cald NO_3^- este produs prin adsorbția HNO_3 pe particule de sare de mare și sol (Park et al., 2004). Distribuțiile după dimensiune ale K^+ reflectă existența unui modul dominant fin (cu maxime la 381 nm) atât în sezonul rece cât și în sezonul cald, și a unui modul secundar, mai puțin important în sezonul cald (cu maxim între 0,946 și 1,6 μm , **Figura II.2.9**). Acest comportament reflectă cel mai probabil contribuțiile provenite din arderea biomasei pe tot parcursul anului (Schmidl et al., 2008; Pachon et al., 2013).

Deși zona urbană Iași este situată la o distanță liniară de aproximativ 300 km pe direcția SE față de Marea Neagră, evenimentul de colectare realizat între 9 și 11 aprilie 2016 a fost puternic influențat de masele de aer care au avut originea atât în Deșertul Sahara, cât și în Marea Mediterană. Distribuțiile după dimensiune ale ionilor Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- și a masei

determinată gravimetric prezintă un modul dominant cu maxim la 2,39 μm (**Figura II.2.12.a**). Pentru acest eveniment, perechile (Ca^{2+} , Mg^{2+}) și (Na^+ , Cl^-) au prezentat corelații semnificative statistic ($r = 0,94$ și, respectiv, $r = 0,85$), sugerând drept contribuții comune aerosolii de praf mineral provenit din Deșertul Sahara (Ca^{2+} , Mg^{2+}) și aerosolii marini (Na^+ , Cl^-).

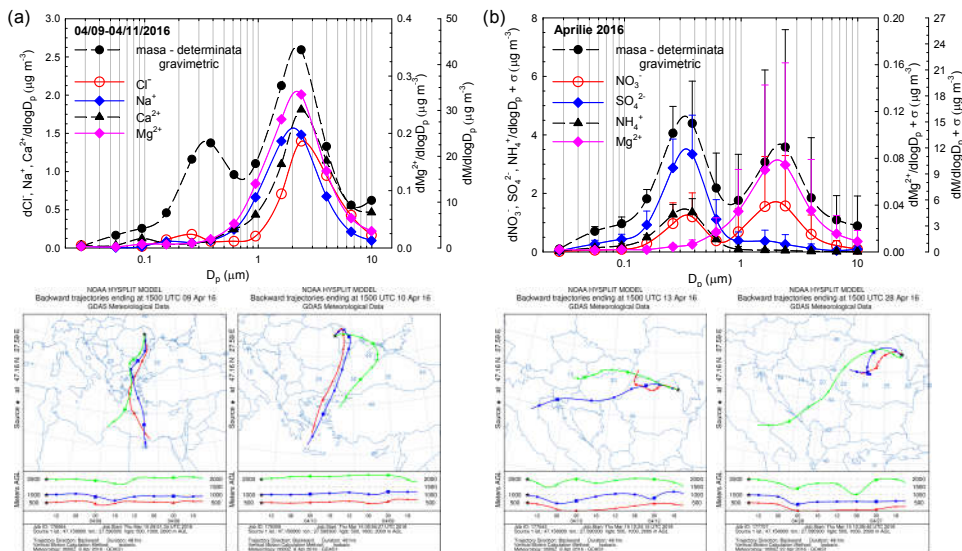


Figura II.2.12: Evidențe privind contribuțiile transportului pe distanțe mari ale prafului Saharian asupra distribuțiilor după dimensiune ale ionilor Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- și a masei aerosolilor (a) și evidențe privind contribuțiile fenomenelor de transport vertical rapid al maselor de aer datorate forțelor ascensionale acționate la nivel local sau continental asupra distribuțiilor după dimensiune ale ionilor NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , Mg^{2+} și a masei aerosolilor (b) (Galon-Negru et al., 2018a).

Evenimentele colectate în aprilie 2016 au fost puternic afectate de fenomene de transport vertical rapid al maselor de aer, cel mai probabil, urmare a contribuțiilor forțelor ascensionale acționate la nivel local sau continental. În timp ce NH_4^+ și SO_4^{2-} au fost găsiți în principal în modulul fin (maxime la 381 nm **Figura II.2.12.b**), NO_3^- și Mg^{2+} au prezentat un modul dominant în fracțiunea 1,6–2,39 μm . Astfel de distribuții ar sugera de fapt o posibilă cale de formare eterogenă pentru SO_4^{2-} (Wang et al., 2012) și adsorbția HNO_3 pe particule de praf mineral și sare de mare (Karydis et al., 2016) pentru NO_3^- .

II.2.3 Caracterizarea fracției metalelor solubile în apă prezente în particulele PM_{2,5} separate după dimensiune

II.2.3.2 Distribuțiile după dimensiune și variațiile sezonale ale metalelor solubile în apă

Variațiile sezonale ale metalelor solubile în apă selectate determinate în fracția PM_{2,5} colectată în zona urbană Iași sunt prezentate în **Figura II.2.13**.

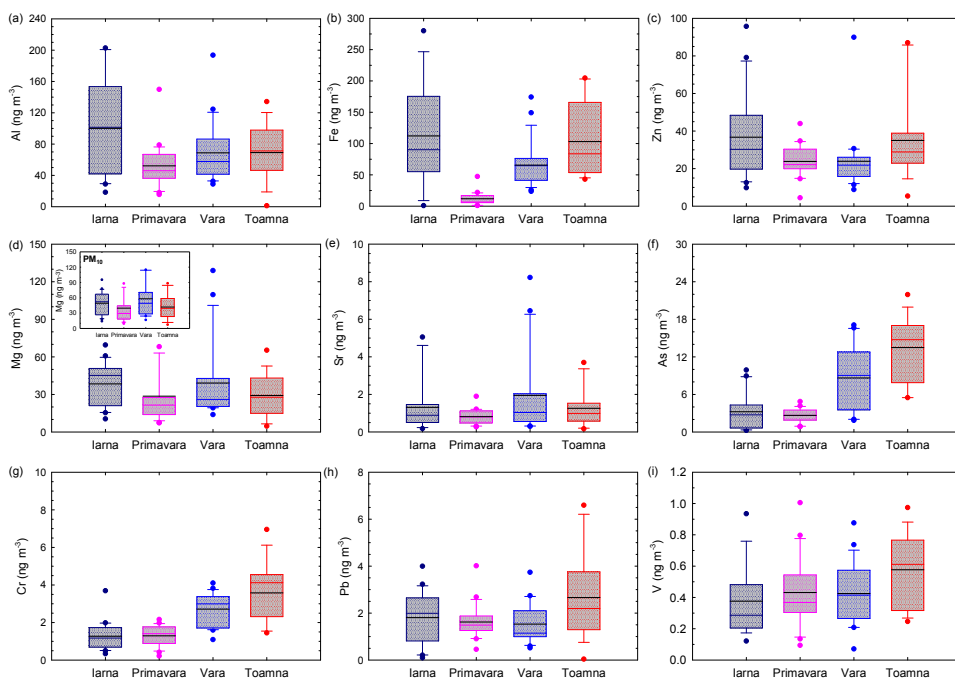


Figura II.2.13. Variațiile sezonale ale elementelor metalice solubile în apă selectate, în fracția PM_{2,5} la locația investigată. Distribuția inserată prezentată în variația sezonală a Mg reflectă contribuția fracției grosiere în sezonul cald (linia orizontală neagră – media, linia orizontală colorată – mediană, caseta – percentilele 25–75%, lungimea segmentelor – percentilele 10 și 90% din concentrațiile observate, cercurile colorate – valori extreme) (Galon-Negru et al., 2019a).

În studiul realizat a fost observat un profil sezonal clar pentru metalele solubile în apă Al, Fe și Zn (**Figurile II.2.13.a,b,c**) cu minime în sezonul cald și maxime în sezonul rece. Cel mai probabil, în sezonul rece, Fe, Al și Zn formează săruri solubile cu anionii sulfat, nitrat și oxalat, pentru care au fost observate variații sezonale similare, în timp ce în sezonul cald aceste elemente sunt cel mai probabil prezente sub formă de silicați,

insolubili în apă. Profilul prezentat de Mg (**Figura II.2.13.d**) și Sr (**Figura II.2.13.e**) reflectă contribuția predominantă a prafului de sol. As și Cr (**Figurile II.2.13.f,g**) prezintă profiluri similare cu maxime toamna, care indică cel mai probabil o intensificare a procesului de ardere a cărbunelui (Pakkanen et al., 2001; EEA, 2017). Emisiile provenite de la vehiculele diesel și arderea combustibililor fosili pentru încălzire ar putea fi responsabile pentru profilul sezon al Pb (maxim în sezonul rece și minim în sezonul cald, **Figura II.2.13.h**) (Manousakas et al., 2014, EEA, 2017).

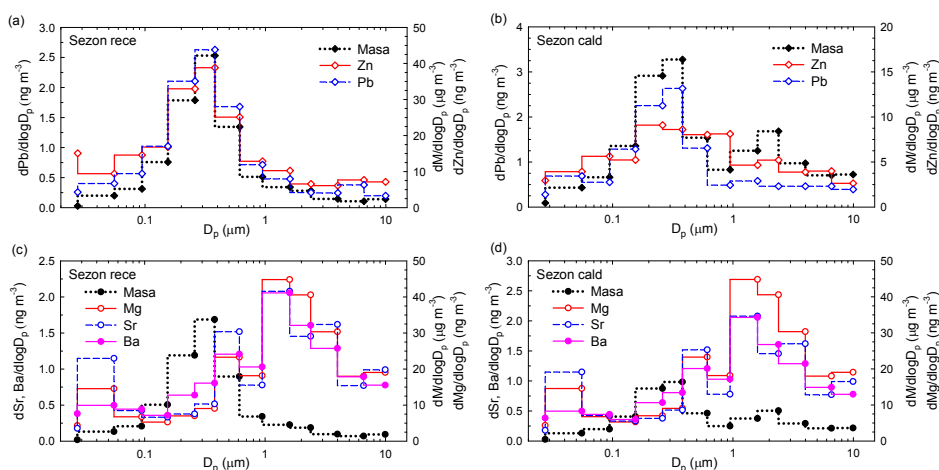


Figura II.2.14: Distribuțiile după dimensiune ale concentrațiilor masice medii sezonale pentru Zn, Pb (**a,b**) și Mg, Sr, Ba (**c,d**) în aerosolii atmosferici colectați din zona urbană Iași, alături de concentrația masică determinată gravimetric în timpul sezonului rece și respectiv a sezonului cald (Galon-Negru et al., 2019a).

În timp ce distribuțiile după dimensiune ale Pb prezintă cea mai mare parte a masei în modulul fin (maxim la ~ 381 nm) atât în sezonul rece, cât și în sezonul cald, Zn prezintă un modul dominant fin în sezonul rece și o distribuție bimodală cu un modul supermicronic semnificativ în cel cald (**Figura II.2.14.a,b**). Ambele elemente ar putea fi de origine antropogenă, provenind în principal din arderea cărbunelui (Duan et al., 2012) și a uleiului lubrifiant sau vaporizarea pe suprafețe de frânare fierbinți (Lough et al., 2005). Pentru particulele colectate în zona urbană Iași, în domeniul de dimensiune de 155–612 nm, pH-ul estimat a prezentat valori < 2 (Galon-

Negru et al., 2018a), un proces de dizolvare al metalelor determinat de aciditate este cel mai probabil să contribuie la solubilizarea Zn, Pb, Cd și V.

Elementele Mg și Sr au prezentat distribuții masice monomodale clare, cu maxime în domeniul de dimensiuni 1,6–2,39 μm, sugerând contribuții ale surselor naturale, cum ar fi praful mineral. Deși Ba prezintă un profil similar cu Mg și Sr, sursele antropogene (anvelopele, frânele și chiar șasiul vehiculelor (Birmili et al., 2006)) sunt considerate a fi implicate în principal în distribuția acestuia (Figurile II.2.14.c,d).

În Figura II.2.16 sunt raportate ca medii lunare, contribuțiile relative ale elementelor metalice solubile în apă identificate și cuantificate raportate la totalul componentelor detectate în fracția PM_{2,5} din zona urbană Iași.

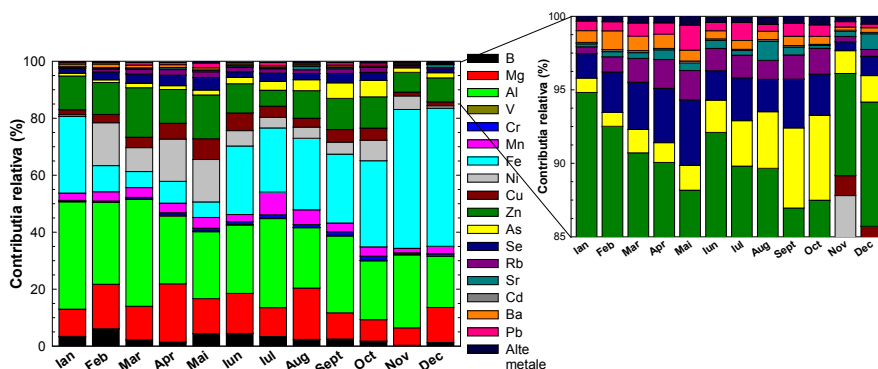


Figura II.2.16: Contribuțiile relative ale elementelor metalice solubile în apă identificate și cuantificate (medii lunare) raportate la totalul componentelor detectate în fracțiunea PM_{2,5} a aerosolilor separați după dimensiune (Galon-Negru et al., 2019a).

Elementele Al, Fe, Mg, Zn, Ni, Cu și Mn reprezintă ~ 87% din fracția metalică solubilă în apă a fracției PM_{2,5} ($Al_{(26,6 \pm 5,6)\%} > Fe_{(23,2 \pm 14,8)\%} > Mg_{(12,3 \pm 4,2)\%} > Zn_{(10,9 \pm 3,2)\%} > Ni_{(7,0 \pm 5,3)\%} > Cu_{(3,8 \pm 1,9)\%} > Mn_{(3,5 \pm 1,6)\%}$). Cea mai mare contribuție pentru Mg a fost observată în aprilie 2016 (20,5%), ceea ce ar putea reflecta faptul că în timpul perioadelor uscate Mg poate proveni în principal din resuspendarea prafului, în concordanță cu observațiile raportate de Galon-Negru et al. (2018a) pentru aceeași locație.

În urma analizelor efectuate o fracție de aproximativ 59% din masa determinată gravimetric a aerosolilor separați după dimensiune colectați în zona urbană Iași a rămas neidentificată (**Figura II.2.17**). Masa speciilor ionice determinate prin IC aduce contribuții de până la 40,6%, în timp ce masa elementelor metalice solubile în apă determinate prin ICP-MS reprezintă doar 0,6%. Pentru completarea bilanțului masic a fost pusă la punct o metodă de determinare a fracției totale a metalelor prezente în particulele atmosferice (nefinalizată până la acest moment), iar în viitor, se va avea în vedere cuantificarea fracției organice.

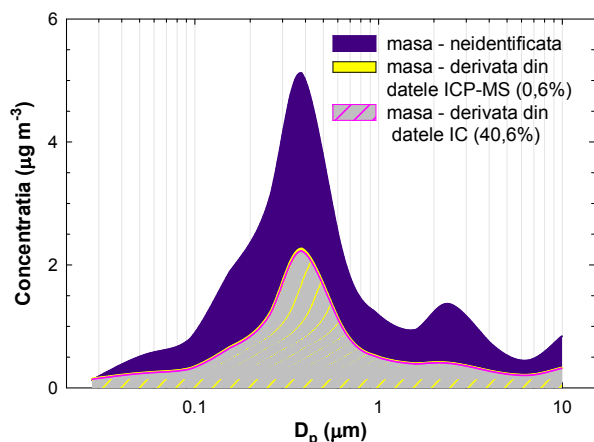


Figura II.2.17: Distribuțiile după dimensiune ale concentrației masice determinată gravimetric și ale concentrațiilor masice rezultate din datele obținute prin analizele IC și ICP-MS (date reprezentate ca medie pentru întreaga perioadă de prelevare).

II.3 ATRIBUIREA SURSELOR DE EMISIE ȘI POTENȚIALELE IMPLICAȚII PENTRU SĂNĂTATEA UMANĂ ALE FRACȚIEI SOLUBILE ÎN APĂ A MATERIEI PARTICULATE ATMOSFERICE DIN ZONA URBANĂ IAȘI

În acest capitol sunt prezentate rezultatele obținute prin utilizarea datelor privind compoziția chimică a fracției solubile în apă (ionii principali și metalele în urme) pentru: a) identificarea surselor și a contribuțiilor acestora utilizând modelul PMF, b) investigarea maselor de aer transportate la mare distanță și a potențialelor regiuni sursă ale fracției $PM_{2,5}$ utilizând analizele CWT și BPP și c) evaluarea riscurilor non-carcinogen și carcinogen pentru sănătatea umană ale metalelor conținute în fracția $PM_{2,5}$ colectată.

II.3.3 Sursele identificate pentru fracția PM_{2,5}

Figura II.3.1 prezintă profilurile surselor pentru soluția optimă PMF de cinci factori.

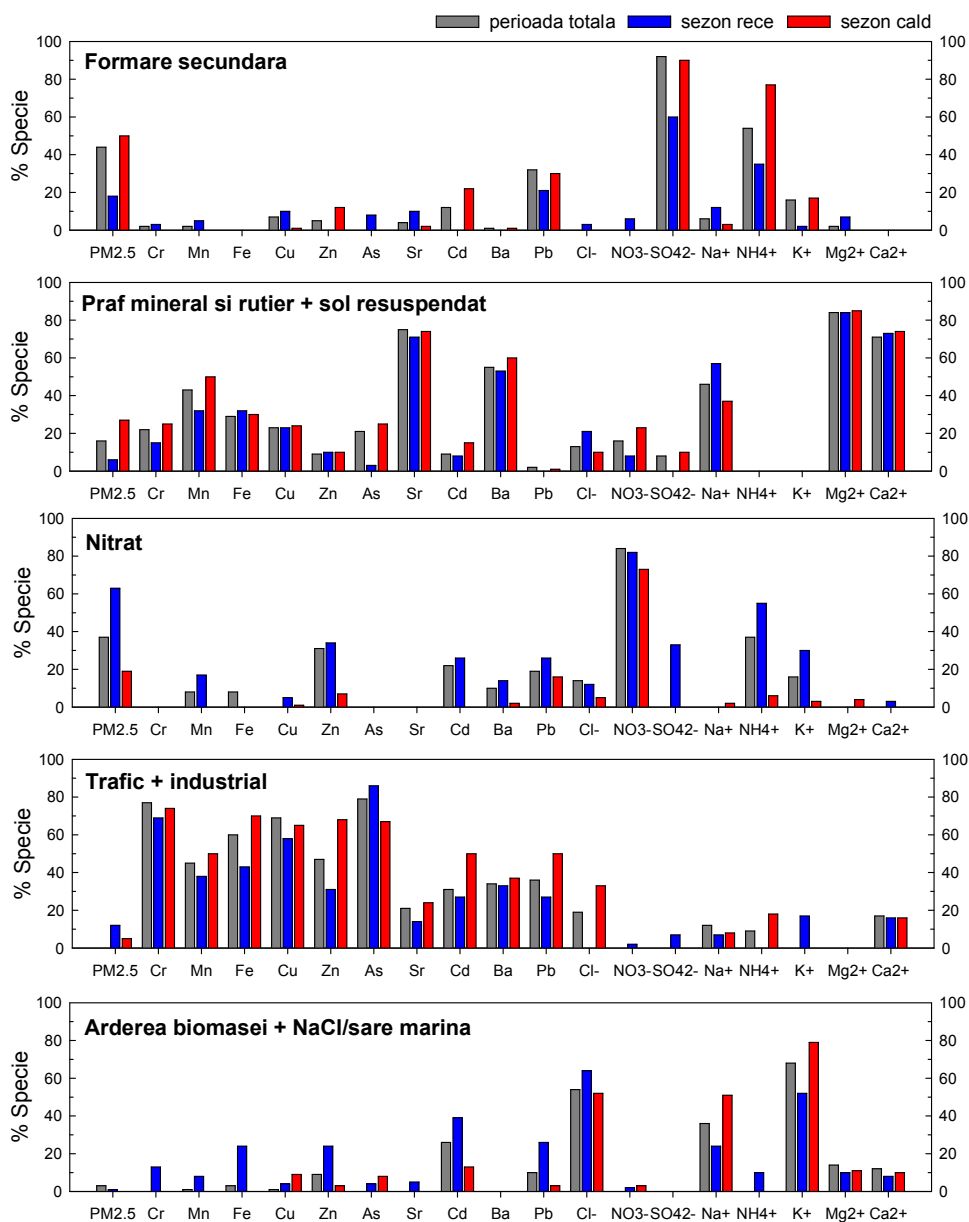


Figura II.3.1: Contribuțiile relative ale elementelor solubile în apă determinate pentru cei cinci factori evidențiați de analiza PMF pentru fracția PM_{2,5} a aerosolilor separați după dimensiune în perioada totală, sezonul rece și sezonul cald (Galon-Negru et al., 2019a).

Figura II.3.2 prezintă sub formă de grafice de tip Pie, contribuția procentuală a surselor atribuite pentru componentele chimice $PM_{2.5}$ selectate în fiecare scenariu investigat (perioada totală, sezonul rece, sezonul cald). Datele prezentate în **Figura II.3.2** ilustrează într-un mod mai dinamic preponderența surselor identificate în soluția cu cinci factori.

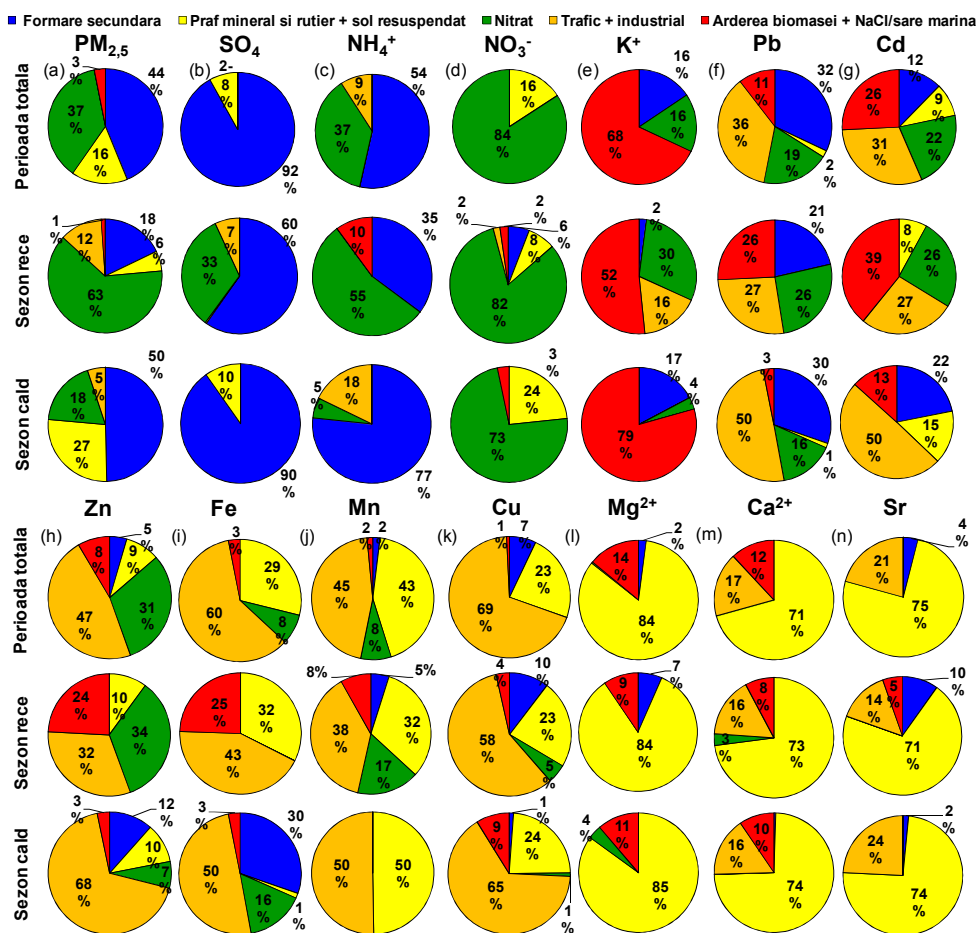


Figura II.3.2: Contribuțiile procentuale ale surselor, atribuite pe baza analizei PMF, la componentele chimice selectate prezente în fracția $PM_{2.5}$, pentru perioada totală, sezonul rece și sezonul cald (Galon-Negru et al., 2019a).

Pentru soluția optimă de cinci factori, fiecare factor are un grup distinct de specii care pot fi asociate cu o anumită sursă, iar pentru fracția $PM_{2.5}$ colectată în zona urbană Iași sursele atribuite sunt: formare secundară (factorul 1, în principal sulfat de amoniu), praf mineral și rutier + sol

resuspendat (factorul 2), nitrat (factorul 3, cel mai probabil în forma predominantă de nitrat de amoniu), trafic + industrial (factorul 4) și arderea biomasei + NaCl/sare marină (factorul 5).

Factorul denumit formare secundară reprezintă 44% din concentrația masică a $PM_{2,5}$ în perioada totală. Acesta prezintă contribuții ridicate de SO_4^{2-} (92%) și NH_4^+ (54%), cu contribuții mai puțin semnificative de Pb (32%), K^+ (16%), Cd (12%) și Zn (5%). Contribuțiile relative din sezonul cald (SO_4^{2-} : 90%, NH_4^+ : 77%, Pb: 30% și K^+ : 17%) sunt mai mari decât cele din sezonul rece (SO_4^{2-} : 60%, NH_4^+ : 35%, Pb: 21% și K^+ : 2%), în acord cu alte rapoarte prezentate în literatură (Fang et al., 2015; Masiol et al., 2017).

Factorul identificat ca praf mineral și rutier + sol resuspendat în cazul perioadei totale investigate conține procente ridicate de Mg^{2+} (84%), Sr (75%), Ca^{2+} (71%), Ba (55%) și moderate de Na^+ (46%), Mn (43%), Fe (29%), Cu (23%) și Cr (21%). Elementele Ca, Mg, Na, Mn și Sr sunt asociate cu materialul crustal (Fang et al., 2015; Alastuey et al., 2016), în timp ce Fe, Cu, Ba și Cr cu praful rutier (Amato et al., 2009).

Factorul nitrat este reprezentat în principal de contribuțiile NO_3^- (84% – perioada totală; 82% – sezon rece; 73% – sezon cald) și NH_4^+ (37% – perioada totală; 55% – sezon rece; 5% – sezon cald). O contribuție suplimentară a SO_4^{2-} (33%) a fost observată în soluția obținută pentru sezonul rece. În prezentul studiu NO_3^- ar putea fi atribuit în principal NO_x emise de vehiculele care funcționează cu benzină și motorină, arderea gazelor naturale și a cărbunelui (Zhang et al., 2012c).

Factorul trafic + industrial, pentru perioada totală, prezintă încărcături ridicate de As (79%), Cr (77%), Cu (69%), Fe (60%), Zn (47%), Mn (45%) și încărcături moderate de Pb (36%), Ba (34%) și Cd (31%). Acest factor prezintă un comportament sezonier clar, contribuțiile la concentrațiile masice ale $PM_{2,5}$ crescând de la 5% în sezonul cald la 12% în sezonul rece. Cr, Cu, Pb și Sr indică prezența surselor industriale așa cum au

sugerat, de asemenea, [Han et al. \(2017\)](#). Mn, Fe, Cu și Zn sunt puternic asociate cu traficul provenit din surse de emisie non-exhaustive, cum ar fi uzura frânelor și a anvelopelor ([Pant et Harrison, 2013](#)), ablația amortizoarelor (Fe și Zn, [Lee et al., 2006](#)) și uzura garniturile de frână (Ba, [Gietl et al., 2010](#)). Metalele precum Zn, Cd (cunoscuți markeri pentru arderea uleiului lubrifiant, [Kleeman et al., 2008](#); [Pulles et al., 2012](#)) și As (arderea combustibilului, [Pulles et al., 2012](#)) provin în principal din emisiile asociate traficului.

Ultimul factor identificat cuprinde surse mixte, arderea biomasei + NaCl/sare marină. Sursa arderea biomasei a fost identificată pe baza concentrației mari de K solubil în apă (68% – perioada totală, 52% – sezon rece, 79% – sezon cald). În plus, în sezonul rece au fost observate contribuții semnificative de Cd (39%), Pb (26%), Fe (25%) și Zn (24%) la acest factor. Principalele specii din sursa NaCl/sare marină sunt Na^+ (36% – perioada totală; 24% – sezon rece; 51% – sezon cald) și Cl^- (54% – perioada totală; 64% – sezon rece; 52% – sezon cald). În timp ce K este un marker puternic al aerosolilor din arderea biomasei ([Lee et al., 2016](#)), Pb a fost atribuit și arderii lemnului ([Richard et al., 2011](#)) și cărbunelui ([Zhang et al., 2013](#)). Frațiile de Fe, Pb, Mn, Zn și Cu solubile în apă au fost atribuite arderii biomasei și în alte studii similare prezente în literatură ([Chang-Graham et al., 2011](#); [Oakes et al., 2012](#); [Fang et al., 2015](#)).

Pentru zona urbană Iași, după cum se observă în **Figura II.3.2**, contribuția medie a surselor la fracția $\text{PM}_{2.5}$ pentru perioada totală este de 44% – formare secundară, 16% – praf mineral și rutier + sol resuspendat, 37% – nitrat, 3% – arderea biomasei + NaCl/sare marină și < 0,05% trafic + industrial. În sezonul rece, cea mai mare contribuție la fracția $\text{PM}_{2.5}$ este adusă de nitrat (63%), în timp ce în sezonul cald, formarea secundară (50%) este sursa principală, ceea ce indică faptul că reacțiile chimice care generează particulele secundare de SO_4^{2-} și NO_3^- sunt dependente de

temperatură. Praful mineral și rutier + sol resuspendat (27%) este remarcat în sezonul cald, atunci când este înregistrată o scădere a precipitațiilor, în timp ce factorul trafic + industrial (12%) este remarcat în sezonul rece.

II.3.4 Corelarea contribuției surselor cu parametrii meteorologici. Analizele CWT și BPP

Figura II.3.6 prezintă rezultatele analizelor CWT ale surselor PMF atribuite fracției $PM_{2.5}$ pentru sezonul cald și sezonul rece în zona urbană Iași. Distribuțiile potențialelor contribuții locale/regionale ale surselor PMF identificate pentru perioada totală, în zona urbană Iași, generate de analiza BPP sunt prezentate în **Figura II.3.7**.

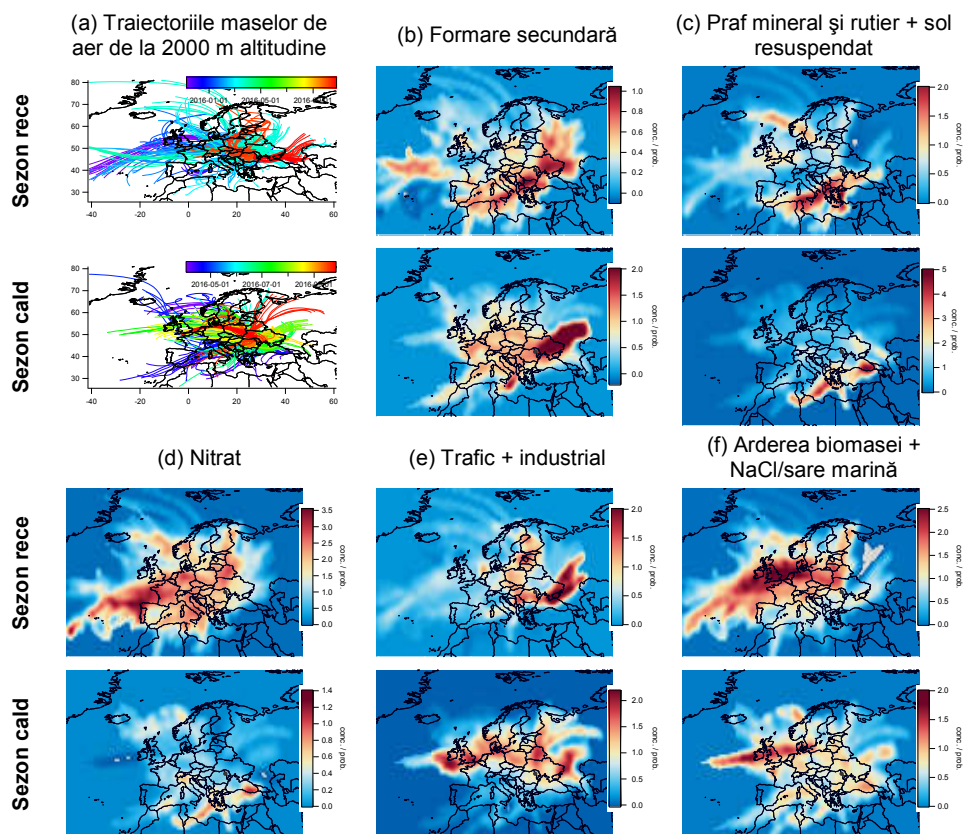


Figura II.3.6: Hărțile CWT pentru sursele PMF ale fracției $PM_{2.5}$ în sezonul rece și sezonul cald, utilizând traiectoriile maselor de aer care au sosit în Iași la 2000 m altitudine. Valorile hărților reprezintă contribuțiile medii ale factorului la variabila totală ($PM_{2.5}$) (Galon-Negru et al., 2019a).

Pentru sursa formare secundară (**Figura II.3.6.b**) analiza CWT a arătat contribuții semnificative de origine sud-estică pentru sezonul rece (transport din Peninsula Balcanică și zone ale Mărilor Mediterană și Neagră) și de origine nord-estică pentru sezonul cald (zone semnificative care acoperă Câmpia Est Europeană). Origini similare pentru aerosolii secundari au fost raportate de [Perrone et al. \(2018\)](#) pentru zone urbane din macro-regiunea Dunării. Pentru contribuțiile locale/regionale ale formării secundare (**Figura II.3.7.a**) se observă încărcături mari din toate direcțiile chiar și în condiții de vânt slab. Valori mai mari se observă atunci când vânturile puternice suflă din cvadrantul NE-E cu potențial de a aduce contribuții semnificative de la Aeroportul Internațional Iași. Arderea kerosenului este o sursă locală importantă de SO_2 gazos și, în consecință, de SO_4^{2-} particulat.

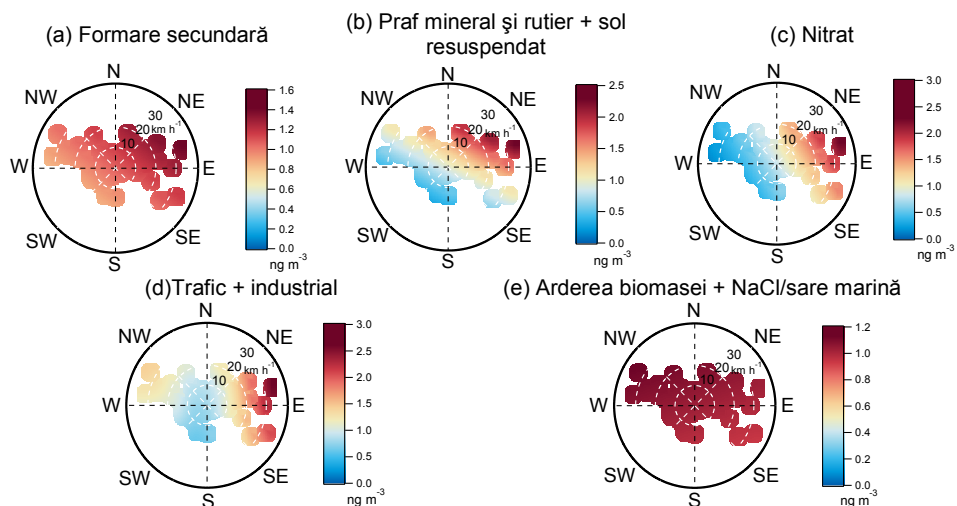


Figura II.3.7: Graficele BPP pentru sursele PMF ale fracției $\text{PM}_{2.5}$ colectată în zona urbană Iași pentru perioada totală. Pentru analiza BPP au fost luate în considerare contribuțiile medii ale factorului la variabila totală ($\text{PM}_{2.5}$) ([Galon-Negru et al., 2019a](#)).

Pentru factorul praf mineral și rutier + sol resuspendat (**Figura II.3.6.c**), contribuțiile sunt asociate cu transportul prafului pe distanțe mari, în principal din zonele de litoral ale Mării Negre și Mării Mediterane, dar și din Deșertul Sahara. Un profil similar pentru praful mineral a fost raportat

pentru o locație de tip background urban din Bulgaria ([Perrone et al., 2018](#)). Contribuțiile locale/regionale ale factorului (**Figura II.3.7.b**) sunt asociate cu resuspendarea prafului din zonele rurale sau de pe străzile învecinate.

Harta CWT a factorului nitrat (**Figura II.3.6.d**) pentru sezonul rece indică areale semnificative din Europa, în timp ce pentru sezonul cald indică drept surse probabile zonele de litoral ale Mării Negre și Mării Mediterane, dar și Deșertul Sahara. Similitudinea cu harta CWT pentru praf mineral și rutier + sol resuspendat în sezonul cald sugerează importanța prafului resuspendat în formarea NO_3^- prin reacția HNO_3 cu CaCO_3 conținut în sol ([Sharma et al., 2007](#)) sau MgCO_3 ([Galon-Negru et al., 2018a](#)). Graficul BPP pentru nitrat (**Figura II.3.7.c**) arată contribuții asociate cu emisiile de NO_x rezultate din arderea combustibililor utilizați pentru traficul aerian și rutier.

Zonele de tip "hot-spot" observate atât în sezonul rece, cât și în sezonul cald, în hărțile CWT ale factorului trafic + industrial (**Figura II.3.6.e**) ar putea reflecta contribuții semnificative din partea unor sectoare din Europa cu importante activități industriale. Pentru factorul trafic + industrial, analiza BPP (**Figura II.3.7.d**) indică Bulevardul Carol I, situat pe direcția V și la o distanță de 150 m față de punctul de prelevare, drept un principal contributor al traficului urban local. Cele mai mari contribuții din direcția SE ar putea fi asociate cu activitățile industriale reprezentate de fabrica de cărămidă și Centrala Electrică de Termoficare Iași.

Harta CWT pentru arderea biomasei + NaCl/sare marină evidențiază Europa de Nord drept cel mai puternic potențial contributor în sezonul rece (**Figura II.3.6.f**). Graficul BPP pentru factorul arderea biomasei + NaCl/sare marină (**Figura II.3.7.e**) nu indică o direcție dominantă. În zona urbană Iași, arderea biomasei este relevantă în special în sezonul rece datorită arderii lemnului în scopul încălzirii, iar în sezonul cald datorită arderii intense a biomasei agricole pentru curățarea terenurilor din zonele situate în împrejurimile orașului Iași.

II.3.5 Evaluarea riscului pentru sănătate a elementelor în urme prezente în materia particulată colectată în zona urbană Iași

Indicele de risc non-carcinogen (HI) obținut pentru analiza riscului non-carcinogen al As, Ba, Cd, Co, Cr(VI), Mn, Mo, Ni și Pb în fracția PM_{2,5} din zona urbană Iași a fost de 0,203 pentru perioada totală și sezonul rece și 0,210 pentru sezonul cald. Pentru perioada totală As, Ni și Mn au avut cea mai mare contribuție la HI, cu valori HQ de 0,097 (47,7%), 0,050 (24,8%) și, respectiv, 0,044 (21,5%). Cu toate acestea, se pare că în zona investigată, riscul non-carcinogen la inhalarea elementelor solubile în apă din fracția PM_{2,5} încă nu merită atenție, deoarece nici valorile HQ, nici HI nu depășesc valoarea critică 1 ([US EPA, 1989](#)).

Riscul carcinogen al As, Cr(VI), Cd, Co, Ni și Pb cauzat de expunerea prin inhalarea PM_{2,5} în zona urbană Iași a fost evaluat pe baza valorilor IUR. Riscul pentru fiecare metal carcinogen și contribuția corespunzătoare la riscul total de inhalare pentru perioada totală variază în ordinea (R, R (%)): As ($3,36 \times 10^{-6}$, 47,1%) > Cr(VI) ($2,99 \times 10^{-6}$, 41,9%) > Ni ($6,33 \times 10^{-7}$, 8,9%) > Co ($8,00 \times 10^{-8}$, 1,1%) > Cd ($6,4 \times 10^{-8}$, 0,9%) > Pb ($2,84 \times 10^{-9}$, 0,04%). Mai mult, unele elemente toxice din fracția PM_{2,5}, având drept surse traficul și activitățile industriale (As, Cr), au valori mai mari decât nivelul de risc acceptabil de 1×10^{-6} ([US EPA, 1989](#)), iar riscul de cancer total (CR) prezintă valori de până la $7,12 \times 10^{-6}$ pentru perioada totală, $6,36 \times 10^{-6}$ pentru sezonul rece și $8,02 \times 10^{-6}$ pentru sezonul cald. De asemenea, poluarea aerului datorată traficului a fost asociată cu riscul de cancer și în alte studii prezentate în literatură ([Dhaini et al., 2017](#)). Așa cum s-a arătat anterior, în zona urbană Iași, elementele toxice solubile în apă As și Cr(IV) prezente în fracția PM_{2,5} par să aibă cea mai mare contribuție la riscul de inhalare și, prin urmare, la efectul carcinogen.

II.4 IDENTIFICAREA ȘI INVESTIGAREA PROCESELOR DE FORMARE DE NOI PARTICULE ÎN ZONA URBANĂ IAȘI

În acest capitol este prezentată identificarea și investigarea proceselor de formare de noi particule ultrafine în cadrul a două campanii de măsurare a distribuțiilor după dimensiune a concentrațiilor numărului de particule în atmosfera urbană din Iași, prin utilizarea modelului PARGAN, abordare realizată pentru prima dată pentru rezultate obținute la nivel de România.

II.4.2 Distribuția după dimensiune și concentrația numerică a particulelor cu dimensiuni cuprinse între 10–445 nm din zona urbană Iași

Pentru cele două perioade investigate, în timpul evenimentelor de formare de noi particule, în distribuțiile după dimensiune ale particulelor a fost observată apariția bruscă de particule ultrafine, dar și o creștere bruscă a concentrațiilor N_{10-20} (**Figurile II.4.4.a și II.4.5.a**). **Figurile II.4.4.b și II.4.5.b** ilustrează faptul că, în zona urbană Iași, nucleația particulelor a avut loc imediat după o reducere suficientă a suprafeței particulelor, particulele mici crescând apoi la dimensiuni mai mari (aproximativ 80 nm). Analiza traiectoriilor maselor de aer pentru zilele de observații din prezentul studiu, a evidențiat faptul că distanțele parcurse de masele de aer, la 100 m altitudine, în cele 24 de ore anterior sosiri la stația AMOS în perioada 12–16 mai 2017 (**Figura II.4.4.a**) sunt mult mai mari decât cele parcurse de masele de aer care au sosit în perioada 06–17 decembrie 2017 (**Figura II.4.5.a**). Aceste observații ne-au permis să clasificăm masele de aer, de la 100 m altitudine, aferente lunii decembrie 2017 ca fiind mase de aer locale, lente, influența acestora asupra NPF fiind datorată de fapt factorilor de emisie locali. Mai mult, pentru perioada 06–12 decembrie 2017, a fost observat frecvent transportul vertical rapid al maselor de aer care au sosit la AMOS la 100 și 500 m altitudine. Practic în cele 24 de ore anterior sosirii, acestea au parcurs întreaga distanță la nivelul solului, iar masele de aer transportate în acest fel

au influențat cel mai probabil procesele de formare de noi particule în zona urbană Iași.

(a)

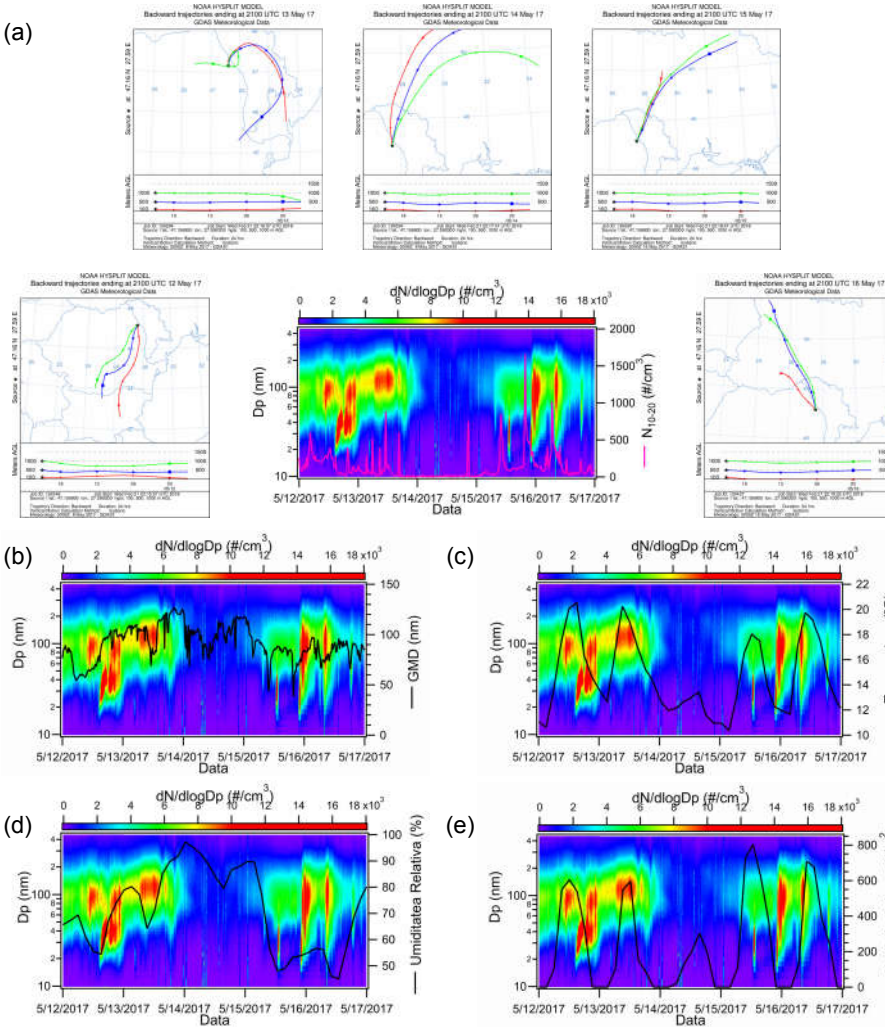


Figura II.4.4: Reprezentările grafice de tip contur ale distribuțiilor după dimensiune ale numărului de particule alături de N_{10-20} și traiectoriile maselor de aer (a), GMD (b), temperatura (c), umiditatea relativă (d) și radiația solară (e) ca funcții de timp, pentru evenimentele din perioada 12–16 mai 2017 (Galon-Negru et al., 2018b,c).

Variația umidității relative în funcție de timp pentru 12–16 mai 2017 prezentată în **Figura II.4.4.d** și pentru 06–17 decembrie 2017, în **Figura II.4.5.d**, arată faptul că, umiditatea relativă a fost, în general, mai mică în zilele cu evenimente, comparativ cu zilele în care nu au avut loc evenimente,

pe parcursul ambelor perioade de observație, sugerând faptul că procesele de formare de noi particule pot fi anticorelate cu RH.

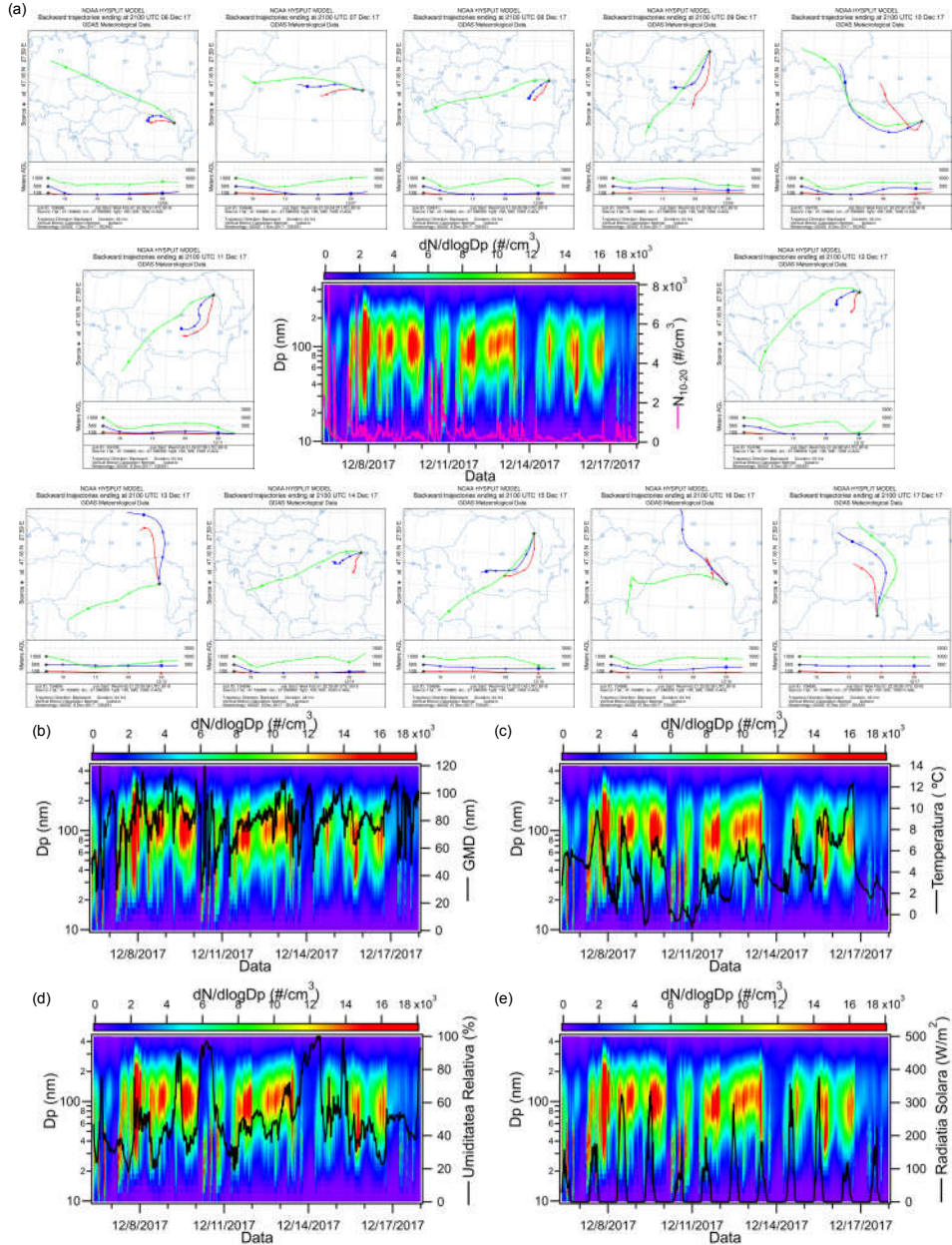


Figura II.4.5: Reprezentările grafice de tip contur ale distribuțiilor după dimensiune ale numărului de particule alături de N_{10-20} și traiectoriile maselor de aer (a), GMD (b), temperatura (c), umiditatea relativă (d) și radiația solară (e) ca funcții de timp, pentru evenimentele din perioada 06–17 decembrie 2017 (Galon-Negru et al., 2018b,c).

După cum se poate observa în **Figura II.4.4.e** și **Figura II.4.5.e** evenimentele NPF au fost observate întotdeauna în intervalul de timp imediat următor atingerii valorii maxime de către radiația solară. Această observație sugerează importanța fluxului actinic în etapa inițială a nucleației atmosferice, pentru procesul de nucleație fiind necesară formarea speciilor condensabile prin reacții fotochimice (Kanawade et al., 2012).

II.4.3 Vitezele de creștere și de nucleație ale particulelor atmosferice din zona urbană Iași

Figura II.4.6 prezintă variațiile vitezelor de creștere (GR_{PARGAN}) și nucleație (J_{PARGAN}) calculate cu ajutorul modelului PARGAN pentru perioada 12–16 mai 2017 (**II.4.6.a,b**) și 06–17 decembrie 2017 (**II.4.6.c,d**).

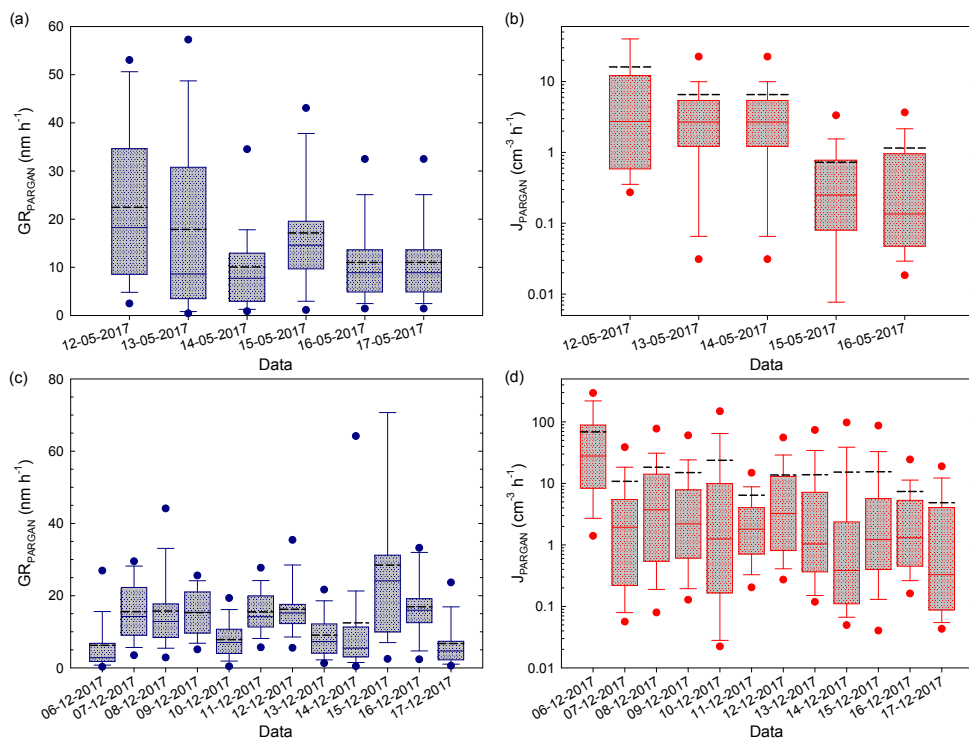


Figura II.4.6: Variațiile vitezelor de creștere (GR_{PARGAN}) (**a,c**) și nucleație (J_{PARGAN}) (**b,d**) calculate cu ajutorul modelului PARGAN, atât pentru perioada 12–16 mai 2017, cât și pentru 06–17 decembrie 2017 (linia orizontală punctată – media, linia orizontală colorată – mediana, caseta – percentilele 25–75%, lungimea segmentelor – percentilele 10 și 90%, cercurile – percentilele 5 și 95% din valorile observate) (Galon-Negru et al., 2019b).

Vitezele de creștere calculate cu ajutorul modelului PARGAN (GR_{PARGAN}) pentru evenimentele din mai 2017 ($8,9 \pm 4,6 \text{ nm h}^{-1}$; minim $0,02 \text{ nm h}^{-1}$; maxim $91,3 \text{ nm h}^{-1}$) au fost mai scăzute decât valorile GR_{PARGAN} observate pentru 06–17 decembrie 2017 ($13,5 \pm 6,2 \text{ nm h}^{-1}$; minim $0,03 \text{ nm h}^{-1}$; maxim 155 nm h^{-1}). Vitezele de nucleație ale particulelor (J_{PARGAN}) pentru aceste evenimente au variat de la 0 la $444,4 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, cu o valoare mediană de $1,97 \pm 1,2 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ pentru evenimentele din mai 2017 și de la 0 la $488,0 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, cu o valoare mediană de $1,6 \pm 7,6 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ pentru evenimentele din decembrie 2017. J_{PARGAN} estimat în acest studiu pentru luna mai 2017 prezintă valori mai mari decât pentru luna decembrie 2017 (fără a lua în considerare deviațiile standard), aceste observații fiind în acord cu rezultatele raportate într-un studiu realizat de [Kanawade et al. \(2012\)](#), în care au fost obținute valori ale J_{PARGAN} mai ridicate primăvara și toamna decât vara și iarna. Din **Figura II.4.6** se poate observa clar faptul că în perioada investigată, J_{PARGAN} nu prezintă același profil cu GR_{PARGAN} , ceea ce poate sugera că în procesele de nucleație și de creștere a particulelor sunt implicate specii chimice diferite.

II.5 CARACTERIZAREA FUNCȚIONALĂ A CARBONULUI ORGANIC SOLUBIL ÎN APĂ DIN AEROSOLII ATMOSFERICI SEPARAȚI DUPĂ DIMENSIUNE COLECTAȚI ÎN ZONA URBANĂ IAȘI

Acest studiu prezintă, pentru prima dată, caracterizarea funcțională a fracției de carbon organic solubil în apă din aerosoli atmosferici colectați în zona urbană Iași în cadrul a două evenimente de prelevare din luna noiembrie 2015 prin utilizarea rezonanței magnetice nucleare de proton. Spectrele ^1H -RMN ale carbonului organic solubil în apă pentru diferite dimensiuni ale particulelor colectate sunt prezentate în **Figura II.5.2**.

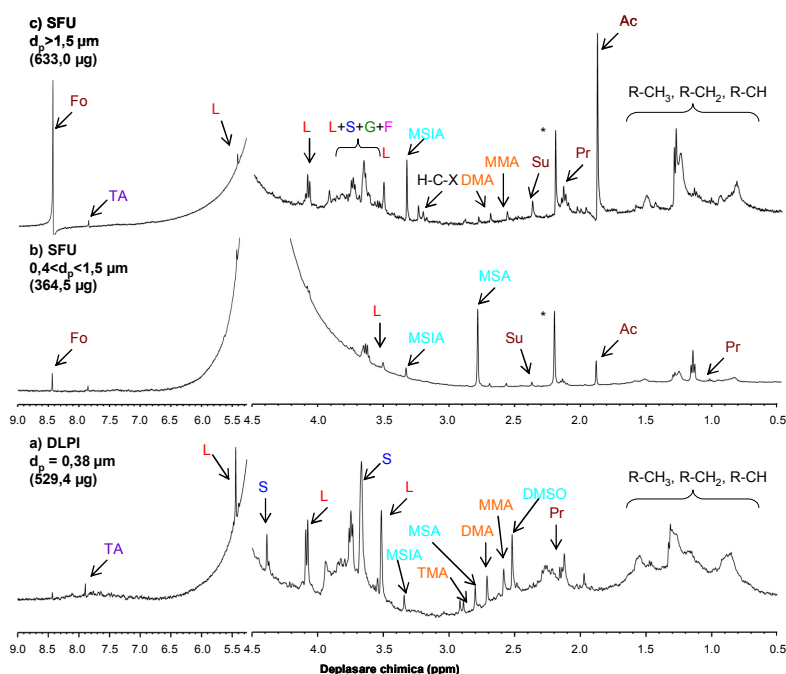


Figura II.5.2: Spectrele ^1H -RMN, 500 MHz, pentru fracția WSOC a aerosolilor atmosferici colectați în zona urbană Iași. Segmentul de la $\delta 4,5$ la $\delta 5,3$ ppm a fost îndepărtat din toate spectrele RMN datorită prezenței apei. Semnalele au fost atribuite unor compuși specifici după cum urmează: acid formic (Fo), acid acetic (A), acid propionic (Pr), acid succinic (Su), levoglucosan (L), glucoză (G), sucroză (S), acid metan sulfonic (MSA), acid metan sulfinic (MSIA), dimetilamină (DMA), trimetilamină (TMA), monometilamină (MMA), fructoză (F), acid tereftalic (TA), acetonă (*- reziduu existent în tuburile de probă). Scala verticală a fost ajustată în funcție de intensitatea fiecărui spectru.

Structura compușilor identificați pe baza spectrelor ^1H -RMN obținute și atribuirea protonului sunt prezentate în **Figura II.5.3**.

Rezonanțele fine de la $\delta 1,92$ ppm și $\delta 2,41$ ppm au fost atribuite protonilor alifatici din poziția α față de gruparea $-\text{COOH}$ în acidul acetic (HMDB00042) (H-4 din **Figura II.5.3**) și în acidul succinic (HMDB00254) (H-4 și H-5 în **Figura II.5.3**). Multipleții de tip triplet de la $\delta 1,04$ ppm și quartet de la $\delta 2,17$ ppm au fost atribuiți protonilor H-5 și respectiv H-4 de la acidul propionic (HMDB00237). Aceste specii au fost observate în fracția grosieră și în cea fină (**Figura II.5.3.b,c**), dar nu și în particulele $d_p = 0,38$ μm (**Figura II.5.3.a**). Acești trei acizi (precum și acidul formic) sunt de

obicei asociați cu procesele de foto-oxidare și au fost identificați în modul de acumulare. Acidul propionic a fost determinat prin cromatografie ionică în aerosoli atmosferici colectați în zona urbană Iași (Arsene et al., 2011a).

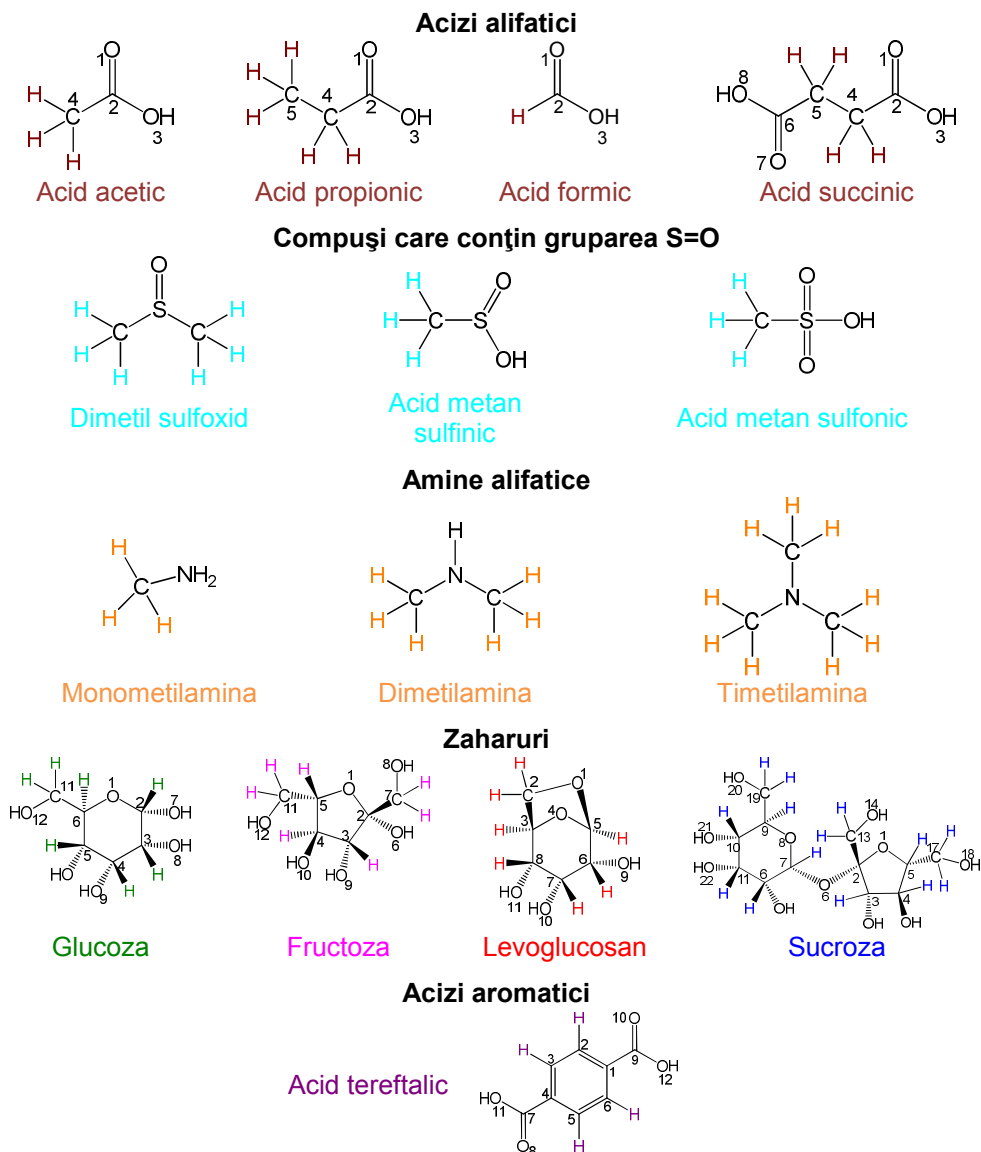


Figura II.5.3: Structurile compușilor atribuiți din spectrele RMN ale aerosolilor atmosferici. Protonii responsabili pentru semnalele RMN sunt colorați după cum urmează: maro (proton legat la carbon α al grupării acid carboxil), portocaliu (grupări metil legate la amine), albastru deschis (proton legat de carbon α al grupării $-S=O$), verde (glucoză), albastru (suroză), roz (fructoză), roșu (levoglucozan), mov (acid tereftalic).

Prin studiul ^1H -RMN a fost posibilă evidențierea existenței unor compuși organici aminici în aerosolii colectați din zona urbană Iași. Astfel, gruparea metil (CH_3) în monometilamină (HMDB00164), dimetilamină (HMDB00087) și trimetilamină (HMDB00906) (**Figura II.5.3**) a fost atribuită rezonanțelor fine de la $\delta 2,59$, $\delta 2,72$ și, respectiv, $\delta 2,92$ ppm. Mai mult, în urma analizei chimice a componentelor cationice solubile în apă, au fost observate picuri cromatografice la timpi de retenție care ar putea fi atribuiți unor amine și care au rămas neidentificate din lipsa standardelor. Prezența concomitentă de amine și a speciilor amoniu, nitrat și sulfat (determinate prin cromatografie ionică) (Galon-Negru et al., 2016a, 2017) sugerează existența aerosolilor secundari de nitrat și sulfat de amoniu/aminiu în materia particulată analizată.

Dimetil sulfoxidul ($\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3$; DMSO – HMDB02151) (CH_3 la $\delta 2,52$ ppm), acidul metan sulfonic (CH_3 la $\delta 2,81$ ppm) și acidul metan sulfinic (CH_3 la $\delta 3,34$ ppm) au fost de asemenea prezenți în particulele de aerosoli analizate. MSA marker biogenic al emisiilor marine (Bardouki et al., 2002), a fost acumulat în particulele cu d_p mai mic de $1,5 \mu\text{m}$ (**Figura II.5.2.a,b**). Aceste observații arată că, în ciuda distanței față de zonele marine (Marea Neagră și Marea Nordului), influența marină este detectată la locația investigată. Oricum, existența aerosolilor marini care provin de la Marea Neagră a mai fost evidențiată și în alte studii anterior realizate (Arsene et al., 2011a; Galon-Negru et al., 2016b,c).

Pentru particulele colectate în zona urbană Iași, în cele două segmente ale regiunii carbohidraților spectrele au fost dominate de rezonanțe atribuite moleculei de glucoză (G din **Figura II.5.2**), sucroză (S în **Figura II.5.2**), fructoză (F în **Figura II.5.2**) și levoglucosan (L din **Figura II.5.2**). De asemenea, levoglucosanul a fost observat anterior în spectrele ^1H -RMN ale probelor de aerosoli dominate de arderea biomasei în Amazon (Graham et al., 2002).

CONCLUZII FINALE

În cadrul tezei de doctorat „Caracterizarea fizico-chimică a aerosolilor submicrometrici din atmosfera urbană” a fost realizat pentru prima dată un studiu exhaustiv pentru caracterizarea compoziției chimice a fracțiilor $PM_{2,5}$ și PM_{10} din materia particulată colectată în zona urbană Iași, nord-estul României. Rezultatele obținute au condus la o mai bună înțelegere a impactului pe care particulele de aerosoli îl exercită asupra condițiilor de mediu din zona investigată, ceea ce ar permite luarea în considerare a acestora în dezvoltarea unor politici de mediu sau de monitorizare a modificărilor climatice mult mai acurate la nivel global.

Analiza speciilor ionice prin cromatografie ionică și a celor metalice prin spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv, solubile în apă, a evidențiat existența unei compoziții chimice extrem de complexe a particulelor de aerosoli din zona urbană Iași. Observațiile majore din studiul compoziției chimice evidențiază următoarele:

- ✓ Bilanțul ionic a atins factorul unitar prin înglobarea speciilor identificate și cuantificate experimental, dar și a H^+ estimat prin modelul ISORROPIA-II aplicat condițiilor experimentale specifice locației de interes.
- ✓ Pentru procesul de conversie gaz-particule cu rol în formarea unor săruri anorganice de amoniu (NH_4HSO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 , NH_4Cl) ionii NH_4^+ și NO_3^- au fost identificați ca parametri critici implicați în procesarea chimică și interconversia speciilor volatile între fazele particulată și gazoasă.
- ✓ Atmosfera din zona urbană Iași apare a fi suficient de bogată în amoniac, atât în sezonul rece cât și în sezonul cald, abundența acestuia fiind suficientă pentru a permite neutralizarea componentelor

acide precum H_2SO_4 , HNO_3 și HCl , dar și pentru a genera săruri fine de amoniu, sub formă de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 și NH_4Cl .

- ✓ Particulele de aerosoli din zona urbană Iași sunt extrem de acide, ~ 35% din probele analizate pentru sezonul cald și ~ 43% din cele aferente sezonului rece prezentând valori ale pH-ului între 0 și 3.
- ✓ Speciile ionice Cl^- , NO_3^- , NH_4^+ și K^+ din materia particulată analizată prezintă minime clare în sezonul cald și maxime clare în sezonul rece.
- ✓ Pentru componentele metalice solubile în apă (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Ga, Mg, Mo, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V și Zn) au fost obținute concentrații mai mari în particulele colectate în sezonul rece în comparație cu cele colectate în sezonul cald.
- ✓ Elementele de origine antropogenă Pb, Zn, Cd și V prezintă distribuții clare după dimensiune cu un modul dominant fin (maxim la ~ 381 nm), aciditatea particulelor de aerosoli (maxim la 381 nm) jucând un rol important în procesul de dizolvare al metalelor.
- ✓ În bilanțul masic, masa speciilor ionice determinate aduce contribuții de până la 40,6%, în timp ce masa elementelor metalice solubile în apă reprezintă doar 0,6% din masa determinată gravimetric a aerosolilor separați după dimensiune.

Modele puternice precum PMF, CWT și BPP au fost aplicate bazelor de date generate prin analiza fracției solubile în apă a materiei particulare fine pentru atribuirea a 5 surse de emisie responsabile de abundența speciilor chimice analizate (formare secundară, praf mineral și rutier + sol resuspendat, nitrat, trafic + industrial, arderea biomasei + NaCl/sare marină). Studiile realizate evidențiază următoarele observații:

Au fost atribuite contribuții de până la ~ 44% pentru formarea secundară (în principal sub formă de sulfat de amoniu), ~ 37% pentru nitrat,

~ 16% pentru praful mineral și rutier + sol resuspendat, ~ 3% pentru arderea biomasei + NaCl/sare marină și < 0,05% pentru trafic + industrial din concentrația totală a fracției $PM_{2,5}$ în zona investigată.

- ✓ În contextul transportului maselor de aer pe distanțe mari, analizele CWT aplicate factorilor PMF atribuiți fracției $PM_{2,5}$ au evidențiat areale cu potențial impact la nivel regional/global (Marea Neagră, Marea Mediterană, Deșertul Sahara, Oceanul Atlantic) ca surse importante și pentru aerosolii din zona urbană Iași.
- ✓ Zonele europene puternic dezvoltate sau industrializate aduc contribuții importante pentru factorul trafic + industrial. Traficul urban local apare ca principal contributor la factorul trafic atribuit zonei.
- ✓ Analiza CWT a factorului nitrat discriminează clar între potențialele roluri jucate de componentele chimice specifice arealelor marine/oceanice și a celor de praf Saharian, abundența NO_3^- particulat fiind mai degrabă rezultatul reacției HNO_3 cu $MgCO_3$.

Evaluarea riscurilor non-carcinogen și carcinogen pentru sănătatea umană a fost realizată pentru o serie de metale potențial toxice (As, Ba, Cd, Co, Cr(VI), Mn, Mo, Ni și Pb) prezente în particulele fine din zona Iași. Observațiile principale ale rezultatelor obținute includ:

- ✓ În cazul riscului non-carcinogen As, Ni și Mn au avut cea mai mare contribuție cu valori ale coeficientului de pericol de 0,097 (47,7%), 0,050 (24,8%) și, respectiv, 0,044 (21,5%).
- ✓ Valorile coeficientului de pericol și ale indicelui de risc non-carcinogen nu depășesc valoarea critică 1, ceea ce implică faptul că, în zona urbană Iași, riscul non-carcinogen la inhalarea elementelor solubile în apă din fracția $PM_{2,5}$ nu ridică probleme din acest punct de vedere.

- ✓ Elementele toxice As și Cr(VI) prezintă valori ale riscului carcinogen mai mari decât valoarea nivelului de risc acceptabil de 1×10^{-6} . Ambele metale au surse asociate traficului și industriei și, prin urmare, se consideră că, în viitor, dezvoltarea anumitor măsuri de control pentru aceste surse ar trebui să fie prioritară.

Investigarea potențialului atmosferei zonei urbane Iași de a forma noi particule ultrafine, realizată pe parcursul a două campanii de măsurători din lunile mai și decembrie ale anului 2017, a condus la următoarele observații:

- ✓ În zona urbană Iași, condițiile meteorologice dictate de temperaturi ridicate, umidități relative scăzute și valori maxime ale radiației solare, în efect sinergic cu compoziția chimică specifică particulelor de aerosoli din această zonă, sunt favorabile procesului de formare și creștere de noi particule ultrafine.
- ✓ Evenimentele de formare de noi particule ultrafine intervin întotdeauna în intervalul de timp imediat următor atingerii valorilor maxime de către radiația solară, sugerând importanța fluxului actinic în etapa inițială de nucleație a aerosolilor atmosferici.
- ✓ În sezonul cald vitezele de creștere ale particulelor ultrafine din zona de interes (estimate prin utilizarea modelului PARGAN) sunt mai mici decât cele specifice sezonului rece, în timp ce, valorile vitezelor de nucleație arată un comportament opus. Comportamentul observat se poate datora implicării unor specii chimice diferite în procesele de creștere și nucleație.

Analiza prin spectroscopia ^1H -RMN, a fracției solubile în apă a carbonului organic dintr-o serie de probe de materie particulată prelevată în zona urbană Iași, a permis evidențierea următoarelor observații majore:

- ✓ Pentru componentele chimice existente la nivel molecular în materia particulată investigată au fost puși în evidență compuși alifatici

saturați puternic oxigenați, dar și fructoză, sucroză, glucoză, acetat, formiat și succinat.

- ✓ Prezența în particulele analizate a compușilor organici de tipul dimetil sulfoxidului, acidului metan sulfonic și acidului metan sulfonic (produși de oxidare ai dimetil sulfurii emise de fitoplanctonul marin/oceanic) sugerează influența zonelor marine/oceanice asupra compoziției aerosolilor din zona investigată datorită fenomenelor de transport pe distanțe mari ale maselor de aer.

Pentru prezenta teză de doctorat, care vizează caracterizarea fracției solubile în apă a aerosolilor atmosferici separați după dimensiune colectați în zona urbană Iași, dar și investigarea proceselor și a factorilor care determină compoziția chimică a acestora în zona de interes, obiectivele stabilite au fost îndeplinite cu succes.

În concluzie, realizările științifice majore pot fi sintetizate astfel:

- generarea pe termen lung a unei baze de date comprehensive privind caracteristicile chimice (ioni și metale solubile în apă) ale aerosolilor discriminați după dimensiune colectați în zona urbană Iași, nord-estul României;
- evidențierea parametrilor critici implicați în procesele chimice, de formare de noi particule ultrafine și de interconversie a speciilor volatile între fazele particulată și gazoasă, care determină compoziția chimică a aerosolilor din atmosfera zonei urbane Iași;
- atribuirea surselor de emisie responsabile de compoziția chimică a fracției solubile în apă a materiei particulare fine din zona de interes;
- evaluarea pentru prima dată a riscurilor non-carcinogen și carcinogen pentru sănătatea umană cu evidențierea unui risc carcinogen ridicat pentru metalele As și Cr(VI) prezente în particulele fine.

BIBLIOGRAFIE (SELECTIVĂ)

- Alastuey, A., Querol, X., Aas, W., Lucarelli, F., Perez, N., Moreno, T., Cavalli, F., Areskoug, H., Balan, V., Catrambone, M., Ceburnis, D., Cerro, J. C., Conil, S., Gevorgyan, L., Hueglin, C., Imre, K., Jaffrezo, J.L., Leeson, S. R., Mihalopoulos, N., Mitosinkova, M., O'Dowd, C. D., Pey, J., Putaud, J.P., Riffault, V., Ripoll, A., Sciare, J., Sellegri, K., Spindler, G., Yttri, K. E., Geochemistry of PM₁₀ over Europe during the EMEP intensive measurement periods in summer 2012 and winter 2013, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 6107-6129, **2016**.
- Amato F, Pandolfi M, Viana M, Querol X, Alastuey A, Moreno T., Spatial and chemical patterns of PM₁₀ in road dust deposited in urban environment, *Atmospheric Environment*, 43, 1650-1659, **2009**.
- Arsene, C., Olariu, R.I., Mihalopoulos, N., Chemical composition of rainwater in the northeastern Romania, Iasi region (2003-2006), *Atmospheric Environment*, 41, 9452-9467, **2007**.
- Arsene, C., pp. 15, in Science, Passion, Mission, Responsibilities, Marie Curie Researchers Symposium, Warsaw, Poland, 25-27 September, **2011**.
- Arsene, C., Olariu, R.I., Zarmpas, P., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Ion composition of coarse and fine particles in Iasi, north-eastern Romania. Implications for aerosols chemistry in the area, *Atmospheric Environment*, 45, 906-916, **2011a**.
- Arsene, C., http://ec.europa.eu/research/infocentre/article_en.cfm?id=/research/headlines/news/article_13_10_28_en.html&item=All&artid=31296&caller=SuccessStories, 28 October, **2013**.
- Arsene, C., Chemical composition of aerosols, a fragile barrier between healing and wounding, *Journal of Nuclear Medicine and Radiation Therapy*, 6:4, **2015**. <http://dx.doi.org/10.4172/2155-9619.S1.001>.
- Bardouki, H., Barcellos da Rosa, M., Mihalopoulos, N., Palm, W.U., Zetzsch, C., Kinetics and mechanism of the oxidation of dimethyl sulfoxide (DMSO) and methanesulphinate (MSI) by OH radicals in aqueous medium, *Atmospheric Environment*, 36, 4627-4634, **2002**.
- Birmili, W., Allen, A.G., Bary, F., Harrison, R.M., Trace metal concentrations and water solubility in size-fractionated atmospheric particles and influence of road traffic, *Environmental Science and Technology*, 40, 1144-1153, **2006**.
- Chang-Graham, A.L., Profeta, L.T.M., Johnson, T.J., Yokelson, R.J., Laskin, A., Laskin, J., Case study of water-soluble metal containing organic constituents of biomass burning aerosol, *Environmental Science and Technology*, 45, 1257-1263, **2011**.
- Dhaini, H.R., Salameh, T., Waked, A., Sauvage, S., Borbon, A., Formenti, P., Doussin, J.F., Locoge, N., Afif, C., Quantitative cancer risk assessment and local mortality burden for ambient air pollution in an eastern Mediterranean City, *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 14151-62, **2017**.
- Duan, J., Tan, J., Wang, S., Hao, J., Chai, F., Size distributions and sources of elements in particulate matter at curbside, urban and rural sites in Beijing, *Journal of Environmental Sciences*, 24, 87-94, **2012**.
- EEA, 2017. Air Quality in Europe - 2017 Report, EEA Report No 13/2017, European Environment Agency. <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2017>, **2017**.
- Fang, T., Guo, H., Verma, V., Peltier, R.E., Weber, R.J., PM_{2.5} water-soluble elements in the southeastern United States: automated analytical method development, spatiotemporal distributions, source apportionment, and implications for health studies, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 11667-11682, **2015**.

- Galon-Negru, A.G.**, Olariu, R.I., Arsene, C., Mass concentrations and chemical composition of size resolved atmospheric aerosols in the north-eastern România, Iasi region, Young Researchers' International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (YRICCCE I), pp. 35, Cluj-Napoca, România, **2016a**.
- Galon-Negru, A.G.**, Olariu, R.I., Arsene, C., Vertical transport of continental air masses and their influence on the distribution of size resolved aerosols from Iasi, România, "Alexandru Ioan Cuza" University Days, Faculty of Chemistry Conference Iasi, România, 27 - 29 October, *Acta Chimica Iasi*, 24(2), pp. 166, **2016b**.
- Galon-Negru, A.G.**, Pruna, I., Olariu, R.I., Arsene, C., Mono- and multimodal distributions of water soluble ionic species in urban particulate matter from Iasi, Romania, Sesiunea de comunicari stiintifice a studentilor, masteranzilor și doctoranzilor (SCSSMD), Chimia - frontiera deschisa spre cunoastere, editia VII, pp. 4, Iasi, Romania, 24 Iunie, **2016c**.
- Galon-Negru, A.G.**, Olariu, R.I., Arsene, C., Atmospheric behavior of water soluble organic anions in fine and coarse particulate matter from Iasi, Romania, IasiChem 2017, Faculty of Chemistry Conference, Iasi, Romania, Book of Abstracts, pp. 28, **2017**.
- Galon-Negru, A.G.**, Olariu, R.I., Arsene, C., Chemical characteristics of size-resolved atmospheric aerosols in Iasi, north-eastern Romania: nitrogen-containing inorganic compounds control aerosol chemistry in the area, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 5879-5904, **2018a**.
- Galon-Negru, A.G.**, Olariu, R.I., Arsene, C., Investigation on new atmospheric particles formation and growth in Iasi, north-eastern Romania, The XXXV-th Romanian Chemistry Conference, Posters Section, Calimanesti-Caciulata, Valcea, Romania, Book of Abstracts, pp. 16, **2018b**.
- Galon-Negru, A.G.**, Olariu, R.I., Arsene, C., Meteorological parameters role on the formation and growth of new atmospheric particles in Iasi urban area, The 9th Scientific Session of Undergraduate, Master and PhD Students, Iasi, Romania Book of Abstracts, pp. 5, **2018c**.
- Galon-Negru, A.G.**, Olariu, R.I., Arsene, C., Size-resolved measurements of PM_{2.5} water-soluble elements in Iasi, north-eastern Romania: Seasonality, source apportionment and potential implications for human health, *Science of the Total Environment*, 695, 133839, **2019a**.
- Galon-Negru, A.G.**, Olariu, R.I., Arsene, C., The nucleation and growth rates of atmospheric particles in Iasi, north-eastern Romania, The 10th Scientific Session of Undergraduate, Master and PhD Students, Iasi, Romania, Book of Abstracts, **2019b**.
- Gietl, J., Lawrence, R., Thorpe, A., Harrison, R., Identification of brake wear particles and derivation of a quantitative tracer for brake dust at a major road, *Atmospheric Environment*, 44, 141-146, **2010**.
- Graham, B., Mayol-Bracero, O., Guyon, P., Roberts, G.C., Decesari, S., Facchini, M.C., Artaxo, P., Maenhaut, W., Koll, P., Andreae, M.O., Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia 1. Characterization by RMN and GC-MS, *Journal Of Geophysical Research*, 107, D20, 8047, **2002**.
- Han, F., Kota, S.H., Wang, Y., Zhang, H., Source apportionment of PM_{2.5} in Baton Rouge, Louisiana during 2009-2014, *Science of the Total Environment*, 586, 115-126, **2017**.
- Huang, X.F., He, L.Y., Hu, M., Canagaratna, M.R., Sun, Y., Zhang, Q., Zhu, T., Xue, L., Zeng, L.W., Liu, X.G., Zhang, Y.H., Jayne, J.T., Ng, N.L., Worsnop, D.R., Highly time-resolved chemical characterization of atmospheric submicron particles during 2008 Beijing Olympic Games using an Aerodyne High-Resolution Aerosol Mass Spectrometer, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 8933-8945, **2010**.
- Kanawade, V.P., Benson, D.R., Lee, S.H., Statistical analysis of 4-year observations of aerosol sizes in a semirural continental environment, *Atmospheric Environment*, 59, 30-38, **2012**.

- Karagulian, F., Belis, C.A., Dora, C.F., Pruss-Ustun, A.M., Bonjour, S., Adair-Rohani, H., Amann, M., Contributions to cities' ambient particulate matter (PM): a systematic review of local source contributions at global level, *Atmospheric Environment*, 120, 475-483, **2015**.
- Karydis, V.A., Tsimpidi, A.P., Pozzer, A., Astitha, M., Lelieveld, J., Effects of mineral dust on global atmospheric nitrate concentrations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 1491-1509, **2016**.
- Kleeman, M.J., Riddle, S.G., Robert, M.A., Jakober, C.A., Lubricating oil and fuel contributions to particulate matter emissions from light-duty gasoline and heavy-duty diesel vehicles, *Environmental Science and Technology*, 42, 235-242, **2008**.
- Lee, J.H., Hopke, P.K., Turner, J.R., Source identification of airborne PM_{2.5} at the St. Louis-Midwest Supersite, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111, D10S10, **2006**.
- Lee, A.K.Y., Willis, M.D., Healy, R.M., Wang, J.M., Jeong, C.H., Wenger, J.C., Evans, G.J., Abbatt, J.P.D., Single-particle characterization of biomass burning organic aerosol (BBOA): evidence for non-uniform mixing of high molecular weight organics and potassium, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 5561-5572, **2016**.
- Lelieveld, J., Evans, J.S., Fnais, M., Giannadaki, D., Pozzer, A., The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale, *Nature*, 525, 367-371, **2015**.
- Lough, G., Schauer, J.J., Soopark, J., Shafer, M., Deminter, J., Weinstein, J.P., Emissions of metals associated with motor vehicle roadways, *Environmental Science and Technology*, 39, 826-836, **2005**.
- Manousakas, M., Papaefthymiou, H., Eleftheriadis, K., Katsanou, K., Determination of water-soluble and insoluble elements in PM_{2.5} by ICP-MS, *Science of the Total Environment*, 493, 694-700, **2014**.
- Masiol, M., Hopke, P.K., Felton, H.D., Frank, B.P., Rattigan, O.V., Wurth, M.J., LaDuke, G.H., Source apportionment of PM_{2.5} chemically speciated mass and particle number concentrations in New York City, *Atmospheric Environment*, 148, 215-229, **2017**.
- Oakes, M., Ingall, E. D., Lai, B., Shafer, M. M., Hays, M. D., Liu, Z. G., Russell, A. G., and Weber, R. J.: Iron solubility related to particle sulfur content in source emission and ambient fine particles, *Environmental Science and Technology*, 46(12), 6637-6644, **2012**.
- Pachon, J.E., Weber, R.J., Zhang, X., Mulholland, J.A., Russell, A.G., Revising the use of potassium (K) in the source apportionment of PM_{2.5}, *Atmospheric Pollution Research*, 4, 14-21, **2013**.
- Pakkanen, T., Loukkola, K., Kohonen, C., Aurela, M., Makela, T., Hillamo, R., Aarnio, P., Koskentalo, T., Kousa, A., Maenhaut, W., Sources and chemical composition of atmospheric fine and coarse particles in the Helsinki area, *Atmospheric Environment*, 35, 5381-5391, **2001**.
- Pant, P., Harrison, R.M., Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: a review, *Atmospheric Environment*, 77, 78-97, **2013**.
- Park, R.J., Jacob, D.J., Field, B.D., Yantosca, R.M., Chin, M., Natural and transboundary pollution influences on sulphate-nitrate-ammonium aerosols in the United States: implications for policy, *Journal of Geophysical Research*, 109, D15204, **2004**.
- Perrone, M.G., Vratolis, S., Georgieva, E., Torok, S., Sega, K., Veleva, B., Osan, J., Beslic, I., Kertesz, Z., Pernigotti, D., Eleftheriadis, K., Belis, C.A., Sources and geographic origin of particulate matter in urban areas of the Danube macro-region: the cases of Zagreb (Croatia), Budapest (Hungary) and Sofia (Bulgaria), *Science of the Total Environment*, 619, 1515-1529, **2018**.

- Pulles, T., Denier van der Gon, H., Appelman, W., Verheul, M., Emission factors for heavy metals from diesel and petrol used in European vehicles, *Atmospheric Environment*, 61, 641-651, **2012**.
- Richard, A., Gianini, M.F.D., Mohr, C., Furger, M., Bukowiecki, N., Minguillon, M.C., Lienemann, P., Flechsig, U., Appel, K., DeCarlo, P.F., Heringa, M.F., Chirico, R., Baltensperger, U., Prevot, A.S.H., Source apportionment of size and time resolved trace elements and organic aerosols from an urban courtyard site in Switzerland, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 8945-8963, **2011**.
- Schmidl, C., Marr, I.L., Caseiro, A., Kotianova, P., Berner, A., Bauer, H., KasperGiebl, A., Puxbaum, H., Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions, *Atmospheric Environment*, 42, 126-141, **2008**.
- Sharma, M., Kishore, S., Tripathi, S.N., Behera, S.N., Role of atmospheric ammonia in the secondary particulate matter: a study at Kanpur, India, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 58, 1-17, **2007**.
- Shiraiwa, M., Ueda, K., Pozzer, A., Lammel, G., Kampf, C. J., Fushimi, A., Enami, S., Arangio, A. M., Fröhlich-Nowoisky, J., Fujitani, Y., Furuyama, A., Lakey, P.S.J., Lelieveld, J., Lucas, K., Morino, Y., Pöschl, U., Takahama, S., Takami, A., Tong, H., Weber, B., Yoshino, A., Sato, K., Aerosol health effects from molecular to global scales, *Environmental Science and Technology*, 51, 13545-13567, **2017**.
- US EPA, 1989. Risk Assessment Guidance for Superfund: Volume 1—Human Health Evaluation Manual (Part A), Interim Final, EPA/540/1-89/002. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Emergency and Remedial Response, Development, Washington, DC.
- Wang, Y., Zhuang, G., Zhang, X., Huang, K., Xu, C., Tang, A., Chen, J., Zheng, A., The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai, *Atmospheric Environment*, 40, 2935-2952, **2006**.
- Wang, K., Zhang, Y., Nenes, A., Fountoukis, C., Implementation of dust emission and chemistry into the Community Multiscale Air Quality modeling system and initial application to an Asian dust storm episode, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 10209-10237, **2012**.
- Wang, H.L., Qiao, L.P., Lou, S.R., Zhou, M., Ding, A.J., Huang, H.Y., Chen, J.M., Wang, Q., Tao, S.K., Chen, C.H., Li, L., Huang, C., Chemical composition of PM_{2.5} and meteorological impact among three years in urban Shanghai, China, *Journal of Cleaner Production*, 112, 1302-1311, **2016**.
- WHO, 2018. World Health Organization, Burden of disease from ambient air pollution for April 2016.
- Youn, J.S., Csavina, J., Rine, K.P., Shingler, T., Taylor, M.P., Saez, A.E, Betterton, E.A., Sorooshian, A., Hygroscopic properties and respiratory system deposition behavior of particulate matter emitted by mining and smelting operations, *Environmental Science and Technology*, 50, 21, 11706-11713, **2016**.
- Zhang, H., Li, J., Ying, Q., Yu, J.Z., Wu, D., Cheng, Y., He, K., Jiang, J., Source apportionment of PM_{2.5} nitrate and sulfate in China using a source-oriented chemical transport model, *Atmospheric Environment*, 62, 228-242, **2012c**.
- Zhang, R., Jing, J., Tao, J., Hsu, S.C., Wang, G., Cao, J., Lee, C.S.L., Zhu, L., Chen, Z., Zhao, Y., Shen, Z., Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} in Beijing: seasonal perspective. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 7053-7074, **2013**.

Listă contribuții personale din teză

Articole științifice publicate *in extenso* în reviste cotate Web of Science cu factor de impact

1. [Galon-Negru, A.G.](#), Olariu, R.I., Arsene, C., Size-resolved measurements of PM_{2.5} water-soluble elements in Iasi, north-eastern Romania: Seasonality, source apportionment and potential implications for human health, *Science of the Total Environment*, 695, 133839, **2019**.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969719337866>
Factor de impact: **5.589** – zona roșie, poziția 27 în categoria "ENVIRONMENTAL SCIENCES" – Journal Citation Reports 2018 (Clarivate Analytics, iunie 2019)
2. [Galon-Negru, A.G.](#), Olariu, R.I., Arsene, C., Chemical characteristics of size resolved atmospheric aerosols in Iasi, north-eastern Romania. Nitrogen-containing inorganic compounds controlling aerosols chemistry in the area, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 5879–5904, **2018**. <https://www.atmos-chem-phys.net/18/5879/2018/acp-18-5879-2018.html>
Factor de impact: **5.668** (zona roșie, poziția 8 în categoria "METEOROLOGY & ATMOSPHERIC SCIENCES" – Journal Citation Reports 2018 (Clarivate Analytics, iunie 2019)

Participări conferințe și manifestări științifice

Comunicări orale

1. [Galon \(Negru\), A.G.](#), Amarandei, C., Olariu, R.I., Arsene, C., Source apportionment of PM_{2.5} mass concentrations in Iasi urban area, north-eastern Romania, European Aerosol Conference 2019 (EAC 2019), Gothenburg, Sweden, **2019**.
2. [Galon \(Negru\), A.G.](#), Olariu, R.I., Arsene, C., Meteorological parameters role on the formation and growth of new atmospheric particles in Iasi urban area, The 9th Scientific Session of Undergraduate, Master and PhD Students, Iasi, Romania Book of Abstracts, p. 5, **2018**.
3. Arsene, C., [Galon \(Negru\), A.G.](#), Mardare (Balusescu), G., Babusanu (Coman), A., Olariu, R.I., About ultrasound assisted extraction and its suitability for studying physico-chemical processes in various complex matrices, Sample Treatment 2016, Proceedings Book, ISBN 978-989-99639-2-4, Lisbon, Portugal, p. 79-80, **2016**.
4. [Galon \(Negru\), A.G.](#), Olariu, R.I., Arsene, C., Vertical transport of continental air masses and their influence on the distribution of size resolved aerosols from Iasi, Romania, "Alexandru Ioan Cuza" University Days, Faculty of Chemistry

Conference Iasi Book of Abstracts, ISSSN 2067-2438, ISSN (online): 2067 – 2446, Acta Chemica Iasi, vol. 24(2), p. 166, **2016**.

5. [Galon \(Negru\), A.G.](#), Olariu, R.I., Arsene, C., Atmospheric behavior and size distribution of water soluble acetate, formate and oxalate ions in urban aerosols from Iasi, Romania, International Conference "Chimia" Book of abstracts, vol. 2, ISSN 2360-3941, Ovidius University Press, Constanta 2016, p. 34, **2016**.

Poster

1. [Galon \(Negru\), A.G.](#), Olariu, R.I., Arsene, C., The nucleation and growth rates of atmospheric particles in Iasi, north-eastern Romania, The 10th Scientific Session of Undergraduate, Master and PhD Students, Iasi, Romania, Book of Abstracts, p. 48, **2019**.
2. [Galon \(Negru\), A.G.](#), Olariu, R.I., Arsene, C., Investigation on new atmospheric particles formation and growth in Iasi, north-eastern Romania, The XXXV-th Romanian Chemistry Conference, Posters Section, Calimanesti-Caciulata, Valcea, Romania, Book of Abstracts, p. 16, **2018**.
3. [Galon \(Negru\), A.G.](#), Olariu, R.I., Arsene, C., Atmospheric behavior of water soluble organic anions in fine and coarse particulate matter from Iasi, Romania, IasiChem 2017, Faculty of Chemistry Conference, Iasi, Romania, Book of Abstracts, p. 28, **2017**.
4. [Galon \(Negru\), A.G.](#), Olariu, R.I., Arsene, C., Size distributions of water soluble aluminum and magnesium in atmospheric aerosols from Iasi, România, The 8th Scientific Session of Undergraduate, Master and PhD Students, Iasi, Romania, Book of Abstracts, ISSN (online): 2067 – 2446, Acta Chemica Iasi, vol. 25(1), p. 102, **2017**.
5. [Galon \(Negru\), A.G.](#), Olariu, R.I., Arsene, C., Trace Water Soluble Ions in Fine Atmospheric Particles from Iasi, North-Eastern Romania, The International Conference in Analytical and Nanoanalytical Methods for Biomedical and Environmental Sciences (IC-ANMBES 2016) Book of abstracts, Florescu, M., Raicu, V., LeGac, S., Turcu, I., Maerty, J.L., Eds., Transilvania University Press, ISSN 2360-3461, p. 116, **2016**.
6. [Galon \(Negru\), A.G.](#), Pruna I., Olariu, R.I., Arsene, C., Mono- and multimodal distributions of water soluble ionic species in urban particulate matter from Iasi, Romania, The 7th Scientific Session of Undergraduate, Master and PhD Students, Iasi Romania Book of Abstracts, ISSSN 2067-2438, ISSN (online): 2067 – 2446, Acta Chemica Iasi, vol. 24(1), p. 65, **2016**.
7. [Galon \(Negru\), A.G.](#), Olariu, R.I., Arsene, C., Particulate matter and gaseous pollutants variability in Iasi urban area, north-eastern Romania, 12th International Conference on Colloid and Surface Chemistry Book of abstracts, p. 53, **2016**.
8. [Galon \(Negru\), A.G.](#), Olariu, R.I., Arsene, C., Mass concentrations and chemical composition of size resolved atmospheric aerosols in the north-eastern Romania, Iasi region, Young Researchers' International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (YRICCCE I) Book of abstracts, p. 35, **2016**.