

***”Studiul pentru realizarea Planului de
menținere a calității aerului la nivelul
județului Harghita”***

COD CPV 90731100 – 1 Gestionarea calității aerului (Rev. 2)

CUPRINS

CAPITOLUL I	7
1. Informații generale, denumirea planului	7
1.1. Informații despre titularul planului	7
1.1.1 Autoritatea responsabilă de elaborarea și punerea în operă a planului de menținere a calității aerului	7
1.1.2 Informații despre autorul atestat a prezentei documentații	7
1.1.3 Cadrul legal și încadrarea zonei în regimul de gestionare	9
1.1.4 Descrierea modelului matematic utilizat în vederea stabilirii scenariilor/măsurilor și a modului de realizare	11
CAPITOLUL II	12
2. Localizarea zonei	12
2.1. Descrierea zonei	12
2.2. Tipul de receptori care necesită protecție în zona supusă studiului. Estimarea zonelor de risc și a populației posibil expusă poluării	13
2.3. Analiza topoclimatică	14
2.4. Stațiile de măsurare	20
CAPITOLUL III	21
3. Analiza situației existente	21
3.1. Variabilitatea și schimbările climatice în zona studiată	21
3.2. Analiza situației actuale privind calitatea aerului înconjurător la momentul inițierii planului și a altor factori de mediu aflați în strânsă corelație cu acestea	22
3.2.1 Analiza nivelului și tendinței concentrațiilor ale dioxidului de sulf în aerul înconjurător	23
3.2.2 Analiza nivelului și tendinței concentrațiilor ale dioxidului de azot și oxizilor de azot în aerul înconjurător	23
3.2.3 Analiza nivelului și tendinței concentrațiilor ale monoxidului de carbon în aerul înconjurător	24
3.2.4 Analiza nivelului și tendinței concentrațiilor ozonului. Factorul penalty. Raportul de amestecare și de acumulare al ozonului. Depunerea uscată și umedă al ozonului.	25
3.2.5 Analiza nivelului și tendinței concentrațiilor ale benzenului în aerul înconjurător. Relația acestuia cu umiditatea relativă	36

3.2.6 Analiza nivelului și tendinței concentrațiilor particulelor în suspensie PM ₁₀ și PM _{2,5} . Depunerea uscată și umedă a PM ₁₀	37
3.2.11. Influența poluanților atmosferici asupra chimismului precipitațiilor	45
3.2. Caracterizarea poluanților aerului înconjurător și efectele acestora asupra sănătății umane și a vegetației după caz	57
3.3.1 Folosirea indicatorilor AOT40 și SOMO35 pentru caracterizarea efectelor ozonului asupra vegetației și a sănătății populației	60
Expunerea ecosistemelor la ozon	60
3.3.2 Indicele de mortalitate aferent ozonului troposferic și caracterizarea efectelor ozonului troposferic asupra sănătății populației	62
3.3.3 Caracterizarea efectelor particulelor în suspensie prin factorul riscului relativ	62
3.3.4 Indicele de calitate a aerului aferente concentrațiilor PM ₁₀	68
3.3. Identificarea principalelor surse de emisii cu impact asupra calității aerului și implicit a celorlalți factori de mediu cu care se află în corelație	69
3.4.1 Emisiile de substanțe acidifiante	71
3.4.2 Emisii de precursori ai ozonului	73
3.4.3 Emisii de particule primare și precursori secundari de particule	74
3.4.4 Emisii de metale grele	76
3.4.5 Emisii provenite din sectorul transporturilor. Transportul rutier și transportul feroviar	77
3.4.6 Emisii provenite din sectorul agriculturii	84
3.4.7 Emisii provenite din sectorul energiei	86
3.4.8 Emisii provenite din sectorul industriei	90
3.4. Date cu privire la contribuția datorată transportului poluanților în atmosferă, ale căror surse se găsesc în alte zone și aglomerări	95
3.5. Date cu privire la condițiile locale și regionale de acumulare a poluanților; perioade cu stabilitate statică accentuată și condițiile ce derivă din aceasta (inversiune termică, ceață, etc)	97
3.6. Evaluarea nivelurilor de fond	100
3.7.1 Evaluarea nivelului de fond regional (natural, total)	100
3.7.2 Evaluarea nivelului de fond urban (total, trafic, industrie – inclusiv energie termică și electrică, agricultură, surse comerciale și rezidențiale, echipamente mobile off road)	101
3.7.3 Evaluarea nivelului de fond local (total, trafic, industrie – inclusiv energie termică și electrică, agricultură, surse comerciale și rezidențiale, echipamente mobile off road, transfrontier)	101

CAPITOLUL IV	102
4. Scenarii și identificarea măsurilor de menținere a nivelurilor concentrațiilor de poluanți în atmosferă sau de reducere a emisiilor asociate diferitelor categorii de surse de emisie.	102
4.2. Anul de referință pentru care este elaborată previziunea și cu care începe aceasta	102
4.3. Repartizarea surselor de emisie	102
4.4. Distribuția concentrațiilor de poluanți pe categorii de surse (staționare, mobile, de suprafață)	104
4.5. Niveluri ale concentrației/concentrațiilor raportate la valorile limită și/sau la valorile țintă în anul de referință	117
4.6. Descrierea scenariului privind emisiile totale în unitatea spațială relevantă în anul de proiecție	118
4.7. Niveluri ale poluanților și a numărului de depășiri ale valorilor limită și/sau a valorilor țintă în anul de proiecție	118
CAPITOLUL V	119
5. Măsuri sau proiecte adoptate în vederea menținerii calității aerului	119
5.2. Măsuri posibile pentru păstrarea nivelului poluanților sub valorile limită, respectiv sub valorile țintă și pentru asigurarea celei mai bune calități ale aerului înconjurător, în condițiile dezvoltării durabile	119
5.3. Calendarul aplicării planului de menținere a calității aerului:	120
6. Sursa de proveniență a datelor utilizate în prezentul studiu	121
7. BIBLIOGRAFIE	121
8. ANEXE	127

GLOSAR DE TERMEN

Termen utilizat	Definiție
aer înconjurător	aerul din troposferă, cu excepția celui de la locurile de muncă, astfel cum sunt definite prin Hotărârea Guvernului nr. 1.091/2006 privind cerințele minime de securitate și sănătate pentru locul de muncă, unde publicul nu are de regulă acces și pentru care se aplică dispozițiile privind sănătatea și siguranța la locul de muncă;
poluant	-orice substanță prezentă în aerul înconjurător și care poate avea efecte dăunătoare asupra sănătății umane și/sau a mediului ca întreg;
nivel	- concentrația unui poluant în aerul înconjurător sau depunerea acestuia pe suprafețe într-o perioadă de timp dată;
valoare-limită	nivelul stabilit pe baza cunoștințelor științifice, în scopul evitării și prevenirii producerii unor evenimente dăunătoare și reducerii efectelor acestora asupra sănătății umane și a mediului ca întreg, care se atinge într-o perioadă dată și care nu trebuie depășit odată ce a fost atins;
valoare-țintă	nivelul stabilit, în scopul evitării și prevenirii producerii unor evenimente dăunătoare și reducerii efectelor acestora asupra sănătății umane și a mediului ca întreg, care trebuie să fie atins pe cât posibil într-o anumită perioadă;
nivel critic	- nivelul stabilit pe baza cunoștințelor științifice, care dacă este depășit se pot produce efecte adverse directe asupra anumitor receptori, cum ar fi copaci, plante sau ecosisteme naturale, dar nu și asupra oamenilor;
prag de alertă	- nivelul care, dacă este depășit, există un risc pentru sănătatea umană la o expunere de scurtă durată a populației, în general, și la care trebuie să se acționeze imediat
prag de informare	- nivelul care, dacă este depășit, există un risc pentru sănătatea umană la o expunere de scurtă durată pentru categorii ale populației deosebit de sensibile și pentru care este necesară informarea imediată și adecvată;
prag superior de evaluare	nivelul sub care, pentru a evalua calitatea aerului înconjurător, se poate utiliza o combinație de măsurări fixe și tehnici de modelare și/sau măsurări indicative;
prag inferior de evaluare	nivelul sub care, pentru a evalua calitatea aerului înconjurător, este suficientă utilizarea tehnicilor de modelare sau de estimare obiectivă;
obiectiv pe termen lung	nivelul care trebuie să fie atins, pe termen lung, cu excepția cazurilor în care acest lucru nu este realizabil prin măsuri proporționate, cu scopul de a asigura o protecție efectivă a sănătății umane și a mediului;
contribuții din surse naturale	emisii de poluanți care nu rezultă direct sau indirect din activități umane, incluzând evenimente naturale cum ar fi erupțiile

	vulcanice, activitățile seismice, activitățile geotermale, incendiile de pe terenuri sălbătice, furtuni, aerosoli marini, resuspensia sau transportul în atmosferă al particulelor naturale care provin din regiuni uscate;
titular de activitate (operator)	- orice persoană fizică sau juridică ce exploatează, controlează sau este delegată cu putere economică decisivă privind o activitate cu potențial impact asupra calității aerului înconjurător;

CAPITOLUL I

1. Informații generale, denumirea planului

1.1. Informații despre titularul planului

Consiliul Județean Harghita, în conformitate cu prevederile art.87, al.1, din Legea nr. 215/2001 a administrației publice locale modificată și republicată, Consiliul Județean este „autoritatea administrației publice locale, constituită la nivel județean pentru coordonarea activității consiliilor comunale, orașenești și municipale, în vederea realizării serviciilor publice de interes județean”. Atribuțiile Consiliului Județean sunt prevăzute la art. 91 din Legea 215/2001.

1.1.1 Autoritatea responsabilă de elaborarea și punerea în operă a planului de menținere a calității aerului

Denumirea Planului	Plan de menținere a calității aerului în județul Harghita
Autoritatea responsabilă de elaborare și punerea în practică a Planului	CONSILIUL JUDEȚEAN HARGHITA
Adresa poștală	530140, P-ța Libertății nr. 5, Miercurea Ciuc, Harghita
Numărul de telefon	+40266-207700
Numărul de fax	+40266-207703
Adresa de e-mail	info@judetulharghita.ro
Platforma web	http://www.judetulharghita.ro/
Persoană responsabilă	Președintele Consiliului Județean Harghita – BORBOLY Csaba

1.1.2 Informații despre autorul atestat a prezentei documentații

BERNÁDT ZELMA PFA sub forma legală de persoană fizică autorizată și având Codul Unic de Înregistrare 32801937, are obiectul principal de activitate conform cod CAEN 7490 (rev. 2) alte activități profesionale științifice și tehnice.

În activitatea sa, BERNÁDT ZELMA PFA se bucură de colaborarea cu un puternic corp de experți în domeniu, cu o înaltă pregătire profesională în științe naturale și o vastă experiență în activități de proiectarea, promovarea și managementul unor proiecte specifice.

Din anul 2014, ca urmare a expertizei dobândite și a experienței acumulate, BERNÁDT ZELMA, titular al BERNADT ZELMA PFA, a fost înscrisă în Registrul Național al Elaboratorilor de Studii pentru Protecția Mediului, la poziția nr. 636, fiindu-i conferită expertiza pentru elaborarea: Raporturilor de mediu, Raporturilor privind impactul asupra mediului, Bilanțurilor de mediu, Raporturilor de amplasament și Raporturilor de Securitate.

Autorul atestat al documentației	BERNÁDT ZELMA PFA
Adresa poștală	Str. Cîntarului nr. 2A, Miercurea Ciuc, Harghita
Date de identificare	CUI 32801937
Numărul de telefon	0769-655630
Adresa de e-mail	bernadtzelma@yahoo.ro Bernádt Zelma
Persoană responsabilă de proiect	



CERTIFICAT DE ÎNREGISTRARE

În conformitate cu prevederile Ordonanței de urgență a Guvernului nr. 195/2005 privind protecția mediului, aprobată cu modificări și completări prin Legea 265/2006, cu modificările și completările ulterioare și ale Ordinului ministrului mediului nr. 1026/2009 privind condițiile de elaborare a rapoartelor de mediu, rapoartelor privind impactul asupra mediului, bilanțurilor de mediu, rapoartelor de amplasament, rapoartelor de securitate și studiilor de evaluare adecvată.

În urma analizei solicitării depuse și informațiilor furnizate și susținute în procedura de înregistrare de:

ZELMA BERNADT

cu domiciliul în: Miercurea Ciuc, Str. Cântarului, nr.2, ap.13, Județul Harghita
Telefon 0760 589 728, 0769 655 630, e-mail: zelnabernadt@yahoo.ro
CNP 2551124191320

persoana fizică este înscrisă în *Registrul Național al elaboratorilor de studii pentru protecția mediului la poziția nr. 636* pentru

RM	☒
RIM	☒
BM	☒
RA	☒
RS	☒
EA	☐

Emis la data de : 09.10.2014

Valabil până la data de : 09.10.2019

PREȘEDINTELE COMISIEI DE ÎNREGISTRARE

Mihail FĂCĂ
SECRETAR DE STAT



conforme se
originalul
Bernadt Zelma
br

1.1.3 Cadrul legal și încadrarea zonei în regimul de gestionare

Studiul evaluării calității aerului presupune, conform metodelor și criteriilor Uniunii Europene, menținerea calității aerului înconjurător sau îmbunătățirea acestuia după caz. Acesta se bazează pe Legea nr. 104/2011 privind calitatea aerului înconjurător, cu modificările și completările ulterioare, care transpune Directiva 2008/50/EC a Parlamentului European și a Consiliului din 21 mai 2008 cu privire la calitatea aerului înconjurător și un aer mai curat pentru Europa și Directiva 2004/107/CE privind arsenicul, cadmiul, mercurul, nichelul și hidrocarburile aromatice policiclice în aerul înconjurător. Obiectivele studiului sunt stabilite prin Legea nr. 104/2011 *privind calitatea aerului înconjurător*, cu scopul de a preveni sau reduce efectele dăunătoare ale poluanților din aerul înconjurător asupra sănătății umane și a mediului ca întreg la nivelul zonei de interes. Transpunerea și implementarea Directivei cadru 2008/50/EC în România s-a realizat prin următoarele acte normative:

- Legea 104/2011 privind calitatea aerului înconjurător care are ca scop protejarea sănătății umane și a mediului ca întreg prin reglementarea măsurilor destinate menținerii și îmbunătățirii calității aerului înconjurător, cu modificările și completările ulterioare.
- Ordinul Ministrului Mediului și Pădurilor nr.3299 din 28/08/2012 privind aprobarea metodologiei de realizare și raportare a inventarelor privind emisiile de poluanți în atmosferă.
- Ordinul MMAP nr. 1206/2015 pentru aprobarea listelor cu unitățile administrativ teritoriale întocmite în urma încadrării în regimuri de gestionare a ariilor din zonele și aglomerările prevăzute în anexa nr. 2 la Legea nr. 104/2011 privind calitatea aerului înconjurător.
- Hotărârea Guvernului 257/2015 privind aprobarea Metodologiei de elaborare a planurilor de calitate a aerului, a planurilor de acțiune pe termen scurt și a planurilor de menținere a calității aerului.
- Ordinul MMAP Nr. 36/2016 din 11 ianuarie 2016 pentru aprobarea listelor cu unitățile administrativ-teritoriale întocmite în urma încadrării în regimurile de evaluare a ariilor din zonele și aglomerările prevăzute în anexa nr. 2 la Legea nr. 104/2011 privind calitatea aerului înconjurător

Conform Angajamentelor asumate de România, a fost necesară până la sfârșitul anului 2008, realizarea Sistemului Național de Evaluare și Gestionare Integrată a Calității Aerului prin dotarea autorităților teritoriale pentru protecția mediului cu echipamente de monitorizare a calității aerului și cu echipamente de laborator. Potrivit prevederilor art. 6 din Legea nr. 104/2011 privind calitatea aerului înconjurător , cu modificările și completările ulterioare, în scopul evaluării și gestionării calității aerului înconjurător pe întreg teritoriul țării s-a stabilit aglomerări, zone de evaluare a calității aerului înconjurător și zone de gestionare a calității aerului înconjurător.

Conform anexei 2 din acest act normativ **zona de evaluare a calității aerului înconjurător "Harghita"** reprezintă delimitarea administrativă a județului Harghita.

În vederea evaluării calității aerului înconjurător pentru dioxid de sulf, dioxid de azot, oxizi de azot, particule în suspensie PM₁₀ și PM_{2,5}, plumb, benzen, monoxid de carbon, arsen, cadmiu, nichel, benzo(a)piren, în fiecare zonă se delimitează arii care se clasifică în regimuri de evaluare în funcție de pragurile superior și inferior de evaluare, prevăzute la poziția A.1 din anexa nr. 3 a Legii nr. 104/2011, după cum urmează:

- a) regim de evaluare A, în care nivelul este mai mare decât pragul superior de evaluare;
- b) regim de evaluare B, în care nivelul este mai mic decât pragul superior de evaluare, dar mai mare decât pragul inferior de evaluare;
- c) regim de evaluare C, în care nivelul este mai mic decât pragul inferior de evaluare.

Astfel județul Harghita, conform prevederilor Ordinului MMAP nr.36/2016 pentru *aprobarea listelor cu unitățile administrativ-teritoriale întocmite în urma încadrării în regimurile de evaluare a ariilor din zonele și aglomerările prevăzute în anexa nr. 2 la Legea nr. 104/2011 privind calitatea aerului înconjurător* se încadrează în regimul de evaluare A pentru pulberi în suspensie PM₁₀ și PM_{2,5}, în regim de evaluare B pentru benzen și în regim de evaluare C pentru dioxid de sulf, dioxid de azot și oxizi de azot, nichel, monoxid de carbon, plumb, cadmiu și arsen. În regim de evaluare A evaluarea calității aerului înconjurător se realizează prin măsurări în puncte fixe, care sunt suplimentate cu tehnici de modelare ; în regim de evaluare B evaluarea calității aerului înconjurător se realizează prin utilizarea unei combinații de măsurări în puncte fixe și tehnici de modelare, iar în regim de evaluare C tehnicile de modelare sau tehnicile de estimare obiective ori ambele sunt suficiente pentru evaluarea calității aerului înconjurător.

În vederea gestionării calității aerului înconjurător pentru dioxid de sulf, dioxid de azot, oxizi de azot, particule în suspensie, respectiv PM₁₀ și PM_{2,5}, plumb, benzen, monoxid de carbon, arsen, cadmiu, nichel, benzo(a)piren, se delimitează arii care se clasifică în regimuri de gestionare în funcție de rezultatul evaluării calității aerului înconjurător.

Prin OMMAP nr.1206/2015 s-a aprobat listele cu unitățile administrativ-teritoriale întocmite în urma încadrării în regimuri de gestionare a ariilor din zonele și aglomerările prevăzute în Anexa 2 din Legea nr. 104/15.06.2011 *privind calitatea aerului înconjurător* pe baza rezultatelor obținute în urma evaluării calității aerului la nivel național, care a utilizat atât măsurări în puncte fixe realizate cu ajutorul stațiilor de măsurare care fac parte din Rețeaua Națională de Monitorizare a Calității Aerului, cât și pe baza rezultatelor obținute din modelarea matematică a dispersiei poluanților emiși în aerul înconjurător..

Conform acestui act normativ județul Harghita se încadrează **în regimul de gestionare II a ariilor din zonă** privind calitatea aerului înconjurător **pentru dioxid de sulf, dioxid de azot, oxizi de azot, particule în suspensie, respectiv PM₁₀ și PM_{2,5}, plumb, benzen, monoxid de carbon, arsen, cadmiu, nichel, benzo(a)piren.**

Regimul de gestionare II reprezintă ariile din zonele și aglomerările în care nivelurile pentru dioxid de sulf, dioxid de azot, oxizi de azot, particule în suspensie PM₁₀, plumb, benzen,

monoxid de carbon sunt mai mici decât valorile-limită prevăzute de Legea 104/2011, cu modificările și completările ulterioare, respectiv nivelurile pentru arsen, cadmiu, nichel, benzo(a)piren, particule în suspensie PM_{2,5} sunt mai mici decât valorile-țintă prevăzute de acest act normativ.

Datele privind încadrarea județului Harghita în regimul de gestionare II puse la dispoziție de către Agenția pentru Protecția Mediului Harghita se referă la indicatorii pentru care s-a realizat încadrarea în regimul de gestionare II, perioada de timp pentru care a fost realizată evaluarea și încadrarea, perioada de mediere, precum și cantitatea totală de emisii pentru fiecare poluant și pe categorii de surse (Anexa nr.1.)

Pentru ariile din zonele și aglomerările clasificate în regim de gestionare II se elaborează planuri de menținere a calității aerului.

Consiliul Județean Harghita este autoritatea competentă pentru elaborarea și aprobarea prin hotărâre a Planului de menținere a calității aerului la nivelul județului Harghita după avizarea acestuia de către autoritatea publică teritorială pentru protecția mediului, conform prevederilor art.21, alin (2) și art 54 din Legea nr. 104/15.06.2015. Planul de menținere a calității aerului la nivelul județului Harghita va fi întocmit conform *Metodologiei de elaborare a planurilor de calitate a aerului, a planurilor de acțiune pe termen scurt și a planurilor de menținere a calității aerului*, aprobate de Hotărârea Guvernului nr. 257 din 15 aprilie 2015., cu perioadă de valabilitate de 5 ani și va cuprinde setul de măsuri /acțiuni pentru păstrarea nivelului poluanților sub valorile limită pentru poluanții dioxid de sulf, dioxid de azot, oxizi de azot, particule în suspensie (PM₁₀), benzen, monoxid de carbon, plumb respectiv sub valorile țintă pentru arsen, cadmiu, nichel benzo(a)piren și PM_{2,5}, termenele de implementare, costurile estimate pentru punerea în aplicare și sursele potențiale de finanțare, respectiv instituțiile, autoritățile, organismele și operatorii economici responsabili de punerea în aplicare și implementarea acestora.

1.1.4 Descrierea modelului matematic utilizat în vederea stabilirii scenariilor/măsurilor și a modului de realizare

Modelarea dispersiei poluanților în aer în vederea stabilirii scenariilor/măsurilor și estimării efectelor acestora, s-a realizat prin utilizarea datelor de distribuții spațiale ale concentrațiilor de poluanți generate de emisiile estimate, asociate fiecărei categorii de activități/sectoare, desfășurate simultan (impact cumulat) pe teritoriul județului Harghita, pe diferite categorii de surse staționare, mobile și de suprafață. Pe lângă acestea s-au utilizat, distribuția spațială ale concentrațiilor de fond în arealul de interes. Evaluarea contribuțiilor fiecărui titular de activitate (operator) la nivelul concentrațiilor de poluanți asociate impactului cumulat și al fondului pe toate intervalele de mediere s-a realizat în receptori localizați pe întreaga suprafață a județului la care s-au asociat datele meteorologice de la fiecare receptor.

Pentru o analiză și o evaluare amplă a calității aerului, a traiectoriilor de masă a aerului, a datelor meteorologice și a dispersiei poluanților în atmosferă s-a utilizat Modelul de Traiectorie Integrată Langrangiană Hibridă (HYSPLIT – Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model). Acest model a fost dezvoltat de Stein și colab. (2015) și Rolph și colab.

(2017), la Laboratorul de Resurse Umane al Administrației Naționale Oceanice și al Atmosferei (NOARL) al Statelor Unite. Modelul HYSPLIT este unul dintre cele mai utilizate și complete modele pentru calcularea și modelarea traiectoriei parcelor de aer, precum și a simulărilor complexe de transport, dispersie, depunere și transformarea chimică a poluanților atmosferici, ajutând la elaborarea scenariilor/măsurilor și în estimarea efectelor acestora. Metoda de calcul a modelului este un hibrid între abordarea Lagrangiană, care folosește un cadru de referință în mișcare pentru calculele de advecție și difuzie pe măsură ce traiectoriile sau parcelele aeriene se deplasează din locația lor inițială și metodologia Euleriană, care utilizează o rețea tridimensională fixă ca un cadru de referință pentru calcularea concentrațiilor de poluanți din aer. Dispersia unui poluant se calculează prin asimilarea fie a modelului gaussian de tip puff, fie prin dispersia particulelor. În modelul gaussian de tip puff, puff-urile se pot extinde până când depășesc dimensiunea celulei meteorologice (orizontal sau vertical), după care se împart în mai multe puff-uri noi, fiecare cu cota sa de poluant. În modelul de particule, un anumit număr de particule sunt admise în jurul domeniului modelului de câmpul eolian mediu și sunt împrăștiate de o componentă turbulentă. Configurația implicită a modelului presupune o distribuție tridimensională a particulelor (orizontală și verticală).

Software-ul Surfer este utilizat pe scară largă pentru a cartografia, modela și analiza un sortiment de date geostiințifice, cum ar fi GIS, geologice, geofizice, de mediu, hidrogeologice și multe altele.

Proгноza tendinței concentrațiilor poluanților din depresiunile județului Harghita a fost realizată folosind programul de modelare și prognoză ARIMA (Autoregressive Integrated Moving Average), care este un model de mișcare automată autoregresivă integrată. Acest model poate fi utilizat pentru a interpreta și a înțelege mai bine datele, dar și pentru a realiza predicția unei serii temporale.

Analiza spațială a dispersiei poluanților emiși de diferite surse a fost realizat cu ajutorul programului ArcGIS. ArcGIS este un pachet de programe produs de compania ESRI care permite crearea, prelucrarea, integrarea, analiza și afișarea datelor geografice la diferite niveluri.

CAPITOLUL II

2. Localizarea zonei

2.1. Descrierea zonei

Județul Harghita este situat în partea centrală a Carpaților Orientali, acolo unde lanțul vulcanic Călimani, Gurghiu, Harghita este despărțit de marile depresiuni intramontane, udate de apele Mureșului și Oltului, de culmile împădurite ale munților Giurgeului, Hășmașului și Ciucului, respectiv în partea estică a podișului Transilvaniei. Fiind așezat în partea centrală a țării, județul Harghita se învecinează la nord cu județul Suceava, la est cu județele Bacău și Neamț, la sud cu județele Covasna și Brașov, iar la vest cu județul Mureș. Coordonatele geografice ale județului Harghita sunt între paralela 46°13' și 47°11' latitudine nordică și între meridianele 24°52' și 26°15' longitudine estică. Județul Harghita se întinde pe o suprafață de

6610 km², reprezentand 2,8 % din suprafața țării, din care 34% este configurată de păduri – fapt care are ca rezultat o balanță ecologică și resurse turistice de neprețuit.

Cu o populație totală de 333175¹ locuitori în 2017, județul Harghita se situează pe poziția 32 în rândul celor 41 județe ale României. Densitatea populației este scăzută (50,4 locuitori/kmp), sub cea înregistrată la nivel național sau regional. În ultimii 20 ani (perioada 1997- 2017), populația județului s-a redus cu 3,17%², înregistrând un ritm relativ accentuat de declin, iar până în anul 2050, potrivit prognozelor demografice, județul Harghita ar mai putea pierde 30,7%³ din populația actuală. Rata de urbanizare la nivelul județului Harghita era în 2017 de 44,14 %⁴, fiind cea mai scăzută rată din Regiunea Centru. Rețeaua localităților cuprinde 4 municipii (Miercurea Ciuc, Odorheiu Secuiesc, Gheorgheni, Toplița), 5 orașe (Băile Tușnad, Bălan, Borsec, Cristuru Secuiesc, Vlăhița), 58 de comune și 236 de sate. Dintre acestea, două municipii au o populație cuprinsă între 30000 și 50000 locuitori, trei localități au între 10000 și 20000 locuitori, iar patru orașe au sub 10000 locuitori (cu 1603 locuitori orașul Băile Tușnad este cea mai mică localitate urbană din România). În județul Harghita nu există aglomerări urbane (cu peste 250.000 locuitori), municipiul Miercurea Ciuc, reședința de județ, fiind cel mai mare oraș din județ, cu o populație de 41966 locuitori în anul 2017⁵. Deși municipiile nu sunt catalogate ca și aglomerări în sensul Legii nr. 104/2011 *privind calitatea aerului înconjurător*, de multe ori datorita condițiilor specifice locale meteorologice și climatice, prezintă concentrații ridicate ale poluanților acumulați.

2.2. Tipul de receptori care necesită protecție în zona supusă studiului.

Estimarea zonelor de risc și a populației posibil expusă poluării

Scopul măsurilor de menținere a calității aerului este acela de a proteja sănătatea oamenilor față de efectele directe și indirecte ale unor substanțe poluante care sunt emise de diverse surse în aerul înconjurător. Zonele sensibile sunt acelea în care densitatea locuitorilor este ridicată și numărul surselor de emisie este mare. În special este nevoie de o monitorizare atentă a localităților din zonele unde datorită condițiilor meteo-geografice condițiile de dispersie sunt nefavorabile (municipiul Miercurea Ciuc și localitățile adiacente și zona Gheorgheni). Expunerea la poluanții atmosferici, chiar la o intensitate mai mică, dar pe o perioadă mai lungă de timp, poate duce la apariția și agravarea unui număr mare de afecțiuni.

Persoanele care trăiesc în zona urbană, în special pe arterele intens circulate sau în zonele industrializate sunt supuse unei expunerii prelungite la poluarea aerului. Însă, cardiacii, bolnavii care suferă de afecțiuni respiratorii, diabeticii, persoanele aflate în convalescența, varstnicii și

¹ www.insse.ro/TEMPO on-line/ POP107A

² www.insse.ro/TEMPO on-line/ POP107A

³ AGENȚIA PENTRU DEZVOLTARE REGIONALĂ CENTRU: ANALIZA DEMOGRAFICĂ A REGIUNII CENTRU. DISPARITĂȚI GEODEMOGRAFICE. TENDINȚE ȘI PROGNOZE-2010

⁴ www.insse.ro/TEMPO on-line/ POP107A

⁵ www.insse.ro/TEMPO on-line/ POP107A

copiii sunt mult mai susceptibile la îmbolnăvire. Copiii cu vârsta mai mică de 15 ani inhalează mai mult aer, și în consecință mai mulți poluanți. Ei respiră mai repede decât adulții și tind să respire mai mult pe gura, ocolind practic filtrul natural din nas. Sunt în mod special vulnerabili, deoarece plămânii lor nu sunt dezvoltăți, iar țesutul pulmonar care se dezvoltă în copilărie este mai sensibil. Conform lui O'Neill et al., (2005) o creștere de 10 micrograme de particule fine pe metru cub de aer, pe o perioadă de doi ani, grăbește decesul persoanelor bolnave de diabet, boli pulmonare cronice, insuficiență cardiacă sau tulburări inflamatorii.

2.3. Analiza topoclimatică

Județul Harghita aparține mai multor unități geomorfologice, la nivelul cărora structura geologică impune tipurile și formele de relief, precum și procesele geomorfologice actuale și care sub acțiunea factorului climatic determină tipul de peisaj. Unitățile de relief din județul Harghita se grupează astfel: munți, dealuri subcarpatice, depresiuni și culoare de vale, care se disting prin morfometrie, morfologie și morfodinamică (Figura 1).

Unitatea montană este unitatea de relief predominantă de pe teritoriul județului Harghita, ocupând partea nordică și estică în totalitate, cu un mic areal în zona central-vestică (cca. 60% din suprafața județului) și cuprinde catenele munților Călimani, Gurghiu, Harghita, Ciuc, Hășmaș și Giurgeu, orientați cu precădere pe direcția NV-SE. Relieful montan este alcătuit din două șiruri paralele, separate de o arie depresionară, care individualizează zona munților vulcanici și cea cristalino-mezozoică și un areal ce aparține flișului cretacic, în partea de sud-est a județului. Caracteristicile morfometrice ale unității montane reflectă scăderea în altitudine de la nord la sud; valorile altitudinale maxime se ating în munții Călimani (vf. Răchitiș 2021m). Munții alcătuiți din formațiuni cristaline constituie rama estică a munților județului Harghita și sunt reprezentați de munții Hășmașu Mare, Giurgeu și o parte din munții Bistriței. În constituția petrografică domină cuarțitele, filitele negre, calcarele cristaline, cloroșisturile cu calcit și cuarț și roci porfirice. Se remarcă vârfurile munților Hășmaș ce depășesc 1770m (Hășmașu Mare și Hășmașu Negru) și câteva măguri ale munților Bistriței numite local „batci” la cca. 1600m; în munții Giurgeului varfurile au valori ceva mai mici situându-se între 1400-1500m. Munții din zona flișului sunt reprezentați de munții Ciucului și câteva culmi secundare ale munților Nemira. Sectorul nordic al acestei grupe are un caracter complex sub aspect petrografic datorită contactului dintre formațiunile cristalino-mezozoice cu cele ale flișului cretacic. Altitudinea medie este de 1100-1200m, cu unele proeminente ce ating 1400m (vf. Baci 1372m, vf. Viscol 1493m). Munții vulcanici acoperă latura de vest a județului din varfurile cele mai înalte ale Călimanilor și până la Masivul Ciomatu în sud. Masivul Călimani în sectorul sud-estic, cu varfuri ce depășesc 2000m și versanți fragmentați de rauri aparținând sistemului fluvial al Topliței, constituiți din andezite cu piroxeni sau biotit, andezite bazaltoide și în mică măsură roci vulcanogen-sedimentare. Versanții conului vulcanic al Călimanilor ajung la 1500m. Munții Gurghiu cu orientare NV-SE, caracterizați de prezența pasurilor care corespund cu contactul dintre două conuri vulcanice (ex. pasul Bucin, pasul Șicaș, etc.). Cele trei varfuri importante sunt Fancel 1684m, Bătrâna 1634m, Tătarca 1689m, martori de eroziune al unui con vulcanic. Munții Harghita, fragmentați de izvoarele Varghișului în două compartimente cu trăsături morfologice și morfometrice diferite sunt alcătuiți din andezite cu piroxeni și amfiboli. Altitudinea conurilor vulcanice este de 1700-1800m și scade spre munții Perșani unde ajunge la 950m și chiar mai

puțin. Munții Perșani sunt constituiți predominant din calcare și conglomeratele calcaroase care generează un relief specific.



Figura 1. Distribuția teritorială a unităților de relief din Județul Harghita

Densitatea fragmentării reliefului are valori ridicate, care se corelează cu structura și petrografia zonei; cele mai mari valori se ating în zona flișului cretacic, urmată de cea vulcanică. Energia de relief este relativ ridicată și înregistrează valori mari în arealul cristalino-mezozoic și în cel vulcanic, generate de prezența adrupturilor și versanților structurali sau petrografici. Morfodinamica actuală cuprinde cu precădere procesele geomorfologice de versant din arealul montan, caracterizate prin frecvența crescută a proceselor de tipul celor gravitaționale cum ar fi prăbușirile, alunecările etc., deosebit de active fiind procesele de torențialitate cu realizarea formelor de tip ogaș, ravenă, torent și a bazinelor torențiale. Peisajul este determinat de relieful petrografic, specific depozitelor de roci cu puternic caracter sculptural. Pentru calcare formele reprezentative sunt chei, peșteri, avene, pereți abrupti și microforme specifice (ex. lapiezuri, microforme de peșteră- munții Hășmaș (ex. Cheile Bicazului) și mai puțin spectaculoase în munții Perșani (ex. Cheile Varghișului, peștera Merești). Relieful vulcanic de tipul conurilor, caldeirelor și platourilor vulcanice este marcat de eroziune. Aparatele vulcanice cele mai bine reprezentate se află în munții Harghita și în compartimentul nordic al munților Gurghiu. Bine conservate sunt craterele Harghita-Mădăraș cu aspect de caldeiră. Platourile vulcanice au dezvoltare diferită la nivelul lanțului vulcanic, precum și la nivelul flancurilor estic și vestic. Relieful glaciara apare în munții Călimani, cu precădere pe versanții nordici, unde sunt ghețarii pleistoceni- circuri și văi glaciare și morene transversale. Relieful nival apare pe crestele și platourile înalte, unde zăpada acumulată modelează forme de tipul circurilor nivale, morenelor nivale, grohotișuri, trepte de crioplaneție, etc. Relieful antropic reflectă acțiunea omului asupra mediului și este corelat cu exploatarea rocilor, și a altor elemente naturale. Formele reliefului

antropic cele mai răspandite sunt: reprezentat de forme de acumulare (mobile, depozite de materiale), de excavare (cariere, pereți de rocă decopertați, galerii subterane) și de nivelare (terasete artificiale), etc.

Unitatea depresiunilor intramontane și culoarelor de vale este reprezentată de depresiunile ce aparțin grupei centrale a Carpaților Orientali Originea acestor depresiuni este tectono-erozivă, tectonovulcanică și de eroziune. Depresiunile sunt următoarele:

Depresiunea Giurgeu- axată pe cursul superior al Mureșului și flancată de versanții munților Gurghiu și Giurgeu, ea este compartimentată de pînteni cristalini sau vulcanici în trei sectoare: Izvorul Mureșului, Gheorgheni și Toplița;

Depresiunea Ciuc - pe cursul superior al Oltului, separă munții vulcanici Harghita de cei ai zonei cristaline (Ciuc, Nemira). Este segmentată în 3 compartimente: superior, mijlociu și inferior prin pînteni din formațiuni vulcanice la Racu și Jigodin;

Depresiunile Bilbor și Borsec se leagă prin evoluție de depresiunea Giurgeu, sunt drenate de cursurile superioare ale unor rauri (Bistricioara și valea Vinului) și se legă de zonele învecinate prin pasuri: Păltiniș Bistricioara, Tulgheș;

Depresiunea Cașin de origine tectono-erozivă, este drenată de raul Cașin și afluenții săi, și se află la contactul dintre flișul paleogen și cel cretacic. Caracteristic este relieful etajat ce coboară spre raul Cașin în culmi scurte.

Depresiuni de origine erozivă, cu mici dimensiuni sunt depresiunile Șicașău, Jolotca și Vărșag, fiind drenate de râurile omonime. Depresiunea Jolotca se află la contactul munților Sărmaș și Ditrău, pe un fundament cristalin, iar celelalte două sunt legate de zona vulcanică a platourilor de aglomerate vulcanice, în bazinul Târnavei Mari.

Principale caracteristici sunt:

- cele două mari depresiuni Giurgeu și Ciuc sunt dezvoltate pe sedimente cu grosimi de 300- 800m, de vîrstă levantin-cuaternară, de origine vulcanogenă și terigenă sunt fragmentate de văi largi și flancate de versanți cu o dinamică puternică;

- culoarele de vale cu lunci și terase sunt specifice marilor artere hidrografice Mureș și Olt; terasele au origine diferită fie petrografică fie de eroziune, sunt slab fragmentate și lipsesc în sectoarele de chei și defilee.

- caracteristicile morfometrice sunt date de altitudinile medii, în depresiunea Giurgeu fiind de 700-800m, și ceva mai mici în depresiunea Ciuc 650-700m. Altitudini mai mari au depresiunile Bilbor și Borsec care ajung la 800-1000m.

- morfodinamica actuală este legată de procesele de eroziune fluviatilă și de cele acumulare la nivelul albiilor, precum și la baza versanților ce încadrează depresiunile.

Unitatea dealurilor subcarpatice este reprezentată de partea estică a Subcarpaților Transilvaniei, ce aparține bazinelor Târnavelor și Homoroadelor. Sub aspect petrografic depozitele sedimentare din alcătuirea acestei unități de relief sunt marnele, nisipurile, conglomeratele, tufurile. Subunitățile de relief individualizate sunt: dealuri subcarpatice înalte, dealuri joase, depresiuni subcarpatice submontane și depresiuni intracolinare. Dealurile subcarpatice înalte cca. 950-1000m (Piatra Șiclod, Firtuș), sunt dezvoltate pe structuri de anticlinale, sinclinal sau pe flancurile acestora și păstrează pe alocuri resturi de aglomerate din fostul platou vulcanic. Dealurile joase au poduri interfluviale extinse și se află la 400-600m

(Dealul Gheorgheni, Dealul cu Masă 575m, Dealul Golota 719m). Depresiunile submontane sunt dezvoltate pe structură anticlinală Praid, Odorhei, Zetea și Homoroadelor:

- Depresiunea Praid se constituie ca un compartiment dintr-un culoar depresionar, care începe de la Corund și trece dincolo de limita județului la Sovata. Specificitatea acestui basinet depresionar este apariția la zi a depozitelor de sare de varstă tortonian și a unor izvoare minerale.

- Depresiunea Odorhei este închisă de dealuri înalte (700-800m) și se dezvoltă pe valea Tarnavei Mari, care a modelat numeroase terase și o luncă largă.

- Depresiunea Homoroadelor se extinde parțial pe teritoriul județului Harghita, respective numai cu compartimentul nordic, format din două bazinele cel de la Sanpaul drenat de Homorodul Mare și cel de la Crăciunel drenat de Homorodul Mic, separate prin gruiuri de 700-800m.

Depresiunile intracolinare constituie un culoar depresionar exterior (Eliseni, Cușmed, Geoagiu, Cristuru, Șimonești) cu forme tentaculare sau de căldare acestea constituie arii de convergență hidrografică și sunt flancate de dealuri de 600-700m înălțime. Morfodinamica actuală este legată de procesele de versant cu predominarea alunecărilor, prăbușirilor, spălărilor în suprafață, dezvoltarea bazinlor torențiale.

Clima județului Harghita este temperat continentală cu nuanțe oceanice, generate de masele de aer vestice (atlantice) care traversează munții Apuseni și depresiunea Transilvaniei. Fiind caracteristică zonelor montane și intramontane, clima județului prezintă ierni geroase cu durată mai lungă și veri răcoroase. Datorită frecvențelor temperaturi joase înregistrate în localitățile Miercurea Ciuc, Toplița și Joseni, acestea sunt cunoscute ca fiind “Polul Românesc al frigului”, înregistrându-se în medie la 166 de zile de îngheț anual, fiind frecvente înghețurile tardii de primăvară (uneori chiar și în lunile mai și iunie) și cele timpurii de toamnă (începând chiar din luna septembrie). Valorile temperaturii medii multianuale sunt de $-2^{\circ}/1^{\circ}\text{C}$ în zona înaltă și cresc până la 8°C în zona subcarpatică. În depresiunea Ciucului și Giurgeului pentru perioada de referință 1961-1990, media anuală a temperaturii aerului a fost 5.5°C (Bogdan and Niculescu, 2004), iar între anii 1983-1992 această valoare a fost și mai mică, fiind 5.2°C (Tamás, 1997). Această valoare a crescut până la 6.66°C pentru perioada 2007-2016, fiind cu 1.1°C mai mare decât media perioadei de referință. Valorile medii anuale prezintă o tendință ascendentă (Figura 2), toate fiind cu mult peste media perioadei de referință.

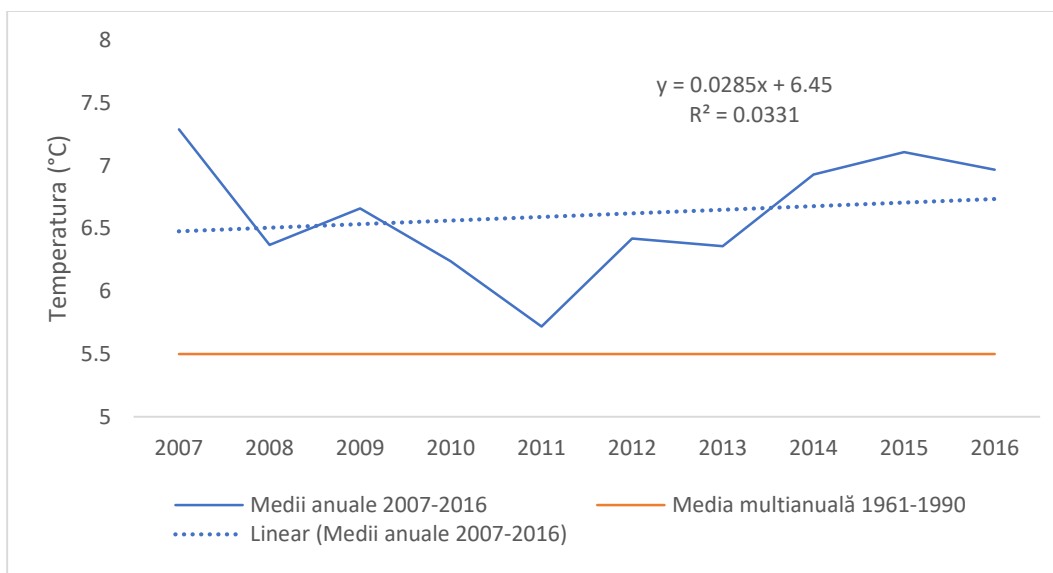


Figura 2. Valorile medii anuale ale temperaturii aerului între 2007 și 2016 (°C)

Cu excepția mediei de 5.7°C pentru 2011, toate mediile anuale sunt peste 6.2°C, trei valori fiind egale sau mai mari de 7.0°C. Luna cea mai călduroasă este iulie, când se înregistrează temperaturi pozitive în toate regiunile; valorile medii de temperatură pentru această lună sunt 8-10°C în depresiunile înalte, 12-16°C în arealele montane și 16-18°C în depresiunile și dealurile subcarpatice. Numărul zilelor tropicale, cu temperaturi de peste 30°C este mic (2-3 zile/an). Între 2007-2016, diferențele interlunare de temperatură arată faptul că, din ianuarie, luna cea mai rece, temperatura aerului începe să crească (mai lent în lunile de iarnă și mai accentuat în lunile de primăvară) până în luna iulie, luna cea mai caldă. Scăderea temperaturii este mai lentă la sfârșitul verii și începutul toamnei, dar se accentuează spre sfârșitul toamnei. Cea mai mare creștere pozitivă are loc în luna aprilie (5.9°C), iar în luna octombrie are loc cea mai mare scădere negativă (-6.3°C). Iarna este un sezon relativ lung. Temperaturile medii negative pot să apară din noiembrie, dar nu mai târziu de decembrie (-4.7°C), cea mai mică valoare fiind atinsă în ianuarie (-5.2°C). Din februarie, media lunară începe să crească (-3.5°C), devenind pozitivă din martie sau aprilie până în octombrie sau noiembrie. Media lunară atinge valoarea maximă în iulie, de 17.9°C. Temperatura maximă absolută de 36.5°C a fost înregistrată în anul 1952 la Odorheiu Secuiesc, la Miercurea Ciuc înregistrându-se 35.5°C în data de 30.07.1953, iar la Joseni 35.0°C în data de 07.07.1929. În decursul deceniului 2007-2016 între 26 și 27 august 2012 temperaturile au depășit 35°C, temperatura absolută maximă a aerului la Miercurea Ciuc atingând un nou record (35.9°C/26.08.2012). Temperaturile medii ale lunii ianuarie ating valori de -9°C în depresiunile intramontane și pe varfurile înalte, iar în zona dealurilor subcarpatice -4°C. În perioada de referință, 1961-1990, în depresiunea Giurgeului la Joseni s-a înregistrat minimul de -38.0°C din 18.01.1963, iar în depresiunea Ciucului, la Bod -38.4°C în data de 14.01.1980. Valoarea minimă pentru perioada 2007-2016 a fost de -31.9°C (26.01.2010). Dacă valorile anuale minime ale temperaturii înregistrate înainte de 1980 au fost sub -20°C aproape în fiecare an, jumătate dintre acestea fiind chiar sub -30°C (Călinescu & Țepeș 1979), pentru deceniul 2007-2016 am constatat că toate valorile minime anuale au fost de asemenea sub -20°C, dar au scăzut sub -30°C doar în ianuarie 2010. Rezultatele sunt în concordanță cu tendința de creștere observată pentru temperaturile medii. În perioada de referință 1961-1990, valorile minime absolute de temperatură au fost negative pentru aproape toate lunile, cu excepția lunii

iulie (Bogdan and Niculescu, 2004). În perioada 2007-2016, valorile minime au fost în mod constant negative doar din septembrie până în aprilie, în lunile mai și iunie înregistrându-se valori negative doar de patru, respectiv nouă ori, iar în lunile iulie și august nu s-a înregistrat nici o valoare negativă.

Fenomenul de inversiune termică prin care, în depresiunile intramontane se înregistrează temperaturi foarte scăzute în sezonul rece este datorat stagnării maselor de aer reci pe fundul depresiunilor în condițiile unui calm atmosferic, în timp ce mase de aer mai calde se află deasupra pe versanți. Durata inversiunilor termice poate fi până la 2 luni și pot avea loc chiar și vara. Fenomenul de îngheț apare în sezonul de iarnă, dar poate apărea și în celelalte anotimpuri. Durata înghețului este de cca. 160 zile în depresiunile intramontane și pe culmile situate până la 1600m, peste această altitudine fiind durate mari, de 6-7 luni.

Datorită barajului orografic care nu permite dezvoltarea unor mișcări locale ale aerului și datorită frecvențelor mari de temperatură, valoarea calmului atmosferic este ridicată. Calmul atmosferic se înregistrează mai ales în depresiunile intramontane și se manifestă în stransă legătură cu fenomenul de inversiuni termice. Configurația reliefului, dispunerea lanțurilor montane pe direcția NV-SE, închiderea spre nord, est și sud, prezența depresiunilor intramontane mari, altitudinea reliefului determină caracteristici locale și diferențierea unor topoclimate: de dealuri subcarpatice, de depresiuni subcarpatice și de munte. În perioada de referință 1961-1990, pentru depresiunile Ciuc și Giurgeu, valoarea calmului atmosferic a fost peste 53%, în timp ce în perioada 2007-2016, frecvențele anuale de calm atmosferic au fost între 15.5% în 2013 și 20% în 2015, prezentând în medie 17.1%.

Pe lângă inversiunea termică și calmul atmosferic, umiditatea aerului are implicații în fenomenele de poluare a aerului, respectiv la degradarea mediului înconjurător. În perioada de referință 1961-1990, valorile medii anuale ale umidității relative depășesc 80% în depresiuni, în timp ce pe vârfurile adiacente s-au înregistrat valori cu 2-10% mai mari. Mediile maxime lunare au atins aproximativ 90% în decembrie, când inversiunile de temperatură au fost foarte intense. În perioada 2007-2016, media anuală a umidității relative a variat între 77.3% (2012) și 84.5% (2010), cu o valoare medie de 80.7%.

Nebulozitatea și durata de strălucire a soarelui, dependente direct de circulația locală a atmosferei și de configurația reliefului, variază diurn și sezonier. Pentru perioada de referință 1961-1990, mediile anuale de nebulozitate au fost cuprinse între 6.0 și 6.4 zecimi pe fundalul depresiunilor Ciucului și Giurgeului și circa 7.0 zecimi pe rama montană limitrofă (Bogdan and Niculescu, 2004). Pentru decada 2007-2016, mediile anuale la Măcurea Ciuc au fost: 4.43 zecimi în 2012 și 6 zecimi în 2010, iar la Joseni, valorile pentru anul 2008 au fost de 6.5 zecimi. Media deceniului a fost de 5.15 zecimi. Cu excepția anului 2010, toate mediile anuale sunt mult sub valoarea medie pentru perioada de referință. În perioada de referință (1961-1990) media anuală a zilelor cu cer senin a fost aproximativ de 50 de zile. În decursul anului, cele mai multe zile cu cer senin au apărut la sfârșitul verii și începutul toamnei (9-10 zile/lună), în corelație cu minimul de nebulozitate. Pentru deceniul 2007-2016, media anuală a zilelor cu cer senin a crescut semnificativ, până la 73,67 zile, variind între 32 de zile în 2010 și 118 zile în 2012. Luna cu frecvența medie lunară maximă a zilelor cu cer senin este luna august (12.11 zile), în timp ce media minimă lunară a frecvenței zilelor cu cer senin este decembrie (3.00 zile). În perioada de referință 1961-1990, media anuală a zilelor cu cer acoperit (110-120 zile) a fost mai mult decât dublul mediei anuale a zilelor cu cer senin. Pe parcursul anului, zilele cu cer acoperit înregistrează un maxim în luna decembrie (>16-18 zile) și apoi în ianuarie (15 zile). În perioada

2007-2016 media anuală a zilelor cu cer acoperit prezintă o scădere semnificativă (98.11 zile), cu valori variind între 84 (2011, 2012, 2016) și 134 de zile (2010). Maximul zilelor cu cer acoperit este atins în decembrie (16.11 zile), iar lunile cu cer acoperit având media peste 10 zile sunt noiembrie (11.22 zile), ianuarie (14.67 zile) și februarie (11.78 zile). Valorile minime sunt înregistrate pentru lunile iulie și august, cu 2.00, respectiv 2.22 zile cu cer acoperit. Există o scădere ușoară a valorilor maxime față de perioada de referință (1961-1990) și o scădere accentuată pentru restul anului. În depresiunea Ciucului durata de insolație este de peste 1900 ore, iar în depresiunea Giurgeului de peste 1800 de ore (Bogdan and Niculescu, 2004). Din durata totală medie anuală de strălucire a Soarelui, mai mult de 1300 de ore se realizează în perioada aprilie-septembrie, când nebulozitatea stratiformă este mai redusă, iar durata zilei, ca și unghiul de incidență a razelor solare, mai mari (Bogdan and Niculescu, 2004). În depresiunea Ciucului și Giurgeului valorile anuale ale radiației solare globale oscilează în jur de 112.5 kcal/cm^2 în vatra depresiunilor și scad cu altitudinea pe înălțimile limitrofe cu cca 10 kcal/cm^2 . În perioada 2007-2016 valorile radiației solare globale în depresiunea Ciucului s-au înregistrat între 97 (2010) și 108 (2012) kcal/cm^2 , media multianuală fiind 104.73 kcal/cm^2 .

Precipitațiile atmosferice pe teritoriul județului Harghita variază altitudinal, de la vest la est datorită configurației reliefului, lunar și sezonier. Cantitățile medii de precipitații se încadrează între 600mm în arealul dealurilor subcarpatice și 1200mm pe versanții munților vulcanici. În depresiunile intramontane Ciuc și Giurgeu cantitățile medii multianuale sunt mai mici decât în partea de vest a județului cu cca. 200mm. În zona Munților Călimani cantitățile medii de precipitații au valori de 1400mm. În perioada de referință (1961-1990) media anuală a precipitațiilor în depresiunea Ciuc a fost de 587.9mm, iar în depresiunea Giurgeului de 567.1mm. În perioada 2007-2016, valorile medii anuale de precipitații au variat între 470.3mm (2013) și 817.9 (2010), valoarea medie multianuală fiind de (619.9mm). Cantitatea medie anuală a precipitației înregistrată la Toplița a fost de 636.3mm, la Odorheiu Secuiesc 633mm, prezentând valori mai scăzute la Joseni (571mm) și Miercurea Ciuc (565mm).

Vânturile au direcție predominantă vestică și nord-vestică, iar în anotimpul de primăvară și toamnă se manifestă și circulație estică și sudică. În ceea ce privește frecvența vântului pe direcții, în perioada de referință 1961-1990, frecvența medie anuală în depresiunea Giurgeului o are direcția NV (15%) urmată de direcția SE (8%), iar în depresiunea Ciucului direcția NV (13.4%) și N (11.3%). În perioada 2007-2016, frecvența medie anuală a direcției vânturilor în județul Harghita a fost dominată de direcția vestică (20.2%), urmată de nord-vestică (14.1%) și sud-vestică (12.0%), frecvențele vestice având un aport mediu total de 46.3%. Ceea ce privește viteza vânturilor pe direcții, în perioada 2007-2016 media vitezei vânturilor s-a încadrat între 1.8 m/s pentru direcția NE și 2.2 m/s pentru direcția V. Singura excepție se observă în cazul vânturilor având direcția SV, unde media vitezei este de 3.0 m/s. Media anuală cea mai mare a vitezei vântului s-a înregistrat în anul 2007, fiind de 3.6 m/s pentru direcția SV, iar cea mai mică valoare, de 1.5 m/s înregistrându-se în anul 2010.

2.4. Stațiile de măsurare

În conformitate cu prevederile Legii nr. 104/2011 privind calitatea aerului înconjurător responsabilitatea privind monitorizarea calității aerului înconjurător în România revine autorităților pentru protecția mediului. Poluanții monitorizați, metodele de măsurare, valorile limită, pragurile de alertă și de informare și criteriile de amplasare a punctelor de monitorizare

sunt stabilite de legislația națională privind protecția atmosferei și sunt conforme cerințelor prevăzute de reglementările europene. În prezent Rețeaua Națională de Monitorizare a Calității Aerului (RNMA) efectuează măsurători continue de dioxid de sulf (SO_2), oxizi de azot (NO_x), monoxid de carbon (CO), ozon (O_3), particule în suspensie (PM_{10} și $\text{PM}_{2.5}$), benzen (C_6H_6), plumb (Pb). Calitatea aerului în fiecare stație este reprezentată prin indici de calitate sugestivi, stabiliți pe baza valorilor concentrațiilor principalilor poluanți atmosferici măsurați.

La sfârșitul anului 2007 în județul Harghita a fost amplasată o stație de monitorizare a calității aerului de tip fond regional, care face parte din rețeaua națională de monitorizare a calității aerului. Locația stației de monitorizare este la Miercurea Ciuc, str. Jigodin Băi f.nr., coordonatele geografice fiind: 46.33 latitudine nordică, 25.81 longitudine estică, amplasată la o altitudine de 697 m. Poluanții monitorizați sunt: SO_2 , NO_2/NO_x , CO , ozon, benzen și pulberi în suspensie PM_{10} automat și gravimetric, iar începând cu luna iunie 2012 se monitorizează și cantitatea de pulberi în suspensie fracția $\text{PM}_{2.5}$ determinată gravimetric. Harta privind locul amplasării stației de fond regional HR-01 conform coordonatelor geografice poate fi observat în Figura 3.

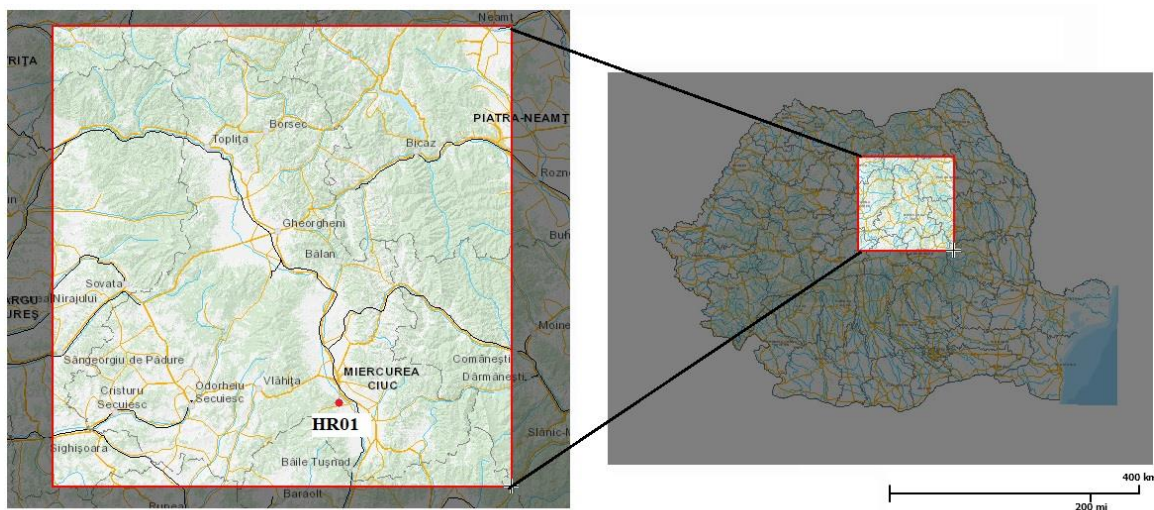


Figura 3 Harta privind locul amplasării stației de fond regional HR-01 în județul Harghita

CAPITOLUL III

3. Analiza situației existente

3.1. Variabilitatea și schimbările climatice în zona studiată

În anii 60 – 70 depresiunile intracarpatică au fost puternic drenate producându-se importante pierderi de apă evapotranspirată. Acest fapt a condus la creșterea condițiilor anticlonale locale, producând episoade lungi de stabilitate statică a atmosferei, ce implică de cele mai multe ori fenomene de inversiune termică. Aceste condiții anticlonice locale de multe ori se suprapun unora cu extindere regională, sau chiar intercontinentală (anticlonul este european). Dezvoltarea acestor condiții locale suprapuse cu caracterul închis al depresiunilor

crează un adevărat blocaj în fața sistemelor noroase nord-vestice încărcate cu precipitații. Astfel depresiunile închise neindustrializate, drenate, sunt supuse secetei și acumulării materialelor poluante chiar la nivelul unor zone cu activități economice intense. Acest blocaj se poate observa în aportul sărurilor marine, care scade în depresiuni comparativ cu zone extracarpătice. Factorii climatici locali care se dezvoltă la nivel depresionar prin creșterea stabilității statice a atmosferei, induc acumularea unor compusi chimici proveniți atât din surse naturale, cât și antropice care influențează foarte clar chimia precipitațiilor. Datorită schimbării condițiilor de microclimă, pH-ul precipitațiilor a crescut semnificativ până la valori maxime de 7.85 în Miercurea Ciuc, 6.55 în Odorheiu Secuiesc, 6.75 în Joseni și 8.00 în Toplița (Administrația Națională de Meteorologie) sursa datelor). Acumularea compușilor terigeni locali (Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+) și lipsei dispersiei în condițiile emisiilor constante a produșilor acizici (SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^-), creșterea aportului de compusi cu caracter bazic pot duce la creșterea stresului în ecosistemele terestre și acvatice cum ar fi eutrofizarea. Considerăm ca atât regiunile depresionare, caracterizate printr-un climat specific precum și creșterea pH-ului precipitațiilor trebuie tratate cu aceeași importanță ca și ploile acide, impunându-se promovarea și dezvoltarea unor politici locale specifice de protecție a atmosferei.

3.2. Analiza situației actuale privind calitatea aerului înconjurător la momentul inițierii planului și a altor factori de mediu aflați în strânsă corelație cu acestea

Nivelul concentrațiilor medii multianuale ale poluanților atmosferici în aerul înconjurător pentru perioada 2008-2016, monitorizați la stația automată de monitorizare a calității aerului de tip fond regional HR-01 sunt prezentate în Figura 4.

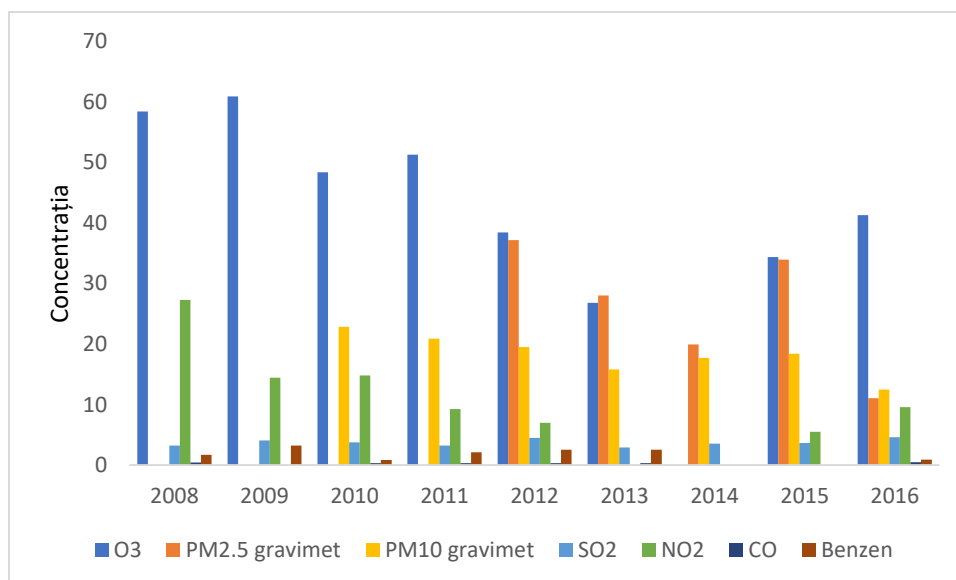


Figura 4. Valori medii multianuale pentru poluanții monitorizați la stația automată de monitorizare a calității aerului de tip fond regional HR-01 pentru perioada 2008-2016

3.2.1 Analiza nivelului și tendinței concentrațiilor ale dioxidului de sulf în aerul înconjurător

Concentrațiile de SO₂ din aerul înconjurător se evaluează folosind *valoarea limită orară pentru protecția sănătății umane* (350 μg/m³), care nu trebuie depășită mai mult de 24 ori/an și *valoarea limită zilnică pentru protecția sănătății umane* (125 μg/m³), care nu trebuie depășită mai mult de 3 ori/an.

În perioada 2008 – 2016, pentru poluantul SO₂, nu au fost înregistrate depășiri ale valorii limită orare pentru protecția sănătății umane de 350 μg/m³ și ale valorii limită zilnice pentru protecția sănătății umane de 125 μg/m³. Evoluția concentrațiilor medii anuale înregistrate pentru dioxidul de sulf în perioada 2008-2016 (Figura 5) prezintă o tendință de menținere a unor concentrații foarte mici în aerul înconjurător. Valoarea medie multianuală pentru perioada 2008-2016 a concentrațiilor de SO₂ este de 3.73 μg/m³, la o valoare de concentrație de fond regional de 3.67 μg/m³.

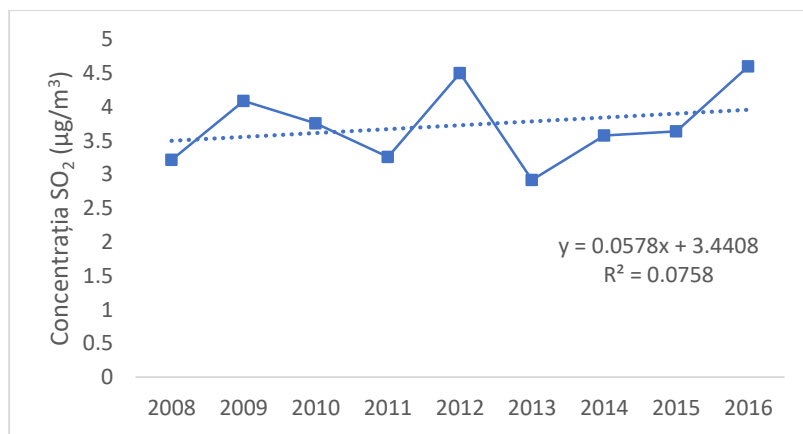


Figura 5. Valori medii anuale ale concentrațiilor SO₂ în perioada 2008-2016

3.2.2 Analiza nivelului și tendinței concentrațiilor ale dioxidului de azot și oxizilor de azot în aerul înconjurător

Concentrațiile de dioxid de azot din aerul înconjurător se evaluează folosind *valoarea limită orară pentru protecția sănătății umane* (200 μg/m³), care nu trebuie depășită mai mult de 18 ori/an și *valoarea limită anuală pentru protecția sănătății umane* (40 μg/m³).

În cazul poluantului NO₂, concentrațiile medii orare s-au situat sub valoarea limită orară pentru protecția sănătății umane (200 μg/m³, a nu se depăși de peste 18 ori într-un an calendaristic, în vigoare de la 01.01.2010), iar concentrațiile medii anuale a NO₂ nu au depășit valoarea limită anuală pentru protecția sănătății umane (40 μg/m³, în vigoare de la 01.01.2010). Evoluția concentrațiilor medii anuale înregistrate la stația automată pentru dioxidul de azot în perioada 2008-2016 (Figura 6) prezintă o tendință de creștere între anii 2012 – 2016, și o tendință de reducere cu 64.79% a valorii înregistrate în 2016 față de valoarea din 2008. În anii

2013 și 2014, din motive tehnice datele colectate sunt insuficiente pentru a respecta criteriile de calitate conform Legii 104/2011 (captură de date validate de minim 75%). Valoarea medie multianuală a concentrațiilor măsurate în perioada 2008-2016 pentru NO₂ este de 12.57 μg/m³, iar valoarea concentrației de fond regional este de 10.10 μg/m³.

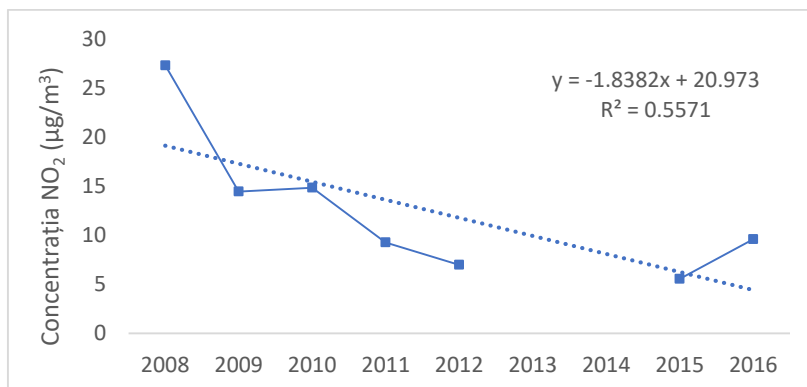


Figura 6. Valori medii anuale NO₂ în perioada 2008-2016

3.2.3 Analiza nivelului și tendinței concentrațiilor ale monoxidului de carbon în aerul înconjurător

Concentrațiile de monoxidul de carbon din aerul înconjurător se evaluează folosind *valoarea limită pentru protecția sănătății umane (10mg/m³)*, calculată ca valoare maximă zilnică a mediilor pe 8 ore (medie mobilă).

În perioada 2008-2016, în cazul poluantului CO, în 2009, 2014-2015 din motive tehnice, datele colectate sunt insuficiente pentru a respecta criteriile de calitate conform Legii 104/2011 (captură de date validate de minim 75%). Dacă analizăm datele multianuale medii din Figura 7, putem stabili că și în cazul CO se observă o tendință de menținere, cu o creștere ușoară, cu valori între 0.43 mg/m³ (2008) și 0.48 μg/m³ (2016) a nivelului CO în aerul înconjurător.

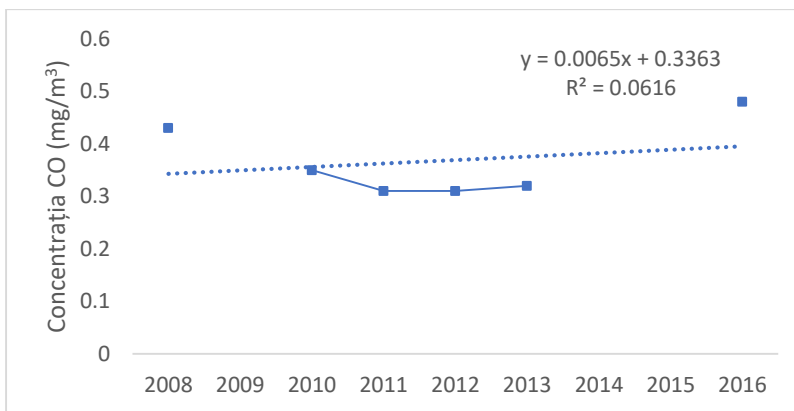


Figura 7. Valori medii anuale ale concentrațiilor CO în perioada 2008-2016

Aceste valori se încadrează sub valoarea limită de 10 mg/m^3 , valoare limită pentru protecția sănătății umane (valoarea maximă zilnică a mediilor pe 8 ore). Valoarea medie multianuală pentru perioada 2008-2016 este de 0.37 mg/m^3 , iar valoarea concentrației de fond regional este de 0.45 mg/m^3 .

3.2.4 Analiza nivelului și tendinței concentrațiilor ozonului. Factorul penalty.

Raportul de amestecare și de acumulare al ozonului. Depunerea uscată și umedă al ozonului.

Ozonul este un poluant secundar deoarece, spre deosebire de alți poluanți, nu este emis direct de vreo sursă de emisie, ci se formează sub influența radiațiilor ultraviolete, prin reacții fotochimice în lanț între o serie de poluanți primari, precursori ai ozonului: oxizi de azot (NO_x), compuși organici volatili (COV), monoxidul de carbon (CO), etc.

Concentrațiile de ozon din aerul înconjurător se evaluează folosind *pragul de alertă* ($240 \mu\text{g/m}^3$ (măsurat timp de 3 ore consecutiv) calculat ca medie a concentrațiilor orare, *pragul de informare* ($180 \mu\text{g/m}^3$) calculat ca medie a concentrațiilor orare și *valoarea țintă pentru protecția sănătății umane* ($120 \mu\text{g/m}^3$) calculată ca valoare maximă zilnică a mediilor pe 8 ore (medie mobilă), care nu trebuie depășită mai mult de 25 zile/an.

În cursul anilor 2008 – 2016 nicio concentrație medie orară a O_3 nu a atins pragul de informare ($180 \mu\text{g/m}^3$, medie orară) sau pragul de alertă ($240 \mu\text{g/m}^3$, medie orară, alerta declarându-se la depășirea pragului timp de trei ore consecutiv), și nicio valoare maximă zilnică a mediilor pe 8 ore înregistrată în această perioadă nu a fost mai mare decât valoarea țintă pentru protecția sănătății umane ($120 \mu\text{g/m}^3$, a nu se depăși în mai mult de 25 de zile dintr-un an calendaristic, mediat pe 3 ani). Cea mai mare valoare înregistrată a fost de $95.6 \mu\text{g/m}^3$ în data 02 noiembrie 2016. În ceea ce privește concentrațiile orare, în perioada 2008-2016 valoarea orară cea mai ridicată a fost de $159.53 \mu\text{g/m}^3$, în data de 31 ianuarie 2010 la ora 16, care este mai mare decât valoarea țintă pentru protecția sănătății umane (valoarea maximă zilnică a mediilor pe 8 ore) de $120 \mu\text{g/m}^3$, dar mai mic decât pragul de alertă de $240 \mu\text{g/m}^3$ (media pe 1 oră). Evoluția concentrațiilor medii anuale în perioada 2008 – 2016 (Figura 8) prezintă o tendință de scădere, valoarea medie înregistrată în anul 2016 fiind cu 32.18% mai mică decât valoarea din 2009. În anul 2014 nu s-a atins captura minimă de date de 75%. Valoarea medie multianuală în cazul ozonului este de $44.99 \mu\text{g/m}^3$, la o valoare de concentrație de fond regional de $42.20 \mu\text{g/m}^3$.

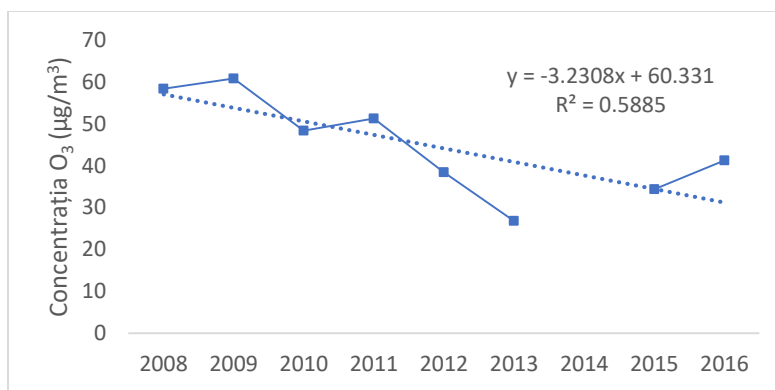


Figura 8. Valori medii anuale ale concentrațiilor O₃ în perioada 2008-2016

Schimbarea continuă a concentrației de ozon are un rol important în evoluția calității aerului înconjurător în depresiunile intramontane ale județului Harghita. De exemplu, în depresiunea Ciucului, în perioada 2008-2016, se observă o scădere continuă a valorilor medii lunare de 8 ore până în anul 2013, după care din 2015 se poate observa creșterea concentrațiilor (Figura 9).

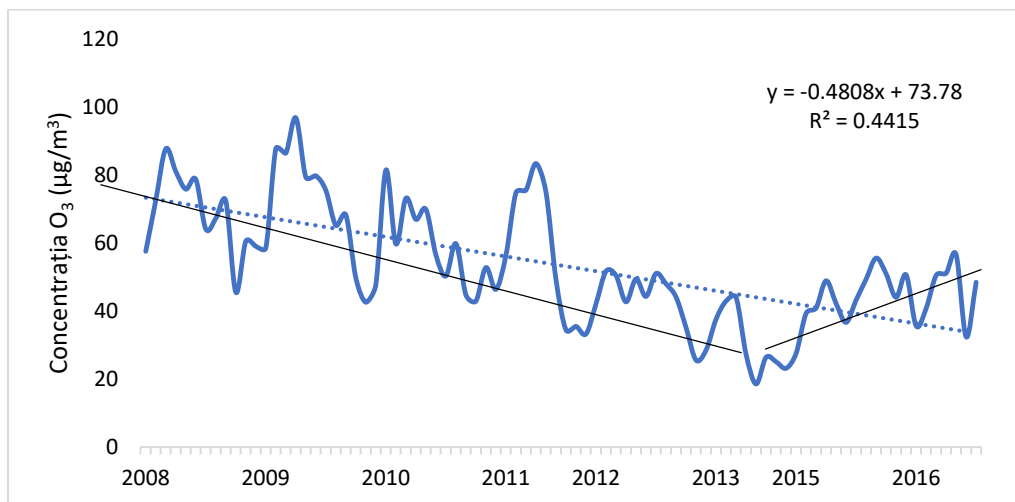


Figura 9. Valorile medii lunare a ozonului troposferic a celei mai mari concentrații de 8 ore/zi în perioada 2008-2016

Proгноza tendinței concentrațiilor de ozon din depresiunea Ciucului până în 2025 a fost realizat folosind programul de modelare și prognoză ARIMA (Autoregressive Integrated Moving Average), care este un model de mișcare automată autoregresivă integrată. Acest model poate fi utilizat pentru a interpreta și a înțelege mai bine datele, dar și pentru a realiza predicția unei serii temporale. Modelele ARIMA se aplică atunci când baza de date este compusă din valori care se află într-o fază nestăționară, unde o etapă inițială de diferențiere (partea integrată a modelului) poate fi aplicată de una sau de mai multe ori pentru a elimina valorile nestăționare. Intervalele de încredere pentru prognoză în cazul modelelor ARIMA se bazează pe presupuneri că reziduurile sunt distribuite normal și nu sunt corelate. Modelul general ARIMA presupune trei

tipuri de parametrii: parametrii AR(p), parametrul de diferențiere (d) și parametrii MA(q). Un model ARIMA este dat de:

$$\varphi(B)(1-B)^d X_t = \theta(B)Z_t, \quad Z_t \sim WN(0, \sigma^2) \quad (1)$$

Acești parametrii pot fi estimați folosind metodologia Box-Jenkins.

Abordarea generală a metodologiei Box-Jenkins.

Abordarea generală a metodologiei Box-Jenkins presupune să se diferențieze seria pentru a o face staționară (determinarea nivelului de integrare, d). Determinarea ordinelor p și q depinde de funcția de autocorelație și de funcția de autocorelație parțială a seriei pe care dorim să o modelăm. Modelul statistic pentru seria ce dorim să o prezicem, reduce modelul de regresie liniară multiplă la doar doi parametri: tendința generală a seriei și variabilitatea în jurul tendinței.

Din analiza detaliată a figurii 9, observăm două perioade, 2008-2013 respectiv 2014-2016. În cea de a doua perioadă se observă o creștere ușoară a concentrațiilor, dar pentru întreaga perioadă monitorizată tendința de scădere se păstrează. Această variabilitate nu ține cont de condițiile fotochimice și de temperatură.

Temperatura a fost identificată ca și cea mai importantă variabilă meteorologică care afectează ozonul (Jing et al., 2017; Steiner et al., 2010). Temperatura ambiantă ridicată induce reacții fotochimice intense, în urma cărora se formează ozonul troposferic. Acest fenomen poate fi descris de factorul penalty care este în strânsă legătură cu rația oxigenului și a temperaturii (Szép et al., 2016a) și poate fi definit ca (He et al., 2013):

$$\frac{\partial [O_3]}{\partial T} \quad (2)$$

Factorul penalty este reprezentat de panta regresiei liniare între concentrația medie a ozonului și concentrația medie a temperaturii.

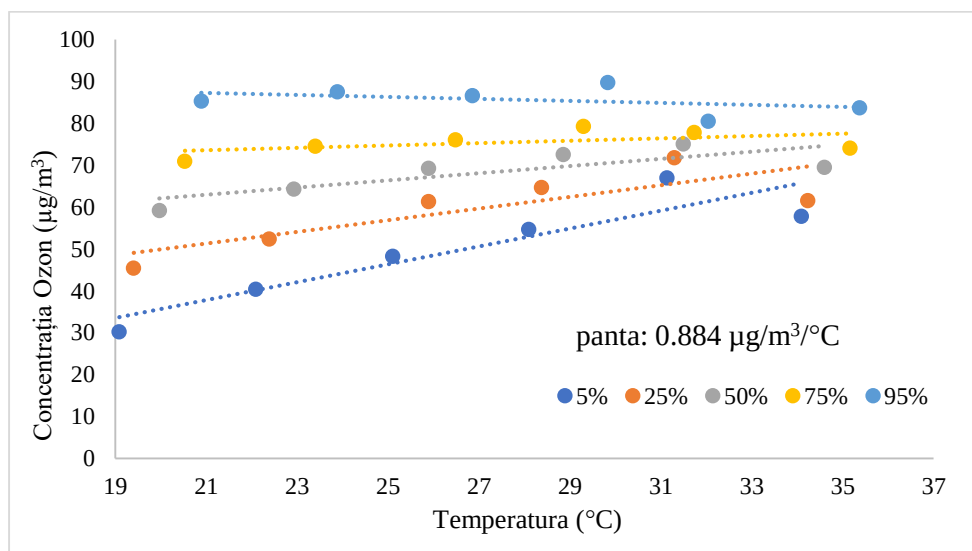


Figura 10. Valoarea medie multianuală a factorului penalty din Depresiunea Ciuc în perioada 2008-2016

Pentru a evalua factorul penalty, am folosit intervalul de temperatură de 19-37°C, care a fost împărțit în grupuri mai mici, cu interval de 3°C diferență între ele. Media pantelor (5, 25, 50, 75, 95%) ne arată factorul penalty. Panta este cel mai puțin abruptă la 95% și cea mai abruptă la 5%. Valoarea medie a pantelor în perioada 2008-2016 este de 2.418 $\mu\text{g}/\text{m}^3/^\circ\text{C}$ în 2008, 2.302 $\mu\text{g}/\text{m}^3/^\circ\text{C}$ (2009), 2.244 $\mu\text{g}/\text{m}^3/^\circ\text{C}$ (2010), 1.032 $\mu\text{g}/\text{m}^3/^\circ\text{C}$ (2011), 2.017 $\mu\text{g}/\text{m}^3/^\circ\text{C}$ (2012), 0.687 $\mu\text{g}/\text{m}^3/^\circ\text{C}$ (2013), 1.337 $\mu\text{g}/\text{m}^3/^\circ\text{C}$ în 2015, respectiv 0.661 $\mu\text{g}/\text{m}^3/^\circ\text{C}$ în 2016. În anul 2014 nu există date. Figura 10 prezintă valoarea medie multianuală a factorului penalty pentru perioada 2008-2016, când valoarea acestuia este de 0.884 $\mu\text{g}/\text{m}^3/^\circ\text{C}$.

Analizând figura 10, factorul penalty ne arată, că la creșterea cu 1°C a temperaturii, concentrația O_3 va crește cu 0.884 $\mu\text{g}/\text{m}^3/^\circ\text{C}$. Această creștere este aplicabilă doar pentru primul grad de temperatură. Efectul creșterii temperaturii peste această limită produce o creștere exponențială a concentrației ozonului troposferic. Această observație vine în susținerea reducerii cantităților de emisii provenite din diferite surse locale, regionale respectiv valorilor concentrațiilor de fond regional total.

Variațiile interanuale ale concentrațiilor de ozon, pot fi atribuite schimbărilor condițiilor meteorologice care controlează acumularea ozonului, mai exact fotodisocierea dioxidului de azot (Clapp and Jenkin, 2001; Nishanth et al., 2011). Interconversia O_3 , NO și NO_2 asupra condițiilor atmosferice (Han et al., 2011), este în general dominat de următoarele reacții (Leighton, 1961):



Ozonul generat astfel, poate fi disociat prin reacția cu NO:



În procesul de transformare al dioxidului de azot, proporția participanților în reacție se schimbă. O metodă de a arăta prezența diferiților componenți în reacție este fracția molară (Szép et al., 2016b):

$$n_i/n_{tot} \quad (3)$$

unde, n_i este numărul de moli al compusului i , iar n_{tot} este numărul total de moli ai tuturor compuşilor prezenți în reacție. Deși, în astfel de cazuri un parametru mai potrivit pentru a defini compusul dominant este raportul de amestecare (r_i):

$$r_i = \frac{n_i}{n_{tot} - n_i} \quad (4)$$

Reacțiile R1-R3 reprezintă un sistem închis, care împarte NO_x în componentele acestuia, cum ar fi NO, NO_2 și al nivelului oxidativ al atmosferei (OX), care este reprezentat de suma

concentrațiilor de O_3 și NO_2 (Clapp and Jenkin, 2001). Datele zilnice pentru perioada 2008-2016 reprezentate în Figura 11 indică faptul că la un nivel mai scăzut, NO este componenta majoră a NO_x , în timp ce NO_2 domină la raporturi de amestecare mai mari. Figura 12 prezintă aceleași date ale concentrațiilor de O_3 și NO_2 pe o scară liniară semilogaritmică.

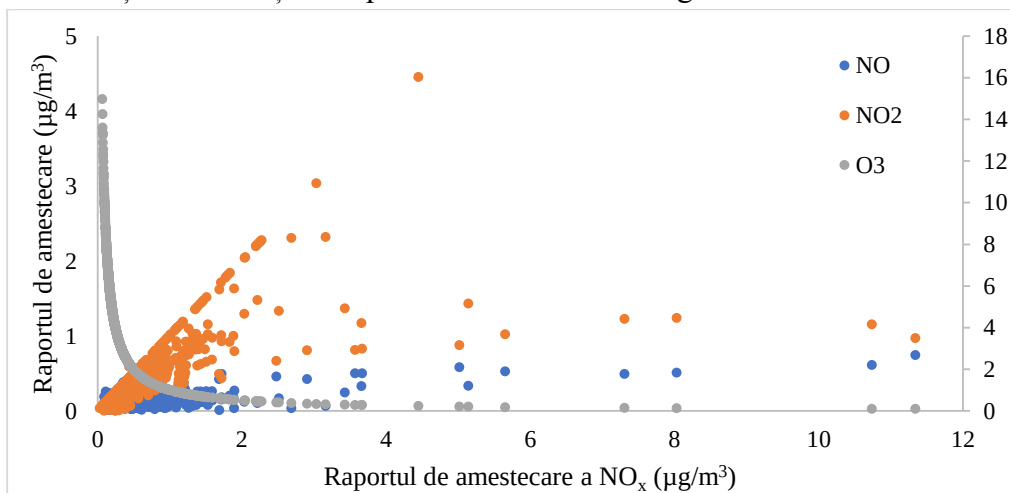


Figura 11. Raportul de amestecare a fracțiilor molare a O_3 , NO și NO_2 în legătură cu nivelul concentrațiilor de NO_x în perioada 2008-2016

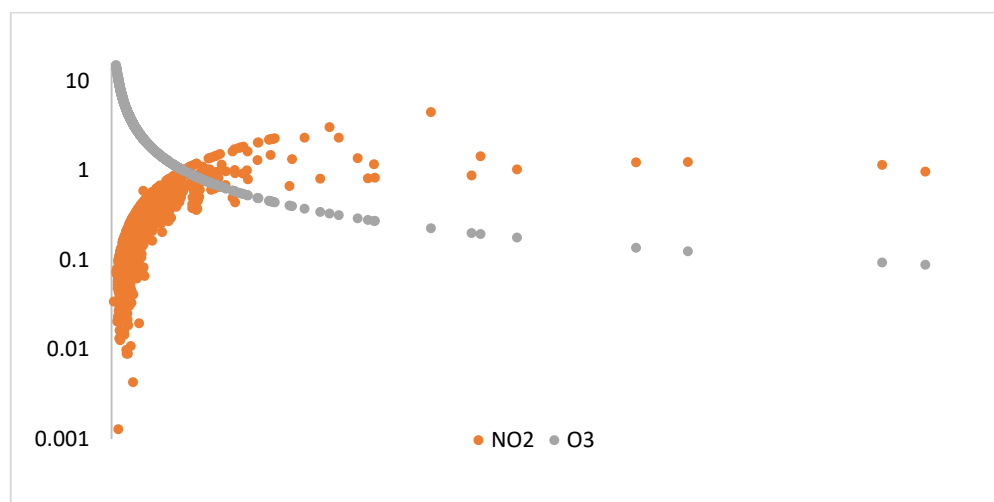


Figura 12. Diagrama semilogaritmică a variației raportului de amestecare medii a fracțiilor molare de O_3 și NO_2 în privința nivelului de NO_x în perioada 2008-2016

Aceste relații arată interconversia clară dintre O_3 și NO_2 ca o funcție a NO_x , indicând faptul că nivelele de NO_2 continuă să crească cu concentrațiile de NO_x , când O_3 este eliminat complet din reacție. De asemenea, concentrațiile medii a NO_2 și O_3 și relația lor poate defini modul în care concentrația OX variază cu concentrația NO_x (Jenkin, 2004). OX are două contribuții identificabile, care sunt dependente de concentrația regională și locală a NO_x (Clapp and Jenkin, 2001).

Figura 13 ne indică faptul că valoarea totală multianuală a mediei zilnice a nivelului oxidativ al atmosferei (OX) pentru perioada 2008-2016 crește liniar cu concentrația de NO_x . În

depresiunea Ciuc, contribuția locală a OX provine din emisiile de NO_2 , reacțiile termice a NO cu O_2 când concentrația NO_x este ridicată, și alte surse de emisie comune, cum ar fi speciile care promovează conversia din NO în NO_2 . Valoarea de fond a ozonului (dependentă de NO_x) a OX pentru perioada 2008-2016 în depresiunea Ciuc este de $42.197\mu\text{g}/\text{m}^3$, această valoare fiind mai mare decât cele determinate pentru unele părți din Europa ($33,9\mu\text{g}/\text{m}^3$ în Yorkshire, $34,2\mu\text{g}/\text{m}^3$ în Scoția Centrală; $34,7\mu\text{g}/\text{m}^3$ în Londra).

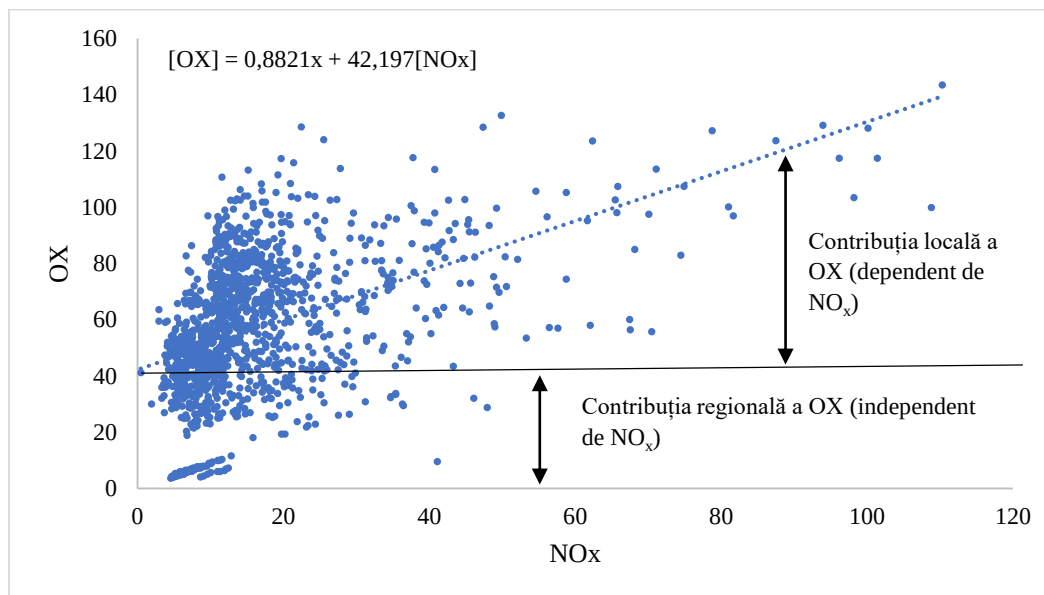


Figura 13. Variația medie zilnică multianuală a raporturilor de amestecare a OX cu nivelul NO_x în perioada 2008-2016

Valorile OX mai ridicate decât valoarea de fond reprezintă contribuția locală (dependent de NO_x), iar valorile care se situează sub limita superioară reprezintă aportul regional al nivelului oxidativ al atmosferei, independent de NO_x .

În atmosferă la o înălțime foarte înaltă ozonul creat natural apare ca un ecran de protecție împotriva razelor ultraviolete. Ozonul troposferic reacționează cu țesuturile vegetale și animale provocând efectul de seră. Formarea ozonului la nivelul solului depinde de intensitatea radiației solare, de concentrațiile absolute a NO_x și a compușilor organici volatili (COV). Ozonul troposferic, un agent de oxidare foarte reactiv, este produsul secundar al proceselor fotochimice asociate cu poluarea aerului (Llusià et al., 2002). Acest poluant secundar se formează prin reacțiile chimice care implică oxizi de azot (NO_x) și compuși organici volatili (COV) în prezența radiației solare (R1-R3) (Simpson et al., 1995). Contribuția ozonului stratosferic este din ce în ce mai semnificativ, fiind transportat în stratul de ozon troposferic, ceea ce determină o circulație mărită între troposferă și ozon stratosferic, în special în timpul primăverilor, când emanația de COVuri a vegetației este mult mai intensă, decât în celelalte perioade a anului.

Comparând valorile medii multianuale a lunilor martie și aprilie a valorii OX ($46.132\mu\text{g}/\text{m}^3$) pentru perioada 2008-2016 (Figura 14) cu media multianuală pentru aceeași

perioadă, se poate observa o creștere cu 8.53%, care se datorează emanației crescute de COVuri de la vegetația și de la pădurile de pin din zona studiată.

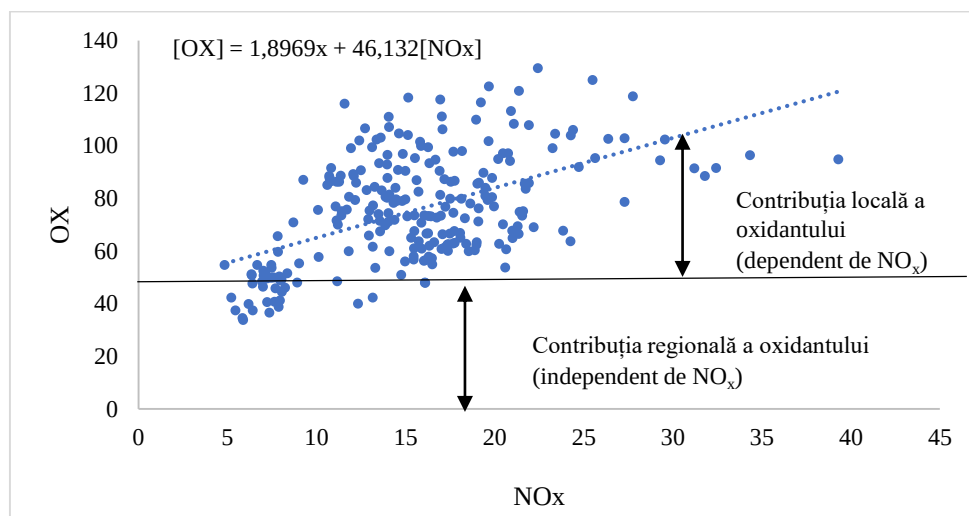


Figura 14. Variația medie zilnică multianuală a lunilor martie și aprilie a raporturilor de amestecare a OX cu nivelul NO_x în perioada 2008-2016

De asemenea, dacă comparăm media multianuală pentru lunile martie și aprilie a variației raportului de amestecare medii a fracțiilor molare de O_3 și NO_2 în privința nivelului de NO_x (Figura 15 și Figura 16) cu mediile multianuale în perioada 2008-2016 (Figura 11; Figura 12), putem observa valori mai ridicate în cazul lunilor martie și aprilie, care se datorează contribuției ozonului stratosferic și emisiilor de COV, care sunt mai intense în luna martie și aprilie.

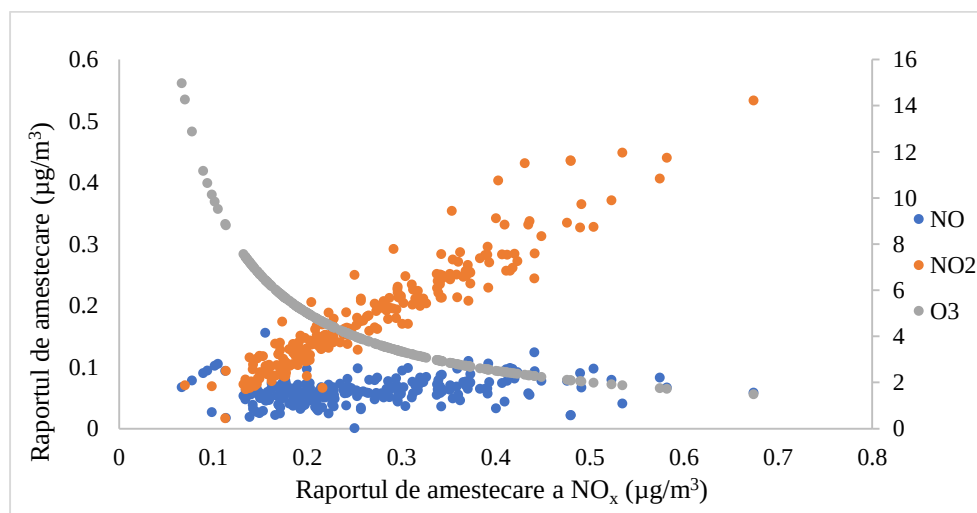


Figura 15. Raportul de amestecare a fracțiilor molare a O_3 , NO și NO_2 în legătură cu nivelul concentrațiilor de NO_x (medie multianuală a lunilor martie și aprilie) în perioada 2008-2016

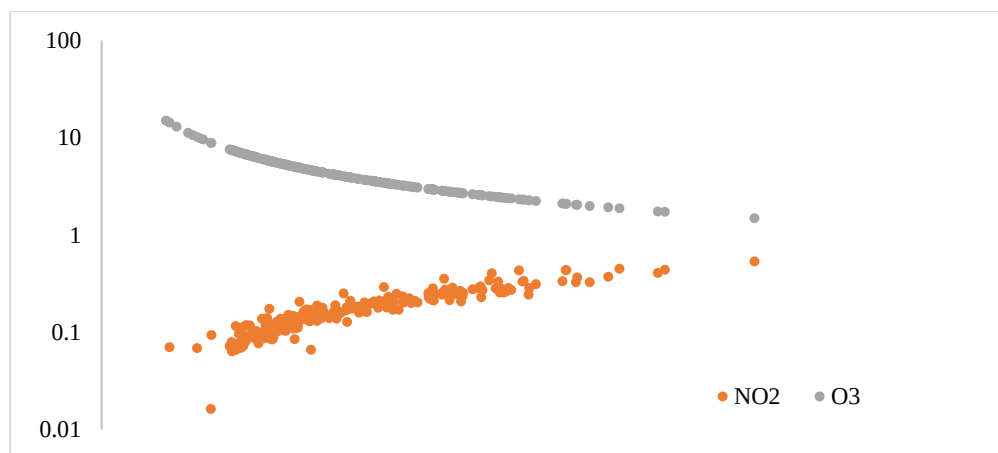


Figura 16. Diagrama semilogaritmică a variației raportului de amestecare medii a fracțiilor molare de O_3 și NO_2 în privința nivelului de NO_x (medie multianuală a lunilor martie și aprilie) în perioada 2008-2016

Ciclul săptămânal al ozonului creează oportunitatea de a studia răspunsul ozonului la schimbările de emisii a precursorilor (Pun et al., 2003). Densitatea populației, modelele de trafic, tipul de industrie și alți factori meteorologici și geografici într-o anumită zonă sunt de asemenea implicați în determinarea amplitudinii efectului weekend într-o anumită zonă (Huryn and Gough, 2014).

Pentru calculul efectului weekend s-au avut în vedere concentrațiile orare ale ozonului măsurate la stația de monitorizare de tip fond regional HR01, fiind comparate cele măsurate în timpul săptămânii și cele măsurate în zilele de weekend. Concentrațiile orare zilnice a ozonului în depresiunea Ciuc în weekend-uri au fost mai mari decât cele măsurate în timpul săptămânii. Pentru perioada 2008-2016 media multianuală a concentrațiilor de ozon măsurate în zilele de weekend fiind cu 3.55% mai mari decât cele din timpul săptămânii. În weekend-uri, traficul este mai redus, iar emisiile provenite din industrie sunt mai scăzute, astfel scade și concentrația prafurilor în suspensie. Acest lucru rezultă în conversia mai efectivă a precursorilor în ozon, deoarece o cantitate mai mică de radiație solară este absorbită de prafurile în suspensie (Marr and Harley, 2002). Această variație între concentrațiile de ozon din timpul săptămânii și în zilele de weekend, se datorează în principal caracteristicilor specifice locale a zonei studiate; a variației emisiilor directe a NO_2 , cauzate de variația traficului rutier și de compoziția parcului auto utilizat; surselor locale de hidrocarburi biogenici care pot amplifica conversia fotochimică a NO și NO_2 în prezența COVurilor și a precursorilor de radicali liberi acumulați peste noapte.

Analizând profilele zilnice a concentrațiilor NO și O_3 atât în cazul zilelor din timpul săptămânii (Figura 17) cât și în timpul zilelor de weekend (Figura 18), se poate observa că valoarea maximă a NO este atins la ora 10 dimineața, iar O_3 atinge concentrația maximă la ora 16.

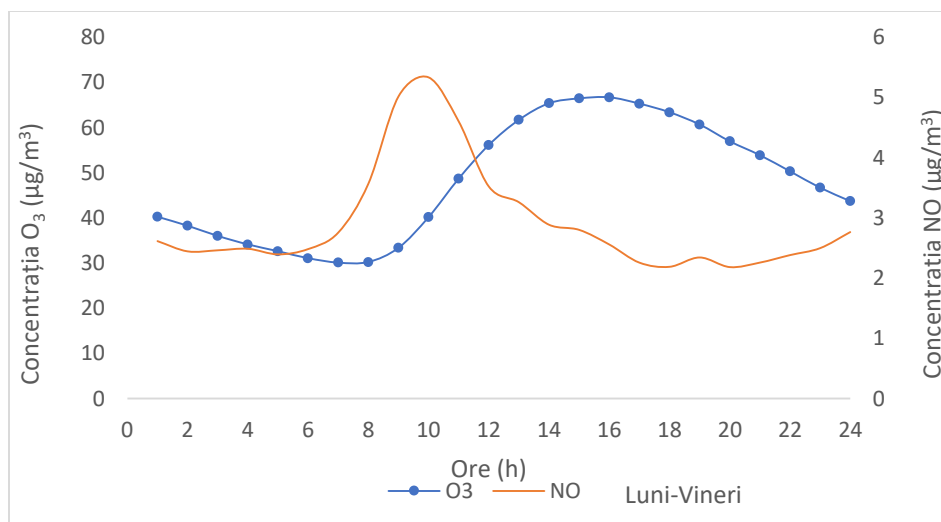


Figura 17. Variația mediei zilnice a concentrațiilor de O_3 și NO în timpul zilelor săptămânii în perioada 2008-2016

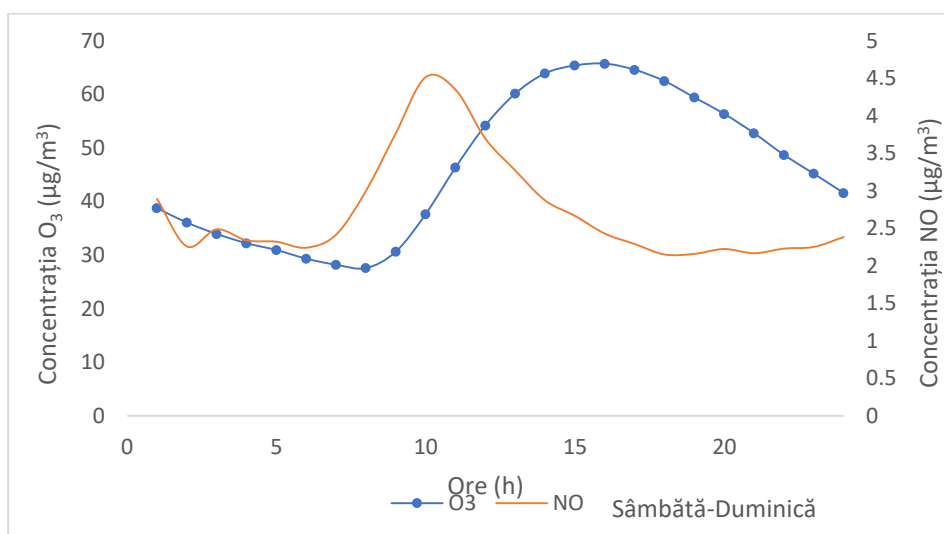


Figura 18. Variația mediei zilnice a concentrațiilor de O_3 și NO în timpul zilelor de weekend în perioada 2008-2016

Raportul de acumulare al concentrației de O_3 poate fi calculat analizând datele de concentrație orare prin formula următoare (Fujita et al., 2003; Kavouras et al., 2013; Wang et al., 2015):

$$\text{Raportul de acumulare al } O_3 = \frac{[O_3]_{t_{O_3}} - [O_3]_{t_c}}{t_{O_3} - t_c} \quad (5)$$

unde $[O_3]_{t_{O_3}}$ și $[O_3]_{t_c}$ reprezintă concentrațiile de O_3 în perioadele t_c și t_{O_3} ale zilei. Rezultatele arată că raportul de acumulare al O_3 este de $2.19 \mu\text{g}/(\text{m}^3\text{h})$ în zilele de weekend, respectiv

2.11 $\mu\text{g}/(\text{m}^3\text{h})$ în timpul zilelor săptămânii. Se poate observa, că raportul de acumulare al ozonului este mai mare în weekend decât în timpul săptămânii.

Depunerea uscată și umedă al ozonului poate fi calculată analizând datele orare ale concentrațiilor de ozon. Analizând aceste date, se poate observa că cele mai mari valori ale fluxului de ozon sunt înregistrate în perioada mai-octombrie, atunci când vegetația este cea mai activă. Pentru a descrie procesul de depunere al ozonului, fluxul de depunere F_t și viteza de depunere v_d au fost luate în calcul, folosind următoarele formule (Cieslik and Labatut, 1997; Lagzi et al., 2004; Meszaros et al., 2009; USEPA, 2004):

$$F_t = v_d \cdot c_r \quad (6)$$

unde F_t reprezintă fluxul concentrației de ozon, măsurat în cm/s ; v_d viteza de depunere (m/s); și c_r concentrația de O_3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

$$v_d = \frac{1}{R_a + R_b + R_c} \quad (7)$$

unde R_a reprezintă rezistența aerodinamică de depunere (s/m); R_b difuzia rezistenței de depunere (s/m); și R_c suprafața totală de depunere.

Între raportul de depunere și fluxul de depunere este o relație liniară (Altimir et al., 2006; Kurpius et al., 2002). Fluxul de depunere al ozonului controlează absorbția ozonului prin stomate în plante (Wieser et al., 2000). În condiții de temperaturi ridicate asociate cu un deficit de presiunea vaporilor, stomatele plantelor se închid, astfel raportul de depunere al ozonului va fi scăzut și invers (Kurpius et al., 2002; Mikkelsen et al., 2000). Fluxul concentrațiilor de ozon și rata depunerii de ozon în perioada 2006-2016 sunt prezentate în Figura 19.

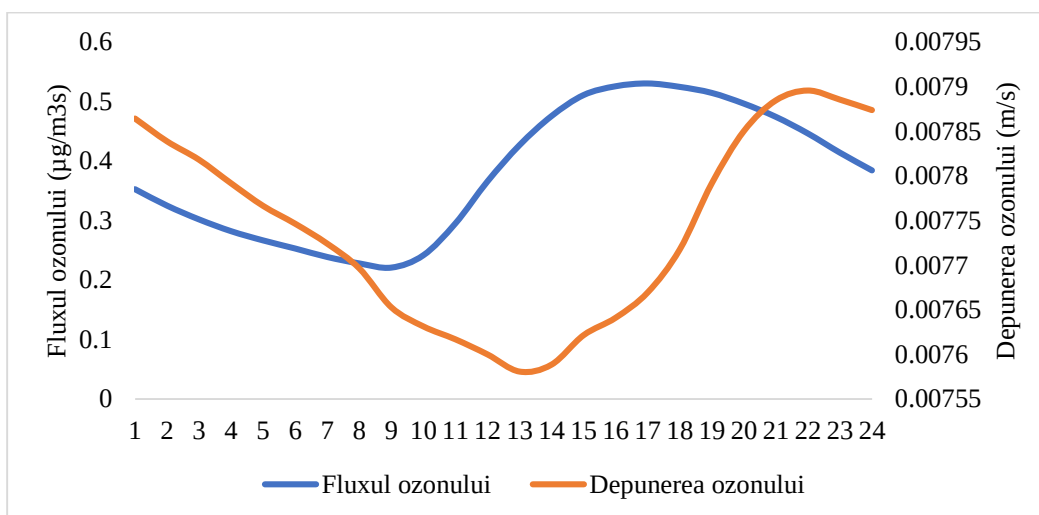


Figura 19. Media multianuală orară a fluxului și a depunerii de O_3 în perioada 2006-2016

Valorile scăzute a fluxului multianual zilnic se încadrează între orele 01:00 și 09:00, iar valorile maxime se încadrează între orele 10:00 – 24:00. Privind valorile concentrațiilor de

depunere, acestea cresc între orele 14:00 – 22:00, iar între orele 23:00 – 13:00, aceste valori sunt în scădere. Dacă analizăm perioadele sezoniere, se poate observa că mediile multianuale a fluxului de ozon ating valorile maxime primăvara ($r = 0.637$, $p < 0.001$), iar valorile minime se prezintă în perioada de toamnă ($r = 0.352$, $p < 0.1$). În timpul verii concentrațiile fluxului de ozon sunt în creștere, iar în perioada de iarnă, în scădere ($r = 0.997$, $p < 0.001$). Vara fluxul ozonului și rata de depunere a ozonului este complet opusă ($r = -0.981$), în timpul nopții și în primele ore ale dimineții valorile fluxului de ozon sunt mai ridicate, iar valorile medii ale depunerii sunt mai scăzute (în medie de $0.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$), în timp ce în orele de după-amiază valorile fluxului sunt în scădere și valorile medii depunerii de ozon în creștere ($0.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Valorile măsurate primăvara și toamna sunt asemănătoare, valorile depunerii culminând la ora 19. În perioada de iarnă, valorile depunerii de ozon sunt contrare cu cele din timpul verii, culminând între orele 11:00-14:00, fiind mai scăzute în celelalte perioade ale zilei.

În timpul depunerii umede, atât moleculele de gaz, cât și particulele în suspensie sunt spălate din nori și de sub nivelul norilor deodată cu precipitația. În timpul formării norilor gazele sunt absorbite și adsorbite. Ozonul în contact cu apa și cu O_2 liberi din atmosferă oxidează dioxidul de sulf și oxizii de azot (Sun et al., 2011).



Depunerea umedă a ozonului poate fi calculată folosind formula următoare (USEPA, 2004):

$$F_{tg} = 10^6 C_l \cdot M_w r \quad (8)$$

unde F_{tg} reprezintă fluxul ozonului, măsurat în $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$; M_w – masa molecule de ozon (g/mol) și r – cantitatea de precipitații (mm/h); C_l reprezintă concentrația ozonului în fază apoasă (mol/l).

Valoarea maximă zilnică în ceea ce privește fluxul ozonului în perioada 2008-2016 este de $0.17 \text{g}/\text{m}^3/\text{h}$. Valorile maxime a depunerii umede a fluxului de ozon se înregistrează în principal în perioadele de primăvară și toamnă, care sunt în legătură și cu distribuția sezonieră a precipitațiilor dar și cu perioadele frecvente de ceață. Distribuțiile multianuale a precipitațiilor arată că, în timpul verii cantitatea precipitațiilor reprezintă 38.61% din cantitatea totală multianuală, în timpul toamnei 23.55%, primăvara 20.51% și doar 17.33% în timpul iernii. Dacă

analizăm perioadele orare a depunerii umede al ozonului, valorile cele mai mari se încadrează între orele 10:00 și 21:00, după care încep iar să scadă (Figura 20).

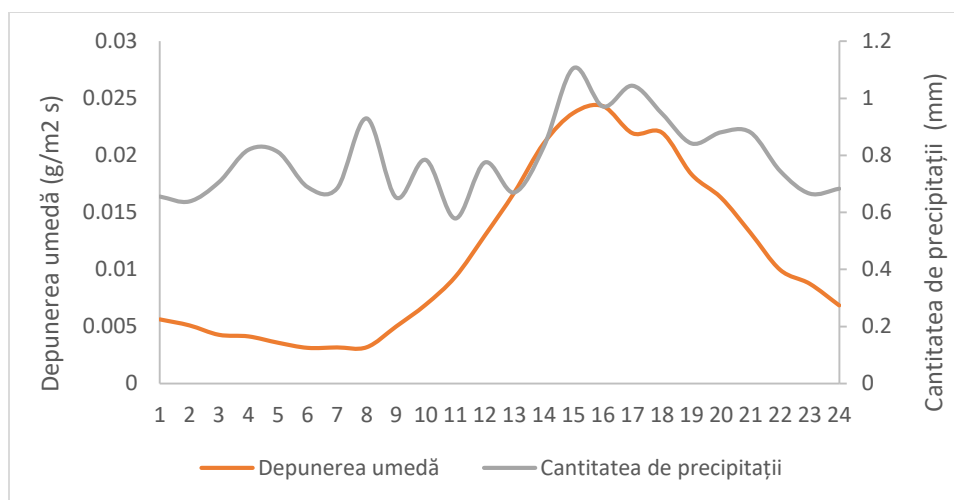


Figura 20. Medii multianuale orare a concentrației depunerii umede al O₃ și distribuția multianuală orară a cantităților de precipitații în perioada 2006-2016

3.2.5 Analiza nivelului și tendinței concentrațiilor ale benzenului în aerul înconjurător. Relația acestuia cu umiditatea relativă

Concentrațiile de benzen din aerul înconjurător se evaluează folosind *valoarea limită anuală pentru protecția sănătății umane* (5 μg/m³).

Evoluția concentrațiilor medii anuale înregistrate la stația automată în raport cu valoarea limită anuală pentru poluantul benzen este prezentată în Figura 21.

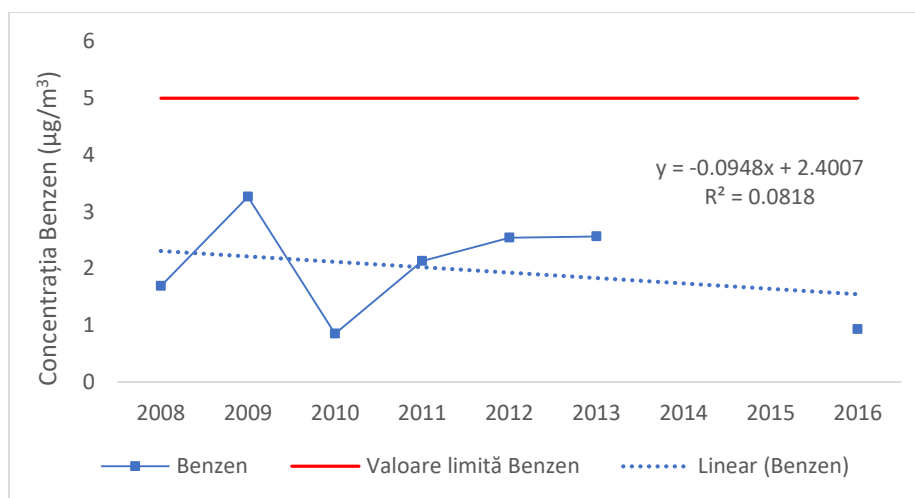


Figura 21. Valori medii anuale ale concentrațiilor de benzen în raport cu valoarea limită anuală în perioada 2008-2016

În anii 2014 și 2015, din motive tehnice datele colectate sunt insuficiente, nerealizându-se captura minimă de date validate de 75%. În perioada 2008-2016 concentrația medie multianuală a benzenului prezintă o tendință foarte variată, între $0.85\mu\text{g}/\text{m}^3$ în 2008 și $3.26\mu\text{g}/\text{m}^3$ în 2009, dar în fiecare an media încadrându-se sub valoarea limită anuală de $5\mu\text{g}/\text{m}^3$. Valoarea medie multianuală pentru perioada 2008-2016 a concentrațiilor de benzen este de $1.99\mu\text{g}/\text{m}^3$, iar valoarea concentrației de nivel de fond regional este de $0.154\mu\text{g}/\text{m}^3$.

În studiul efectuat de Jia & Xu (2014) s-au studiat efectele umidității relative asupra evoluției concentrațiilor de ozon, conform căruia rata formării de O_3 și CO , și rata scăderii concentrațiilor de NO_2 este mult mai mare când umiditatea relativă este 96%, decât atunci când este de doar 5%. Ca să demonstrăm fenomenul similar din depresiunile intramontane, au fost examinate corelațiile între diferite poluanți ai aerului în condiții de umiditate relativă (RH) diferite (RH – 40-60%; 61-80%; 81-100%) folosind concentrațiile măsurate în 2012 (Szép et al., 2017).

Umiditatea relativă ridicată are un efect pozitiv asupra fotooxidării benzenului (Figura 22). Scăderea corelației semnificative pozitive între benzen și CO de la 0.665 în caz de 81-100% RH, la 0.577 în caz de 61-80% RH, până la 0.197 (când nu mai este semnificativă) în condiții de umiditate relativă de 40-60%, confirmă teoria menționată mai sus.

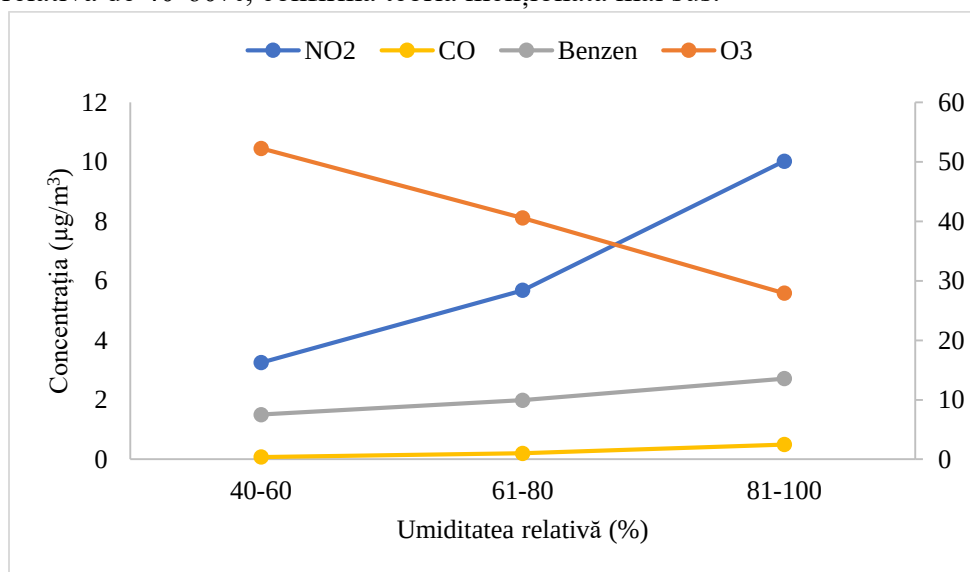


Figura 22. Modificări ale concentrațiilor medii de poluanți atmosferici (CO , NO_2 , Benzen, O_3) în cazul creșterii RH în anul 2012

3.2.6 Analiza nivelului și tendinței concentrațiilor particulelor în suspensie PM_{10} și $\text{PM}_{2.5}$. Depunerea uscată și umedă a PM_{10}

Particule în suspensie PM_{10}

Concentrațiile de particule în suspensie cu diametrul mai mic de 10 microni din aerul înconjurător se evaluează folosind *valoarea limită zilnică*, ($50\mu\text{g}/\text{m}^3$), care nu trebuie depășită mai mult de 35 ori/an și *valoarea limită anuală*, ($40\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Pentru poluantul PM₁₀ în perioada 2008-2016, media anuală nu depășește valoarea limită anuală pentru protecția sănătății umane de 40 μg/m³ conform Legii privind calitatea aerului nr. 104/15.06.2011, iar evoluția concentrațiilor medii anuale prezentate în Figura 23 pentru PM₁₀ gravimetric și automat prezintă o tendință de scădere ușoară. Media multianuală pentru perioada 2008 – 2016 în cazul PM₁₀ automat este de 19.28 μg/m³, iar în cazul PM₁₀ gravimetric este de 18.25 μg/m³, valoarea concentrației de fond regional în cazul acestui poluant fiind de 20.05 μg/m³.

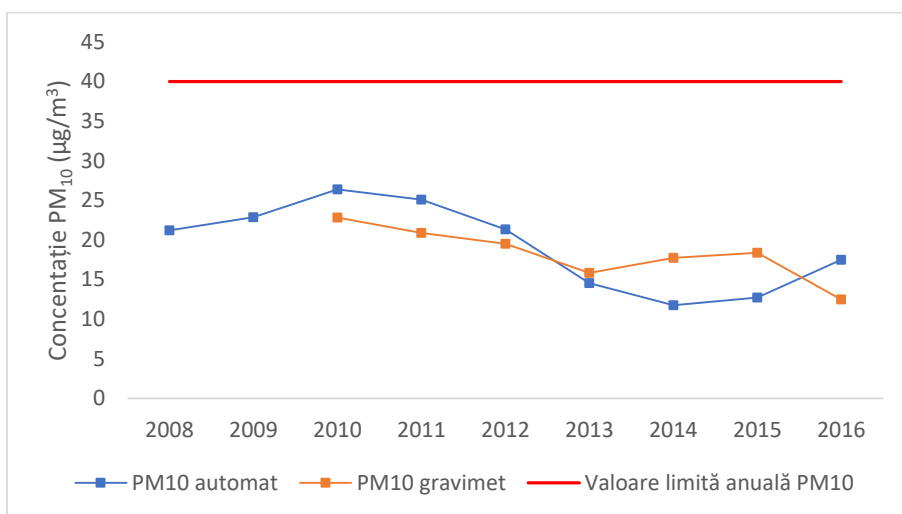


Figura 23. Valori medii anuale ale concentrațiilor de PM₁₀ gravimetric și automat în raport cu valoarea limită anuală în perioada 2008-2016

Deși media anuală nu depășește valoarea limită anuală de 40 μg/m³ conform Legii privind calitatea aerului nr. 104/15.06.2011, valoarea medie zilnică de 50 μg/m³ pentru protecția sănătății umane în perioada 2008-2016 a fost depășită de 131 ori în cazul PM₁₀ gravimetric (Tabel 1), însă cu numărul depășirilor anuale mai mic de 35. În afara de poluantul PM₁₀, nu au existat depășiri cu frecvența permisă a valorii medii zilnice în cazul altor poluanți.

Tabel 1. Numărul depășirilor a valorii medii zilnice în cazul PM₁₀ automat și gravimetric în perioada 2008-2016

AN	Nr. depășiri PM ₁₀ automat	Nr. depășiri PM ₁₀ gravimetric
2008	14	Nu există date
2009	27	Nu există date
2010	33	28
2011	17	17
2012	26	26
2013	12	22
2014	6	21
2015	7	16
2016	16	1

În figura 24 și 25 se poate observa o tendință de scădere în perioada 2008-2016 a numărului de depășiri a valorilor medii zilnice în cazul PM₁₀, determinată automat și gravimetric.

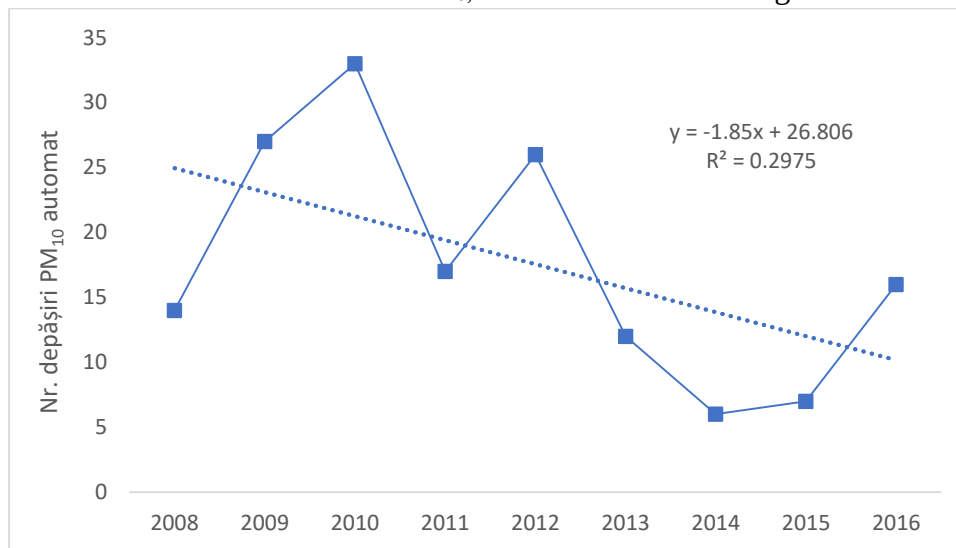


Figura 24. Tendința de scădere a numărului de depășiri în perioada 2008-2016 în cazul PM₁₀ automat

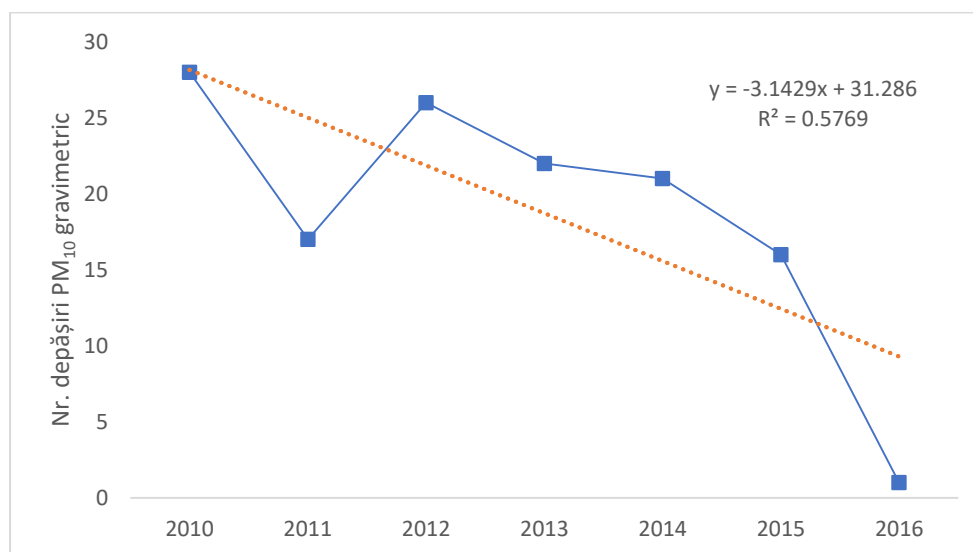


Figura 25. Tendința de scădere a numărului de depășiri în perioada 2010-2016 în cazul PM₁₀ gravimetric

Particule în suspensie PM_{2,5}

Pentru poluantul PM_{2,5}, valoarea țintă conform Legii privind calitatea aerului înconjurător nr. 104/2011, pentru perioada de mediere de un an este de 25μg/m³ până la 1 ianuarie 2015 și de 20 μg/m³ până la 1 ianuarie 2020.

Obiectivul de calitate a datelor pentru evaluarea calității aerului înconjurător în ceea ce privește captura minimă de date pe perioada de mediere de 1 an pentru PM_{2,5}, conform anexei 4 la Legea 104/2011, este 90%, cerință ce nu a fost îndeplinită pentru anul 2016, captura de date fiind de

doar 70,77 %.⁶, prin urmare media calculată pentru perioada aprilie-decembrie 2016 este $11.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$, cea ce reprezintă o valoare orientativă.

Monitorizarea concentrațiilor de pulberi în suspensie $\text{PM}_{2.5}$ în județul Harghita se realizează de la iunie 2012. În perioada 2012 – 2016 obiectivul de calitate a datelor pentru acest poluant (captura de date 90%) a fost îndeplinită în anii 2013 (prin captura de date 91,51%) și 2014 (prin captura de date 90,13%), obținând valorile medii anuale: $26,82 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (anul 2013 cu valoarea limită de $28,75 \mu\text{g}/\text{m}^3$), respectiv $18,29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (anul 2014 cu valoarea limită $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$), atingând astfel valoarea de țintă prevăzută pentru 1 ianuarie 2015.⁷

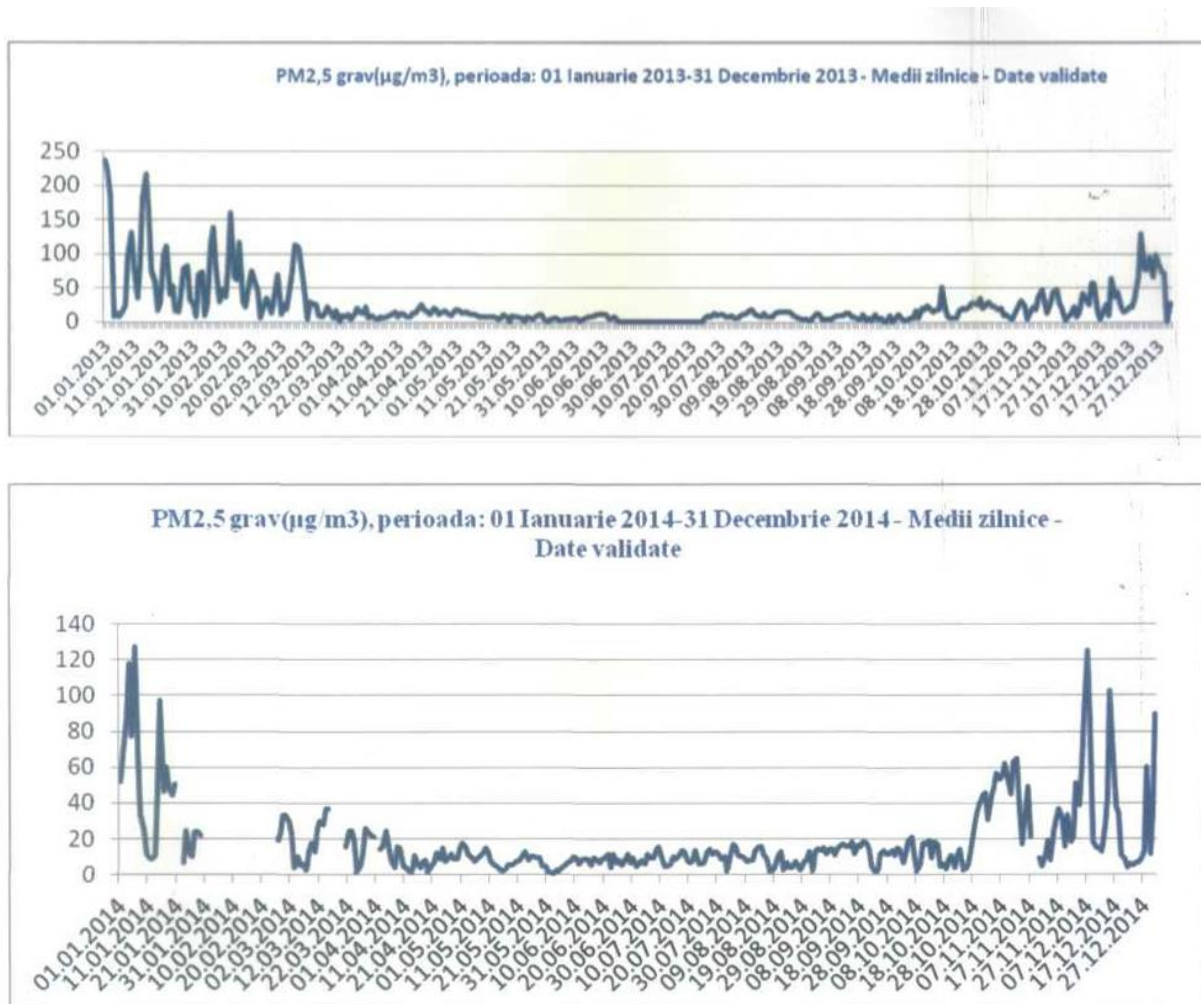


Figura 26. Valori medii zilnice pentru $\text{PM}_{2.5}$ în perioada 2013-2014

Dacă analizăm variațiile concentrațiilor medii zilnice monitorizate ale $\text{PM}_{2.5}$, prezentată în Figura 26 putem constata că valorile ridicate sunt înregistrate în perioada de iarnă (noiembrie-februarie). Valoarea concentrației de fond regional pentru particule în suspensie $\text{PM}_{2.5}$ este de $16,27 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

⁶ sursa: Raport preliminar privind calitatea aerului înconjurător pentru anul 2016 în județul Harghita

⁷ sursa: Raporturi preliminare privind calitatea aerului înconjurător pentru anul 2013, 2014, 2015 în județul Harghita

Aşa cum reiese din datele prezentate anterior, pentru anul 2016 nu sunt depăşiri ale valorilor limită orare, zilnice şi anuale pentru protecţia sănătăţii umane pentru poluanţii monitorizaţi la staţia automată de tip fond regional HR01.

Poluanţii emişi în atmosferă se pot transforma după o anumită perioadă de timp, şi pot fi îndepărtate din atmosferă în forma depunerii uscate şi umede. Particulele în suspensie sunt componentele complexe a mediilor urbane şi non-urbane, cu o varietate largă de proprietăţi chimice şi fizice, interacţionând cu dinamismul şi complexitatea naturii (Kukkonen et al., 2005; Pateraki et al., 2008; Perrino et al., 2008; Vecchi et al., 2007; Viana et al., 2003; Wang et al., 2009; WHO, 2014). Particulele în suspensie reprezintă un amestec complex de particule foarte mici şi picături de lichid. Din punctul de vedere al compoziţiei chimice, pulberile în suspensie sunt compuse dintr-o varietate de substanţe printre care sulfaţi, nitraţi, amoniac, clorură de sodiu, carbon, funingine rezultată din arderile motoarelor diesel şi praf mineral. Pulberile în suspensie sunt clasificate în funcţie de dimensiunea particulelor care le compun: mari sau "grosiere" – au un diametru mai mic de 10 µm (PM₁₀); fine - au diametrul mai mic de 2,5 µm (PM_{2.5}); extrafine – sunt particulele mai mici de 0,1 µm (PM_{0.1}). Diametrul aerodinamic (da) se defineşte ca fiind diametrul unei particule de formă sferică cu densitatea de 1 g/cm³ cu aceleaşi proprietăţi de inerţie şi depunere în mediu gazos ca particula de interes. Compoziţia chimică a particulelor prezente în aerul atmosferic depinde de sursele de emisie iar această compoziţie nu este uniformă, particula conţinând mai multe specii chimice. Unele tipuri de particule materiale constau în particule emise în mod direct în atmosferă în timp ce alte tipuri de particule se formează prin procese de conversie gaz-particulă. Sursele naturale a particulelor în suspensie sunt erupţiile vulcanice, eroziunea rocilor, furtuni de nisip şi dispersia polenului. Sursele antropice includ activitatea industrială, emisiile de la sursele de încălzire, centralele termoelectrice. Traficul rutier de asemenea contribuie la poluarea cu pulberi produsă de pneurile maşinilor, dar şi prin arderile incomplete.

Depunerea uscată şi umedă a PM₁₀ a fost analizată în perioada 2008-2016. Fluxul de depunere a concentraţiilor particulelor în suspensie poate fi calculat prin multiplicarea vitezei vântului (v_d) şi concentraţia poluantului (c_r) (Zufall et al., 1998):

$$F_t = v_d \cdot c_r \quad (9)$$

Viteza de depunere (v_d) este puternic influenţată de viteza de stabilizare gravitaţională (v_g) a particulei:

$$v_d = \frac{1}{R_a + R_b + R_a R_b v_g} + v_g \quad (10)$$

unde R_a – rezistenţa aerodinamică (s/m); R_b – rezistenţa substratului vâscos (s/m); v_g – viteza de sedimentare gravitaţională (s/m).

$$v_g = C_c \frac{(\rho_p - \rho_a) d_p^2 g}{18\mu} \quad (11)$$

unde ρ_p – densitatea particulelor (kg/m^3); ρ_a – densitatea aerului (kg/m^3); d_p – diametrul particulelor (m); g – accelerația gravitațională (m/s^2); μ – vâscozitățile dinamice (Pas); C_c – factorul de corecție al lui Cunningham.

Efectul biologic al depunerii uscate se prezintă prin astuparea stomatelor plantelor, prin care procesul de fotosinteză este stopat, iar pe termen lung va scăde productivitatea vegetației (Fisher et al., 2002). În același timp, prin procesul de depunere și în prezența vegetației, poluanții din atmosferă sunt eliminați, rezultând o atmosferă mai curată cu cca. 5 – 50%.

Valorile medii zilnice multianuale în funcție de anotimp a fluxului de depunere a PM_{10} au fost analizate, rezultatele fiind prezentate în Figura 27. Se poate observa că în timpul primăverii valorile fluxului de depunere a concentrațiilor particulelor în suspensie PM_{10} sunt în creștere, după care, odată cu creșterea temperaturii aceste valori încep să scadă. Ceea ce privește valorile orare a vitezei de depunere a PM_{10} minimul se atinge în orele dimineții și în amiaza zilei, datorită orelor de vârf a traficului rutier. După masa viteza de depunere a concentrațiilor particulelor în suspensie PM_{10} începe să crească, în primele ore ale serii ajungând la valorile maxime (Figura 28).

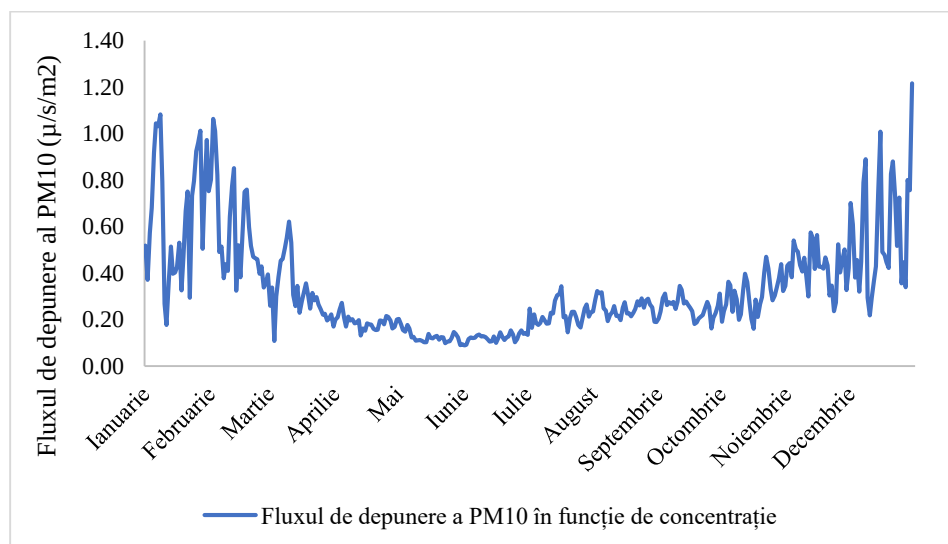


Figura 27. Medii multianuale zilnice a fluxului de depunere în funcție de concentrație a PM_{10} în perioada 2006-2016

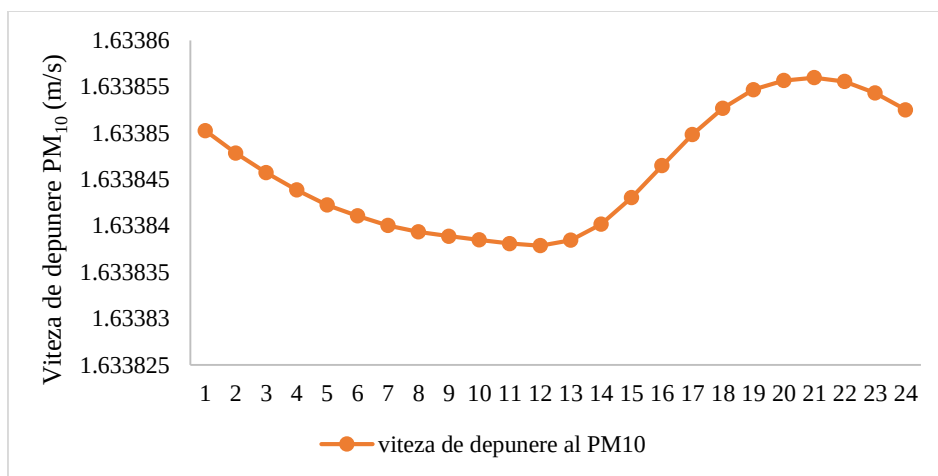


Figura 28. Valoriile medii orare multianuale a vitezei de depunere a concentrațiilor PM_{10} în perioada 2006-2016

Ceea ce privește valorile medii orare multianuale a fluxului de depunere în funcție de concentrație a PM_{10} în perioada 2006-2016 (Figura 29), se poate observa că valorile minime în timpul zilei se înregistrează seara și în timpul nopții, valoarea minimă atingându-se în jurul orei 23:00. Valorile maxime se înregistrează după-masa, în jurul orelor 15:00 – 17:00.

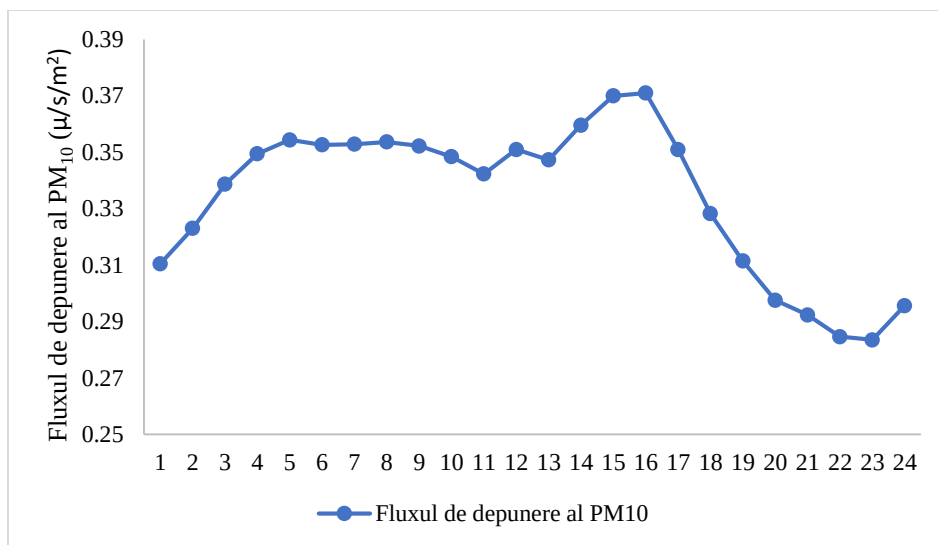


Figura 29. Valoriile medii orare multianuale a fluxului de depunere în funcție de concentrație a PM_{10} în perioada 2006-2016

Prin depunere umedă, poluanții sunt eliminați din atmosferă cu ajutorul precipitațiilor. În timpul formării precipitațiilor un strat subțire de apă se va forma pe suprafața particulelor în suspensie aflate în atmosferă. Gradul și viteza de dizolvare a particulelor în precipitații depinde de dimensiunea acestora. Cu cât dimensiunea particulelor este mai mică, cu atât mai probabil va apărea mișcarea Browniană a acestora, prin care va crește gradul de coagulare a particulelor, astfel reducându-se concentrația lor din atmosferă.

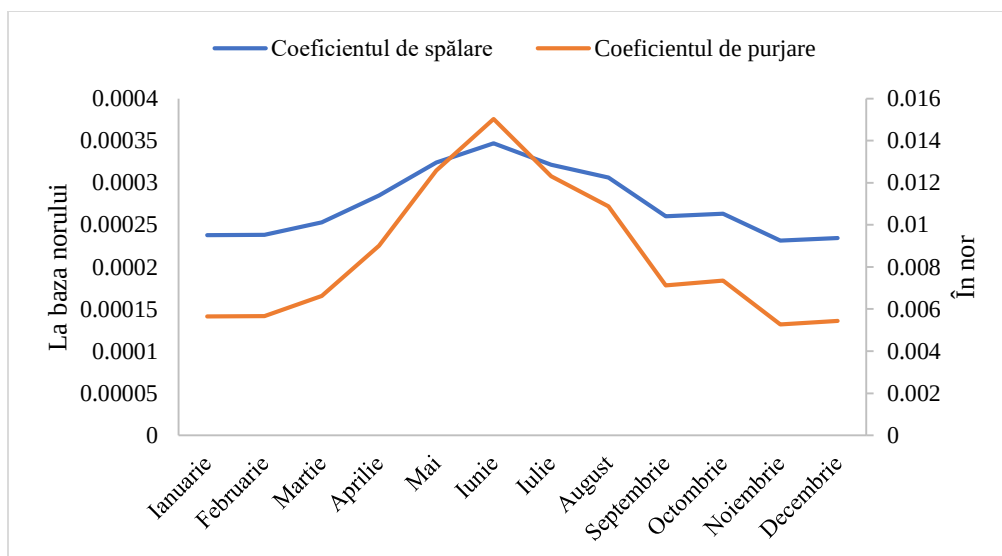


Figura 30. Procesul de spălare/purjare a PM₁₀ din nori și de la baza norilor

Eliminarea poluanților prin procesul de depunere umedă se poate întâmpla pe două căi, una este purjarea poluanților din nori, cealaltă purjarea lor de sub nivelul norilor (Figura 30).

Un parametru important al depunerii umede este coeficientul de purjare/spălare, care poate fi exprimat cu ajutorul formulei următoare:

$$\Lambda = Ar^B \quad (12)$$

unde r reprezintă cantitatea de precipitații (mm); A și B sunt constante, iar valoare lor empirică este dată în tabelul de mai jos (Tabel 2):

Tabel 2. Valorile empirice a constantelor A și B

	Ploaie				Zăpadă			
	Convectiv		Dinamic		Convectiv		Dinamic	
	A	B	A	B	A	B	A	B
La baza norilor	$8.4 \cdot 10^{-5}$	0.79	$8.4 \cdot 10^{-5}$	0.79	$8 \cdot 10^{-5}$	0.305	$8 \cdot 10^{-5}$	0.305
În nori	$3.36 \cdot 10^{-4}$	0.79	$3.36 \cdot 10^{-4}$	0.79	$3.36 \cdot 10^{-4}$	0.79	$3.36 \cdot 10^{-4}$	0.79

În depresiunea Ciucului, acest fenomen se produce îndeosebi în perioada de vară, datorită circulației cu caracter convectiv, când se dezvoltă ploi locale foarte abundente.

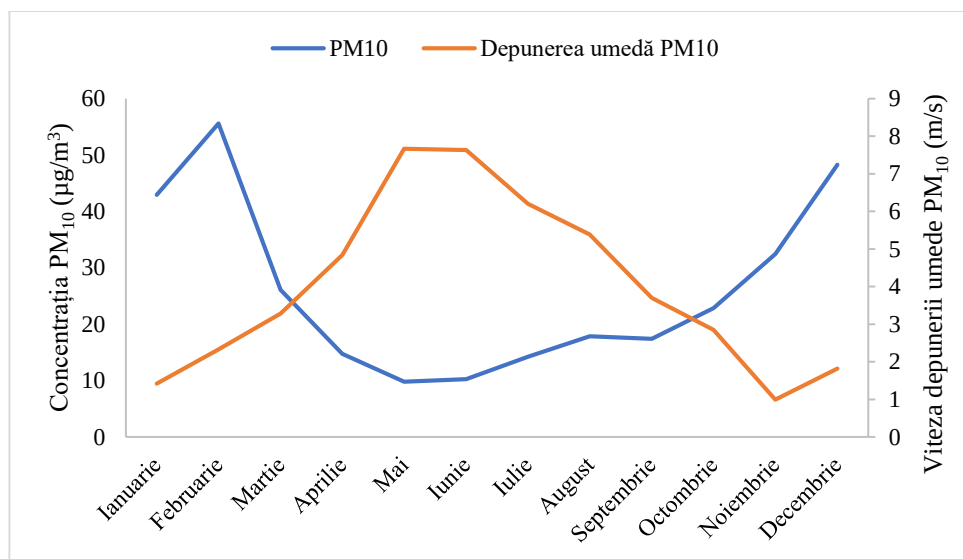


Figura 31. Viteza de depunerii umede a PM₁₀ și variația concentrației PM₁₀ în funcție de acestea (valori medii multianuale între 2006-2016)

Viteza depunerii umede a particulelor în suspensie poate fi determinată folosind formula următoare:

$$v_w = \Lambda \cdot H \quad (13)$$

unde H reprezintă înălțimea a bazei norului.

Viteza depunerii umede în medie este cea mai ridicată în lunile mai (7.67 m/s), iar în lunile noiembrie este cea mai scăzută (0.99 m/s) (Figura 31). Viteza depunerii umede variază cu concentrația PM₁₀, susținând eliminarea prin spălare a particulelor în suspensie din atmosferă.

3.2.11. Influența poluanților atmosferici asupra chimismului precipitațiilor⁸

Bazinele intramontane din Carpații Orientali s-au confruntat în ultimul timp cu fenomene de secetă puternică, cauzate de lucrările hidrotehnice și de drenare a cursurilor râurilor din zonă, care au avut loc în deceniile anterioare, și de extinderea tot mai mare a sistemelor anticiclonale. Aceste episoade de secetă duc la aprinderea zăcămintelor naturale de turbă, fie prin autocombustie, fie prin arderea miriștilor. Utilizarea intensivă a îngrășămintelor de tip NPK, a creșterii animalelor, arderea biomasei și a incendiilor de turbă menționate mai sus și a arderilor de miriști sunt principalele cauze ale concentrațiilor ridicate de NH₃ și NH₄⁺, acumularea lor fiind favorizată de condițiile locale geomorfologice și climatice specifice, care conduc la apariția precipitațiilor alcaline și procesului de eutrofizare.

⁸ sursa: drd. Keresztesi Ágnes: Effects of the Eastern Carpathians on atmospheric circulation and long-term precipitation chemistry at four monitoring stations (Eastern Carpathians, Romania)- comunicare științifică în curs de publicare ,2018

În perioada 2006-2016 un total de 362 probe de precipitații au fost colectate și analizate din punct de vedere al componenței chimice la sediul APM din Miercurea Ciuc, 144 probe la Odorheiu Secuiesc și Joseni, iar la Toplița 118. Pentru a efectua o caracterizare a chimismului precipitațiilor din județul Harghita, concentrațiile ionilor majori au fost convertite din mg/l în $\mu\text{eg/l}$, care este măsura internațională utilizată în chimia precipitațiilor. Concentrațiile HCO_3^- și H^+ au fost calculate folosind următoarele formule (GRANAT, 1972):

$$[\text{HCO}_3^-] = 10^{-11.24+pH} \text{ (eq/l)} \quad (14)$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-pH} \text{ (eq/l)} \quad (15)$$

Tabel 3. Analiza statistică a ionilor majori din probele de precipitații în perioada 2006-2016

Componenți	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻	H ⁺
Miercurea Ciuc												
VMP*	6.49	22.51	18.98	78.52	15.53	54.52	38.37	4.76	26.46	158.04	32.54	0.88
Valoare medie	6.57	31.28	25.43	101.17	18.23	64.70	49.69	5.79	33.19	153.12	37.68	0.69
Deviația st.	0.50	40.04	32.95	115.35	20.73	72.18	48.72	13.21	28.22	215.70	44.96	2.39
Minim	4.47	0.82	0.17	4.19	0.41	0.83	0.73	0.07	0.44	1.86	0.17	0.01
Maxim	7.85	239.62	240.56	1330.90	201.44	501.34	383.94	144.55	177.78	1823.33	407.38	33.88
Odorheiu Secuiesc												
VMP*	6.44	26.39	27.68	203.11	19.21	159.42	45.21	7.75	39.10	200.61	54.22	7.38
Valoare medie	6.55	32.14	30.94	232.72	22.78	193.60	52.65	9.24	47.52	213.53	59.09	5.67
Deviația st.	0.9	32.25	34.57	149.83	21.58	199.07	37.18	12.90	34.98	243.70	71.93	24.87
Minim	3.62	0.70	0.20	17.96	1.89	9.16	9.42	0.15	1.74	5.53	0.02	0.01
Maxim	7.99	149.24	194.72	910.23	130.51	1160.70	209.32	78.25	183.05	1299.87	562.34	239.88
Joseni												
VMP*	6.72	38.22	29.51	68.03	21.73	76.01	43.93	4.44	24.70	224.17	51.78	0.38
Valoare medie	6.75	48.40	34.68	95.13	28.51	99.47	58.53	5.98	30.77	235.43	56.20	0.36
Deviația st.	0.50	45.30	32.66	90.62	27.43	103.52	43.56	17.69	22.10	234.70	59.55	0.56
Minim	5.45	1.91	0.95	19.96	3.62	7.50	6.21	0.35	2.33	16.85	1.62	0.01
Maxim	7.83	243.39	168.58	623.78	144.58	484.48	216.88	181.80	164.50	1223.30	389.05	3.55
Toplița												
VMP*	6.88	34.77	36.45	116.13	24.45	95.03	54.75	12.49	26.20	407.40	71.42	0.27
Valoare medie	6.87	43.29	41.92	128.71	25.87	109.54	66.35	16.49	32.48	349.79	72.18	0.30
Deviația st.	0.49	38.33	68.14	116.35	25.29	88.63	40.12	34.08	23.06	411.56	87.29	0.64
Minim	5.24	4.30	4.43	25.95	2.30	11.66	5.67	0.39	3.52	11.64	1.01	0.01
Maxim	8.00	195.64	640.27	782.92	199.14	453.87	240.43	337.35	152.79	1851.87	575.44	5.70

VMP* - volum mediu ponderat

Analiza statistică a concentrațiilor anionilor și cationilor majori a fost evaluată (Tabel 3), observându-se că dintre ionii majori analizați cea mai mare concentrație a volumului mediu ponderat a avut-o ionul de amoniu (NH_4^+) la Miercurea Ciuc (158.04 $\mu\text{eq/l}$; concentrațiile clasându-se în intervalul 1.86-1823.33), Joseni (224.17 $\mu\text{eq/l}$; în intervalul 16.85-1223.30) și Toplița (407.40 $\mu\text{eq/l}$; în intervalul de 11.64-1851.87), iar la Odorheiu Secuiesc ionul de calciu a fost cel mai dominant, având volumul mediu ponderat de 203.11 $\mu\text{eq/l}$, clasându-se în intervalul 17.96 and 910.23, și fiind urmat de NH_4^+ (200.61 $\mu\text{eq/l}$; interval de 5.53-1299.87).

Ordinea descrescătoare a concentrațiilor volumelor medii ponderate al ionilor majori în probele de precipitații în perioada 2006-2016 la Miercurea Ciuc a fost: $\text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{NO}_2^- > \text{H}^+$, arătând că ionii cei mai dominanți au fost NH_4^+ și Ca^{2+} , reprezentând 54% din totalul concentrațiilor cationilor în cazul NH_4^+ , respectiv 27% din totalul de concentrații a cationilor în cazul Ca^{2+} . Anionii predominanți au fost SO_4^{2-} și Cl^- , care au reprezentat 35%, respectiv 25% din totalul concentrațiilor anionilor. De asemenea, concentrația HCO_3^- a fost mai ridicată, reprezentând 21% dintre anioni.

În cazul probelor analizate la Odorheiu Secuiesc, concentrațiile mediilor ponderate au urmat următoarea ordine: $\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{NO}_2^- > \text{H}^+$. Ionul cel mai dominant a fost Ca^{2+} , reprezentând 26% din totalul concentrațiilor de ioni și 42% printre cationi, fiind urmat de NH_4^+ , care a prezentat valori similare (25% din concentrația totală a ionilor și 41% din concentrația totală a cationilor). Concentrația cea mai mare la anioni a avut-o SO_4^{2-} , având concentrația volumului mediu ponderat de 159.42 $\mu\text{eq/L}$, reprezentând 52% dintre anioni.

Ordinea descrescătoare a concentrațiilor ionilor majori în Joseni a fost de $\text{NH}_4^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{NO}_2^- > \text{H}^+$, NH_4^+ și SO_4^{2-} reprezentând 37%, respectiv 13% din totalul concentrațiilor ionilor. Printre concentrațiile cationilor și anionilor, aceleași specii au reprezentat 56%, respectiv 37%.

În cazul concentrațiilor măsurate la Toplița, ordinea descrescătoare a urmat: $\text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{NO}_2^- > \text{H}^+$, cel mai dominant ion fiind NH_4^+ , care a reprezentat 46% din totalul ionilor analizați, și 66% din totalul cationilor. SO_4^{2-} a fost anionul predominant, urmat de HCO_3^- , reprezentând 37%, respectiv 28% printre totalul concentrațiilor anionilor.

La Miercurea Ciuc, Joseni și Toplița contribuția cea mai mare a avut-o ionul de amoniu, care poate fi explicat prin concentrațiile ridicate de amoniac atmosferic (Xu et al., 2015). Amoniacul este în principal emis de la îngrășămintele chimice și naturale de origine animală, activitățile industriale și procesele de epurarea a apelor uzate (Dentener and Crutzen, 1994). Cationul predominant (Ca^{2+}) la Odorheiu Secuiesc provine în principal de la disoluția rocilor calcaroase și dolomitice, și este urmat imediat de ionii de amoniu. Acești cationi alcalini au influențat aciditatea precipitațiilor, acest lucru fiind susținut și de valorile medii multianuale de pH, care au reprezentat valori mai ridicate de 6.0 (6.57 – Miercurea Ciuc; 6.55 – Odorheiu Secuiesc; 6.77 – Joseni; 6.87 – Toplița).

Numeroase studii au arătat că pH – ul precipitațiilor într-un mediu nepoluat ar trebui să se încadreze între 5 și 5.6, datorită dizolvării din atmosferă a concentrațiilor de CO_2 , NO_x și SO_2 produse în mod natural, în picăturile de ploaie (Al-Momani et al., 1995; Charlson and Rodhe, 1982; Xu et al., 2015). Valorile mai mici de 5.6 indică prezența speciilor acide, provenite din

surse antropice, pe când valorile mai mari de 5.6 indică majoritatea speciilor alcaline. Având în vedere acest criteriu, mediile multianuale și volumele medii ponderate au fost calculate pentru toate probele de precipitații colectate în perioada 2006-2016.

La Miercurea Ciuc, valorile pH-lui s-au încadrat în intervalul 4.47-7.85, după cum se poate observa în Tabelul 7. Probele de precipitații au fost împărțite în trei grupe, arătând că doar 3.31% dintre probe au fost acide (având valori pH sub 5.6), 78.73% dintre probe încadrându-se în intervalul 5.60 – 7.00, iar probele cu valori pH peste 7.00 au reprezentat 17.96%.

Valorile pH în Odorheiu Secuiesc au variat între 4.47 și 7.85 în perioada 2006-2016, iar valoarea medie multianuală a fost de 6.55. Dacă analizăm rezultatele intervalelor de pH, 12% dintre probe s-au încadrat între 4.47 și 5.60, 46.55% în intervalul de 5.60-7.00, iar 41% între valorile 7.00 și 7.85.

La Joseni, valoarea minimă de pH a precipitațiilor a fost de 5.45, iar valoarea maximă fiind de 7.83, arătând că în această zonă valoarea de pH a precipitațiilor este cea mai ridicată. 0.80% din probele de precipitații s-au încadrat în intervalul 5.45-5.60, majoritatea probelor variind între 5.60 și 7.00, reprezentând 59%. În intervalul 7.00-7.83 s-au încadrat 41% dintre probele de precipitații.

Valoarea medie multianuală a pH-lui precipitațiilor și volumul mediu ponderat multianual în perioada 2006-2016 la Toplița a fost de 6.87, respectiv 6.88, arătând că precipitațiile și în această zonă sunt alcaline, având o valoare minimă de 5.24 și o valoare maximă de 8.00. Doar 1.70% dintre probe s-a încadrat în intervalul sub 5.60, în timp ce majoritatea au reprezentat 51.61%, încadrându-se în intervalul 5.60 – 7.00. 49% dintre probe au reprezentat valori de pH care au variat între 7.00 și 8.00.

Procesul de neutralizare al acidității în cazul precipitațiilor este în mare parte determinat de către raportul dintre anioni (NO_3^- și SO_4^{2-}) și cationi (NH_4^+ , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ și Mg^{2+}). Factorii de neutralizare (NF) pentru cationii majori au fost calculați pentru a evalua capacitatea de neutralizare a precipitațiilor (Chang et al., 2017; Zhang et al., 2007). Pentru a calcula factorii de neutralizare am folosit următoarea ecuație (Kulshrestha et al., 1995):

$$NF_{xi} = \frac{[X_i]}{[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]} \quad (16)$$

unde $[X_i]$ este concentrația componentului alcalin (Ca^{2+} , NH_4^+ , Na^+ , Mg^{2+}) exprimat în $\mu\text{eq/l}$. Rezultatele pentru cele patru zone sunt trecute în Tabelul 4. Valorile mai mari decât 1, sunt indicatorii ca în zona respective capacitatea de neutralizare este mai mare (Chang et al., 2017).

Un alt indicator foarte util pentru a estima natura chimismului precipitațiilor este raportul între potențialul acid (AP) și potențialul de neutralizare (NP) (Roy et al., 2016). AP este reprezentat de suma ionilor de sulf proveniți din surse non-marine (nss-SO_4^{2-}) și a ionilor de azotat (NO_3^-) ($\text{nssSO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$), în timp ce NP este valoarea sumei concentrațiilor ionilor de amoniu (NH_4^+) și a ionilor de nss-Ca^{2+} ($\text{nssCa}^{2+} + \text{NH}_4^+$). Aciditatea precipitațiilor este influențată de concentrațiile H_2SO_4 , HNO_3 și alți acizi organici (Kaya and Tuncel, 1997). Potrivit lui Wu et al., (2016), AP poate fi folosit ca un indicator pentru identificarea surselor de poluare datorate activităților antropice, în timp ce NP poate fi folosit ca un indice pentru a demonstra efectul maselor de aer de origine continentală asupra precipitațiilor din zona studiată.

După cum se poate observa din Tabelul 4, la Miercurea Ciuc, Joseni și Toplița agentul neutralizant predominant în apa de ploaie este cationul NH_4^+ , în timp ce la Odorheiu Secuiesc cea mai mare valoare de neutralizare poate fi atribuită ionului de Ca^{2+} , urmat imediat de către NH_4^+ . Valorile medii a factorilor de neutralizare pentru NH_4^+ în perioada 2006-2016 în Miercurea Ciuc este de 2.42, în Joseni 2.30, iar în Toplița 3.11. Aceste rezultate ne arată că, în cazul acestor localități agentul principal de neutralizare a fost ionul de amoniu, reprezentând 48% în Miercurea Ciuc, 42% în Joseni, respectiv 59% în Toplița din totalul factorilor de neutralizare.

Tabel 4. Factorii de neutralizare și raportul potențialului de acid/de neutralizare în perioada 2006-2016

	NF_{NH_4}	NF_{Ca}	NF_{Na}	NF_{K}	NF_{Mg}	AP/NP
Miercurea Ciuc						
Valoare medie	2.42	1.47	0.54	0.33	0.25	0.34
Deviație st.	2.40	1.34	1.03	0.48	0.25	0.36
Interval	0.03-14.83	0.06-12.47	0.02-8.65	0.02-5.20	0.02-2.64	-0.01-4.73
Odorheiu Secuiesc						
Valoare medie	1.24	1.26	0.18	0.15	0.12	0.54
Deviație st.	1.46	0.84	0.22	0.19	0.09	0.35
Interval	0.04-7.83	0.25-5.60	0.01-1.22	0.004-0.95	0.02-0.46	0.08-1.82
Joseni						
Valoare medie	2.30	1.21	0.73	0.40	0.35	0.37
Deviație st.	2.14	1.49	1.05	0.42	0.57	0.27
Interval	0.06-12.23	0.16-12.15	0.04-6.68	0.02-2.20	0.03-5.34	0.02-1.64
Toplița						
Valoare medie	3.11	1.13	0.47	0.32	0.22	0.43
Deviație st.	3.46	0.84	0.79	0.31	0.16	0.38
Interval	0.07-19.54	0.18-4.78	0.04-6.75	0.05-2.13	0.03-0.98	0.01-1.98

Factorul de neutralizare al ionului de calciu a reprezentat 29% la Miercurea Ciuc, 24% la Joseni și 22% la Toplița. În cazul factorilor de neutralizare la Odorheiu Secuiesc, NF_{Ca} a avut valoarea de 1.26, iar NF_{NH_4} 1.24, aceste valori reprezentând 43% pentru Ca^{2+} și 42% pentru NH_4^+ din totalul procesului de neutralizare. Ceilalți cationi, cum ar fi Na^+ , K^+ și Mg^{2+} nu au un rol foarte important în procesul de neutralizare a acidității precipitațiilor în zonele studiate. Analizând raportul AP/NP în toate cele 4 zone, observăm valori mai mici decât 1, ceea ce înseamnă că toți componenții acizi au fost neutralizați. Valorile mai mari al potențialului de neutralizare față de potențialul acid, indică faptul că speciile acide provenite din emisiile combustibililor fosili și industrie sunt neutralizați de către speciile de amoniac, amoniu și CaCO_3 , care provin din procese naturale și antropice, cum ar fi utilizarea îngrășămintelor, arderea biomasei și dizolvarea rocilor calcaroase. Contribuția prafurilor în suspensie $\text{PM}_{2.5}$ și PM_{10} sunt de asemenea cunoscuți ca și agenți de reducere a acidității în apa de ploaie (Huo et al., 2012).

Aciditatea fracțională (FA) este folosită pentru a calcula capacitatea neutralizării în precipitații, folosind următoarea ecuație (Balasubramanian et al., 2001):

$$FA = \frac{[H^+]}{[SO_4^{2-}] + [NO_3^-]} \quad (17)$$

Dacă această fracție este egală cu 1, înseamnă că neutralizarea acidității generate de către cele două componente principale acide în precipitații, SO_4^{2-} și NO_3^- nu se întâmplă deloc. În cazul zonelor studiate, valorile medii multianuale ale FA sunt 0.012 ± 0.02 pentru Miercurea Ciuc, 0.097 ± 0.59 pentru Odorheiu Secuiesc, 0.007 ± 0.01 pentru Joseni, respectiv 0.005 ± 0.01 pentru Toplița. Potrivit acestor rezultate, se poate stabili că 98.74% a acidității precipitațiilor a fost neutralizată în Miercurea Ciuc, iar în Odorheiu Secuiesc, Joseni și Toplița aciditatea a fost neutralizată în procent de 51.15%, 99.24%, respectiv 99.28%. Neutralizarea mai scăzută în cazul zonei Odorheiu Secuiesc se datorează valorii FA ridicate măsurate în iunie 2008, fiind 5.30, iar valoarea pH a precipitațiilor din această perioadă a avut în medie 3.62. Dacă nu luăm în considerare această valoare, neutralizarea acidității în Odorheiu Secuiesc se realizează în 92.62% din cazuri.

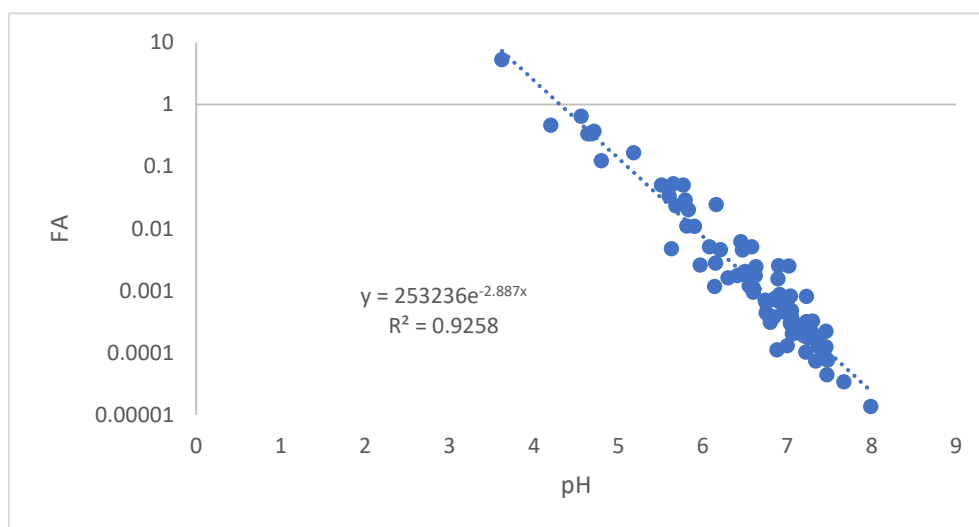


Figura 32. Relația dintre FA și pH în probele de precipitații colectate la Odorheiu Secuiesc

Pentru a analiza mai detaliat datele pentru Odorheiu Secuiesc, valorile FA comparativ cu valorile pH sunt prezentate în Figura 32. Rezultatele arată o funcție negativă exponențială, explicând valorile scăzute a pH-ului, și arătând că speciile acide principale, cum ar fi SO_4^{2-} și NO_3^- controlează aciditatea precipitațiilor (Zhang et al., 2007). De asemenea o altă explicație a pH-ului scăzut ar putea fi excesul ionilor de H^+ , rămase de la reacțiile dintre SO_4^{2-} și NH_4^+ .

Un alt indicator, indicele de disponibilitate al amoniului (AAI) a fost calculat pentru a analiza mai în detaliu relația dintre ionii de sulfat, azotat și amoniu. AAI poate fi definit ca fiind fracția ionului de amoniu, care poate neutraliza total sulfatii și azotații prezenți în apa de ploaie, și poate fi exprimat prin următoarea ecuație (Singh et al., 2016):

$$AAI = \frac{[NH_4^+]}{2[SO_4^{2-}] + [NO_3^-]} * 100 \quad (18)$$

Dacă valoarea AAI este mai mică decât 100%, înseamnă că apare deficitul de amoniu, iar ionii de sulfat și azotat nu sunt în total neutralizați de ionii de amoniu. Dacă valoarea AAI este egală sau mai mare de 100%, înseamnă că speciile acidice sunt total neutralizate, sau că ionii de SO_4^{2-} și NO_3^- sunt prezenți în precipitații ca și sulfați de amoniu, respectiv nitrați de amoniu (Singh and Gupta, 2017). În cazul probelor de precipitații colectate în perioada 2006-2016 în Miercurea Ciuc, Joseni și Toplița, valorile AAI au fost mai mari decât 100%, reprezentând 156.44% în Miercurea Ciuc, 139.11% în Joseni, respectiv 179.11% în Toplița. Aceste rezultate indică o concentrație suficientă de amoniu pentru a neutraliza complet concentrațiile de azotat și sulfat. În cazul probelor colectate în Odorheiu Secuiesc, valoarea AAI este mai mică decât 100%, arătând că doar 76.46% acidității este neutralizată de ionii de amoniu. De asemenea, este important de menționat că valoarea AAI este doar un indicator al neutralizării acidității cauzate de SO_4^{2-} și NO_3^- de ionul NH_4^+ și nu corespunde exact valorii pH a aerosolilor ambienali observați ca un întreg (Chu, 2004). Alte specii, cum ar fi Ca^{2+} , Mg^{2+} și Na^+ pot, de asemenea, contribui la neutralizarea acidității.

Pentru a defini gradul de neutralizare (DON), ca și echivalenții speciilor bazice împărțite la echivalenții speciilor acidice, și pentru a explora în ce măsură speciile de aerosoli acide, sulfatul și nitratul sunt neutralizate de particulele de amoniu, câmpurile de concentrație pentru sulfat, nitrat și amoniu au fost calculate (Adams et al., 1999). Gradul de neutralizare este similar cu raportul molar al sulfatului și al amoniului, pentru un sistem fără nitrat. O neutralizare de 100% indică faptul că toți ionii de sulfat și nitrat sunt prezenți în sistem ca sulfat de amoniu și nitrat de amoniu. O neutralizare mai scăzută indică rolul altor cationi alcalini. DON este folosit pentru a estima dacă ionii de sulfat sunt complet acidici, complet neutralizați, sau formează specii între variantele menționate:

$$DON = \frac{[\text{NH}_4^+]/_{18} - [\text{NO}_3^-]/_{62}}{[\text{SO}_4^{2-}]/_{96}} \quad (19)$$

Dacă $\text{DON}=2$ indică prezența sulfatului de amoniu; $\text{DON}=1$ indică prezența bisulfatului de amoniu; $\text{DON}=0$ indică prezența acidului sulfuric. De reținut este faptul că nu doar speciile de amoniu, sulfat și nitrat contribuie la pH -ul fazei de aerosol (Adams et al., 1999). În cazul probelor colectate la Miercurea Ciuc, acidul sulfuric este prezent în 11.89% din cazuri, bisulfatul de amoniu în 25.55%, iar majoritatea speciilor de amoniu, azotat și sulfat formează sulfat de amoniu, în 62.56% din cazuri. La Joseni, acidul sulfuric se formează în 14.43%, bisulfatul de amoniu se prezintă în 26.80% din cazuri, iar sulfatul de amoniu reprezintă 58.76% din gradul total de neutralizare. Probele de precipitații colectate în perioada 2006-2016 la Toplița în ceea ce privește gradul de neutralizare, prezintă următoarele rezultate: acidul sulfuric este prezent în 24.47% din cazuri, bisulfatul de amoniu în 17.02%, iar cel mai mare procent îi revine sulfatului de amoniu, fiind 58.51%. La Odorheiu Secuiesc gradul de neutralizare prezintă valori mult mai diferite față de cele trei localități menționate mai sus, acidul sulfuric fiind prezent în sistem în 46.43% din cazuri, pe când bisulfatul de amoniu și sulfatul de amoniu în 26.19%, respectiv în 27.38% din cazuri. Aceste rezultate coincid și cu valorile AAI calculate pentru toate cele patru zone studiate, prezența mai ridicată a acidului sulfuric și valoarea AAI mai scăzută în cazul

probelor colectate în Odorheiu Secuiesc prezintă o influență mai mare a speciilor acide provenite din surse antropice, la care contribuie în mare parte și gradul mai înalt de industrializare decât în depresiunea Ciuc și Giurgeu. De asemenea este important de menționat că speciile acide pot fi neutralizate și de către alți cationi alcalini, cum ar fi Ca^{2+} și Mg^{2+} . De asemenea, se pot observa diferențe și în cazul celor două depresiuni, Ciuc și Giurgeu. Chiar dacă comportamentul climatic al ambelor depresiuni este aproape identic, emisiile locale pot influența chimia precipitațiilor și reacțiile petrecute în atmosferă pot fi semnificativ diferite.

Contribuția relativă a speciilor acide și bazice la chimismul precipitațiilor a fost analizată prin determinarea fracțiilor speciilor analizate (Chate and Devara, 2009), cum ar fi: $\text{H}^+(\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$, $(\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-)/\text{SO}_4^{2-}$, $(\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$, $(\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+)/(\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$, $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$, $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$, $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+)/(\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$, $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ și $\text{Ca}^{2+}/\text{NO}_3^-$ (Tiwari et al., 2016) (Tabel 5).

Mediile fracției $\text{H}^+(\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ pentru toate cele patru zone a avut valoarea mult mai mică decât 1 (0.012 Miercurea Ciuc, 0.007 Joseni, 0.005 Toplița, 0.097 Odorheiu Secuiesc), indicând faptul că în medie aproape 100% a acidității anorganice a apei de precipitații a fost neutralizată. Raportul între $(\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-)$ și SO_4^{2-} a fost de 2.689 la Miercurea Ciuc, 4.012 la Joseni, 4.542 la Toplița și 6.879 la Odorheiu Secuiesc. Valoarea mai mare în cazul zonei Odorheiu Secuiesc indică faptul că acidul nitric și acidul clorhidric au o contribuție mai semnificativă în aciditatea precipitațiilor decât în celelalte zone.

Tabel 5. Frații ionice a ionilor măsurați în probele de precipitații în zonele studiate în perioada 2006-2016

Fracții ionice	Miercurea Ciuc	Joseni	Toplița	Odorheiu Secuiesc
$\text{H}^+(\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ (FA)	0.012	0.007	0.005	0.097
$\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$	2.829	4.012	4.542	6.879
$(\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-)/\text{SO}_4^{2-}$	2.698	1.878	1.524	1.291
$(\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$	0.965	1.186	1.093	1.007
$(\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+)/(\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$	3.885	3.509	4.247	2.498
$\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$	8.726	9.817	21.702	7.602
$\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$	5.021	3.713	4.369	2.195
$(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+)/(\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$	4.134	3.855	4.469	2.614
$\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	3.201	2.046	1.687	2.146
$\text{Ca}^{2+}/\text{NO}_3^-$	4.423	4.732	6.375	8.836

Mediile raportului $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+)/(\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}) > 1$ în toate cele 4 zone, sugerează că ionii Ca^{2+} , Mg^{2+} și NH_4^+ joacă rolul principal în neutralizarea acidității, cum s-a menționat și mai devreme (Chate et al., 2003; Tiwari et al., 2012). Corelația pozitivă semnificativă între acești ioni (0.674 – Miercurea Ciuc, 0.473 – Joseni, 0.414 – Toplița, 0.662 – Odorheiu Secuiesc) demonstrează capacitatea puternică de neutralizare. Valorile medii a fracției $(\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+)/(\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ s-au integrat între 2.498 la Odorheiu Secuiesc și 4.247 la Toplița, arătând că neutralizarea acidității de către ionii de calciu și amoniu este mai intensă în zona intracarpatiană decât în zona extracarpatiană. Raporturile $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$, $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ și $\text{Ca}^{2+}/\text{NO}_3^-$ au avut și ele valori mai mari decât 1, ceea ce indică un exces asupra valorii de

neutralizare. Influența mai mare a ionilor de azotat și sulfat în Odorheiu Secuiesc se poate datora numărului mai mare a activităților industriale, decât în celelalte zone studiate, dar și locației mult mai expuse a municipiului Odorheiu Secuiesc în fața maselor de aer încărcate cu diferite poluanți transportați de departe.

Conform lui Jawad Al Obaidy și Joshi (2006) dacă presupunem că aciditatea precipitațiilor se datorează în principal ionilor SO_4^{2-} și NO_3^- , iar agenții principali de neutralizare sunt Ca^{2+} și Mg^{2+} , raportul $(\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ poate fi considerat ca și un indicator al acidității. Dacă acest raport are valoarea mai mică decât 1, înseamnă că natura precipitațiilor este bazică, iar dacă valoarea acestei fracții este mai mare decât 1, indică prezența anionilor liberi în apa de ploaie (Jawad Al Obaidy and Joshi, 2006). Valoarea acestui raport este de 3.885 la Miercurea Ciuc, 3.509 la Joseni, 4.247 la Toplița și 2.498 la Odorheiu Secuiesc. Raportul $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ este de asemenea un bun indicator al relațiilor diferiților ioni în atmosferă. Dacă acest raport are valoarea între 1 și 2, înseamnă că NH_4HSO_4 și $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ va fi format, iar valoarea raportului mai mică decât 1 poate fi explicat prin prezența sulfatului sub forme de CaSO_4 și $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ în sistem (Duan et al., 2003). În studiul lui Duan et al., (2003) s-a observat că, o valoare mai aproape de 2 a raportului $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ indică formarea doar a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, și că în sistem există suficient NH_3 pentru a neutraliza tot H_2SO_4 . Dacă raportul are valoarea mai aproape de 1, înseamnă că se formează atât NH_4HSO_4 cât și $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Însă această teorie nu este pe deplin adevărată. Dacă analizăm valorile medii a raporturilor, în toate cele 4 zone doar $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ar trebui să se formeze. De exemplu în Odorheiu Secuiesc valoarea raportului este de 2.498, dar rezultatele calculelor gradului de neutralizare arată că la Odorheiu Secuiesc, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ este prezent în 27.38%, $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ în 26.19%, iar H_2SO_4 în 46.43%. Prezența mai mare a acidului sulfuric și al bisulfatului de amoniu în Odorheiu Secuiesc se datorează și altor specii acide cum ar fi H_3O^+ , care formează acid sulfamic, care în fază apoasă rezultă în formarea bisulfatului de amoniu:



În cazul celorlalte trei localități valorile mult mai mari decât 2 a raportului sunt de asemenea confirmate de către rezultatele calculelor DON.

Depunerea azotului în forma NH_3 , NH_4^+ , HNO_3 , NO_3^- , NO_2^- și alți compuși derivați din emisiile oxizilor de azot ($\text{NO}=\text{NO}_x+\text{NO}_2$) (Hov and Hjøllø, 1994) pot afecta diversitatea vegetației, conducând la acumularea azotului în biomasă și contribuind la eutrofizarea apelor de suprafață (Calvo et al., 2012; Hov and Hjøllø, 1994). Oxidarea a N_2 atmosferic în NO și pe urmă în NO_2 se petrece în condiții de temperaturi ridicate (Geddes et al., 2009), fiind generate cu ocazia arderilor de miriște și a incendiilor de turbă, jucând un rol important în formarea ozonului de la baza solului. Sursele principale de emisii a oxizilor de azot (NO_x) sunt antropice, incluzând transportul, arderea de biomasă și centralele electrice. NO_x sunt emise în atmosferă în forma NO , care în același timp este convertit în NO_2 și alte specii azotice, conducând la formarea fotooxidanților, cum ar fi ozonul în prezența OH (Sharma et al., 2010). Ciclul atmosferic al NO_x din timpul zilei și din timpul nopții rezultă în formarea HNO_3 , prin următoarele reacții (Berhanu et al., 2012):





Agenții de oxidare, cum ar fi ozonul și radicalii liberi reactivi (OH și HO₂) joacă un rol important în oxidarea atmosferică a NO₂ și SO₂ în acizi (Hassan et al., 2013). În timpul zilei, NO₂ este oxidat de O₃, formând NO₃, care datorită fotolizei rapide are o concentrație nesemnificativă (Berhanu et al., 2012):



În atmosferă, dioxidul de azot poate fi convertit foarte ușor în acid azotic (R15-R17) (Cariolle et al., 2008). Mecanismul principal de îndepărtare a NO_x este reacția cu OH, datorită căruia durata de viață în troposferă a NO_x este de 1-2 zile (Berhanu et al., 2012; Roberts, 1990).



și/sau



În timpul nopții, NO₃ poate intra în reacție cu compuși organici, cum ar fi COVurile, pentru a forma HNO₃, care poate fi îndepărtat din atmosferă prin depunere uscată și umedă (Berhanu et al., 2012). NO₃ poate de asemenea intra în reacție cu NO₂:



HNO₃ gazos este solubil în apă, așadar constituie una dintre cele mai importante surse a NO₃⁻ în apa de ploaie (Kumar, 1986).

Amoniacul și amoniul (NH_x) sunt importante specii reactive de azot în atmosferă, reprezentând o preocupare ecologică datorită naturii lor neutralizante și a consecințelor ecologice ale depunerii lor asupra ecosistemelor sensibile (Singh and Kulshrestha, 2012). Amoniacul este predominant emis în atmosferă din activități agricole, utilizarea îngrășămintelor, creșterea animalelor și descompunerea gunoiului de grajd. Evoluția efectivelor de animale în zonele studiate între anii 2000 și 2016 arată o creștere semnificativă, ceea ce contribuie la concentrațiile deja crescute de amoniu. Baza stocurilor de bovine arată o creștere de aproximativ 40.68%, iar stocurile de ovine sunt cu aproximativ 103.66% mai mari, contribuind, de asemenea, la creșterea emisiilor de amoniac în anii precedenți anului 2016. Efectivul de bovine a înregistrat o scădere drastică până în anul 2000, ajungând la un efectiv de 63.375, față de 122.332 capete din 1990, după care datorită politicii agrare favorabile a crescut ajungând la 89.155 capete din anul 2016. Sursele majore de NH₃ și NH₄⁺ includ, de asemenea, descompunerea gunoiului de grajd, arderea

biomasei ca combustibil pentru uz casnic, incendii de turbă și arderi de miriște. În zonele studiate, în fiecare primăvară și toamnă, subprodusele agricole sunt aprinse, ceea ce adesea aprinde și turba uscată. Ureea (produsul final azotos major al metabolismului mamiferelor) este, de asemenea, o sursă de specii azotate anorganice gazoase (amoniu, oxid de azot). Hidroliza ureei este un precursor important al amoniacului atmosferic (Cornell et al., 1998):



Când acidul sulfamic este în fază apoasă, poate forma ușor bisulfat de amoniu și amoniac gazos (R9). Calculele DON au arătat prezența bisulfatului de amoniu în toate cele patru zone studiate, reprezentând 25.55% la Miercurea Ciuc, 26.80% la Joseni, 17.02% la Toplița, respectiv 26.19% la Odorheiu Secuiesc. Amoniacul emis în atmosferă intră rapid în reacție cu H_2O , H_2SO_4 și HNO_3 , pentru a forma hidroxid de amoniu, nitrat de amoniu și amoniu pur:



Prin reacții de neutralizare, HNO_3 poate fi transformat în aerosol (Seinfeld and Pandis, 1998). Când concentrațiile de amoniac sunt în exces în sistemul de reacție, ele intră în reacție cu HNO_3 , dar în cazul în care NH_3 este prezent în concentrații mai joase, reacția cu H_2SO_4 va apărea mai întâi (Seinfeld and Pandis, 1998). Reacția amoniacului cu acidul sulfuric este ireversibilă, în timp ce reacția cu HNO_3 este reversibilă și are ca rezultat aerosoli neutri de sare de amoniu, care pot disocia cu ușurință în funcție de temperatură și umiditate (Hassan et al., 2013). NH_4NO_3 instabil există în echilibrul fazei reversibile cu precursori gazoși, influențați puternic de temperatura ambiantă, umiditatea relativă și compoziția chimică a aerosolilor și gazelor (Hassan et al., 2013; Matsumoto and Tanaka, 1996):



Hidroxidul de amoniu în prezența acidului sulfuric este rapid convertit în sulfat de amoniu, care este prezent în 62.56% la Miercurea Ciuc, 58.76% la Joseni, 58.51% la Toplița, iar la Odorheiu Secuiesc reprezintă 27.38% din gradul de neutralizare:



Proporția speciilor de SO_4^{2-} menționate mai sus în atmosferă depinde de condițiile meteorologice și concentrațiile locale de NH_3 (Hassan et al., 2013; Huntzicker et al., 1980). Dacă NH_3 este prezent în concentrații insuficiente, SO_4^{2-} va forma specii mai acide (NH_4HSO_4 , H_2SO_4) (Millstein et al., 2008). Durata de viață scurtă a NH_3 (1 - 3 zile) și rata de depunere relativ ridicată indică faptul că o fracție substanțială de NH_3 este posibil să fie depozitată în apropierea sursei (Sharma et al., 2010). NH_4^+ are o durată mai mare de viață (~15 zile) și tinde să se depoziteze la o distanță mai mare de la sursă (Aneja et al., 2000; Sharma et al., 2010). Amoniul este rezultatul condensării aerosolilor care conțin NH_4^+ și a încorporării amoniacului gazos în picături de ploaie (Calvo et al., 2012). NH_3 se asociază cu sulfatul mult mai ușor decât cu HNO_3 , prin urmare neutralizarea sulfatului are loc înainte de formarea NH_4NO_3 (Hov and Hjøllo, 1994). Disocierea azotatului de amoniu cu amoniacul și acidul azotic poate să apară

atunci când produsul presiunilor parțiale scade sub o valoare de echilibru, în condiții specifice de temperatură și umiditate relativă (Hov and Hjøllø, 1994). Amoniacul gazos poate forma aerosoli acizi în prezența H_2SO_4 rezultând bisulfat de amoniu (NH_4HSO_4) și sulfat de amoniu ($(NH_4)_2SO_4$) (Hov and Hjøllø, 1994), care este un proces ireversibil datorită presiunii mici a vaporilor de amoniac asupra acidului sulfuric (Tang, 1980).

Deoarece compoziția depunerii umede reflectă compoziția atmosferei, probele de precipitații colectate în perioada 2006-2016 în cele patru zone studiate au fost utilizate pentru a evalua contribuția relativă a poluanților transportați de departe și emiși din surse locale, cum ar fi incendiile de turbă, arderile de biomasă și de miriște, etc. Depunerea anuală umedă (WD) poate fi calculată prin multiplicarea volumului mediu ponderat a concentrațiilor de ioni cu media anuală a cantității precipitațiilor, conform ecuației următoare (Tiwari et al., 2016):

$$WD(kgha^{-1} an^{-1}) = VWM(mg L^{-1}) * \frac{RF}{100} \quad (20)$$

Mediile multianuale estimate a depunerilor umede ionilor majori în perioada 2006-2016 în cele patru zone studiate sunt prezentate în Figura 33.

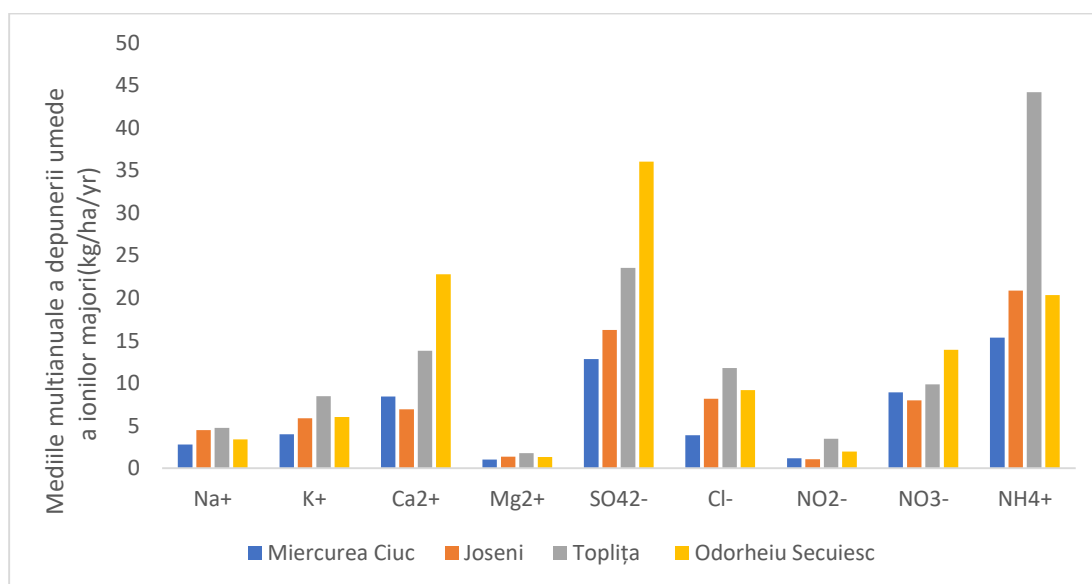


Figura 33. Mediile multianuale a depunerii umede a ionilor majori în perioada 2006-2016 în zonele studiate

Mediile multianuale au variat în funcție de localitate, datorită cantităților de precipitații diferite măsurate (6078.65 mm – Miercurea Ciuc, 5771.10 mm – Joseni, 6674 mm – Toplița, 6305.20 – Odorheiu Secuiesc) în perioada 2006-2016. Mediile multianuale a depunerii umede a ionilor Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ în Miercurea Ciuc au fost 2.78, 3.99, 8.43, 1.02, 12.82, 7.37, 1.18, 8.90 și 15.36; în Joseni valorile medii au fost 4.47, 5.86, 6.93, 1.34, 17.87, 8.17, 1.07, 7.97 și 20.89; în Toplița 4.75, 8.46, 13.82, 1.76, 25.89, 11.76, 3.47, 9.86 și 44.21; iar în Odorheiu Secuiesc au prezentat valorile 3.40, 6.03, 22.79, 1.31, 39.63, 9.19, 1.96, 13.90 și 20.36 $kg ha^{-1}an^{-1}$. În general, concentrațiile medii anuale a depunerii umede a ionilor

NH_4^+ , Ca^{2+} și SO_4^{2-} au fost mai mari decât în cazul celorlalți ioni. Valoare depunerii umede a speciilor acide a fost mai mare în perioadele când cantitatea precipitațiilor a fost mai abundentă, iar în perioadele cu un volum scăzut de precipitații depunerea umedă a speciilor alcaline a fost mai semnificativă (Tiwari et al., 2016). Cea mai mare valoare a depunerii umede pentru SO_4^{2-} ($36.02 \text{ kg ha}^{-1}\text{an}^{-1}$) a fost calculat la Odorheiu Secuiesc, urmat de Toplița cu valoarea de $23.54 \text{ kg ha}^{-1}\text{an}^{-1}$. Printre celelalte specii anionice, Cl^- a avut concentrația cea mai mare la Toplița, având valoarea de $11.76 \text{ kg ha}^{-1}\text{an}^{-1}$. În Odorheiu Secuiesc rata de industrializare mai mare și emisiile de la combustilii fosili contribuie la o concentrație mai crescută a ionilor de SO_4^{2-} , prin urmare și la valoarea mai ridicată a depunerii umede a acestui ion. Poluanții transportați de pe distanțe lungi se pot depune mult mai ușor la Odorheiu Secuiesc decât în celelalte zone studiate, fiind protejate de lanțul muntos, care acționează ca o barieră în fața maselor de aer care transportă poluanți. Speciile de Cl^- pot fi emise în atmosferă din diferite surse, cum ar fi emanațiile mofetelor și a numeroaselor izvoare minerale. De asemenea o altă cauză posibilă a unei depuneri mai ridicate a ionilor de clor este transportul pe distanțe lungi prin masele de aer provenite de la Marea Neagră sau Marea Mediteraneană, dar și minele de sare prezente în zonele studiate joacă un rol important. Dintre speciile bazice, depunerea umedă a ionilor de NH_4^+ și Ca^{2+} a avut valoare cea mai mare. La Odorheiu Secuiesc depunerea umedă a ionilor de calciu ($22.79 \text{ kg ha}^{-1}\text{an}^{-1}$) a fost mai ridicată decât a ionilor de amoniu ($20.36 \text{ kg ha}^{-1}\text{an}^{-1}$). În celelalte zone studiate, valorile depunerii umede a ionilor de amoniu a fost cea mai mare, fiind aproape de trei și două ori mai mare la Toplița ($44.21 \text{ kg ha}^{-1}\text{an}^{-1}$) decât la Miercurea Ciuc ($15.36 \text{ kg ha}^{-1}\text{an}^{-1}$) și Joseni ($20.89 \text{ kg ha}^{-1}\text{an}^{-1}$).

3.2. Caracterizarea poluanților aerului înconjurător și efectele acestora asupra sănătății umane și a vegetației după caz

Poluanții primari ai aerului înconjurător pentru care se realizează planul de menținere a calității aerului la nivelul județului Harghita conform prevederilor Anexei nr.2 la Ordinul MMAP nr. 1206/2015 *pentru aprobarea listelor cu unitățile administrativ-teritoriale întocmite în urma încadrării în regimuri de gestionare a ariilor din zonele și aglomerările prevăzute în anexa nr. 2 la Legea nr. 104/2011 privind calitatea aerului înconjurător*, sunt : pulberi în suspensie (PM_{10} și $\text{PM}_{2.5}$), dioxid de azot și oxizi de azot NO_2/NO_x , dioxid de sulf (SO_2), monoxid de carbon (CO), benzen (C_6H_6), metale grele (Pb; As; Cd; Ni) , precum și pentru poluantul secundar: ozonul troposferic.

Dioxidul de sulf este un gaz incolor, amărui, neinflamabil, cu un miros pătrunzător care irită ochii și căile respiratorii. Sursele naturale al acestui poluant sunt erupțiile vulcanice, fitoplanctonul marin, fermentația bacteriană în zonele mlăștinoase, oxidarea gazului cu conținut de sulf rezultat din descompunerea biomasei, iar cele antropice sunt sistemele de încălzire a populației care nu utilizează gaz metan, centralele termoelectrice, procesele industriale (siderurgie, rafinărie, producerea acidului sulfuric), industria celulozei și hârtiei și, în măsură mai mică, emisiile provenite de la motoarele diesel.

Efecte asupra sănătății populației pot varia în funcție de concentrație și perioada de expunere la dioxidul de sulf. Expunerea la o concentrație mare de dioxid de sulf, pe o perioadă scurtă de timp, poate provoca dificultăți respiratorii severe. Sunt afectate în special persoanele cu

astm, copiii, vârstnicii și persoanele cu boli cronice ale căilor respiratorii. Expunerea la o concentrație redusă de dioxid de sulf, pe termen lung poate avea ca efect infecții ale tractului respirator. Dioxidul de sulf poate potența efectele periculoase ale ozonului.

Ceea ce privește efectele asupra plantelor a dioxidului de sulf, acesta afectează vizibil multe specii de plante, efectul negativ asupra structurii și țesuturilor acestora fiind sesizabil cu ochiul liber. Unele dintre cele mai sensibile plante sunt: pinul, legumele, ghindele roșii și negre, frasinul alb, lucerna, murele.

În atmosferă, SO_2 contribuie la acidifierea precipitațiilor, cu efecte toxice asupra vegetației și solului. Creșterea concentrației de dioxid de sulf accelerează coroziunea metalelor, din cauza formării acizilor. Oxizii de sulf pot eroda: piatră, zidăria, vopselurile, fibrele, hârtia, pielea și componentele electrice.

Dioxidul de azot (NO_2) și oxizii de azot (NO_x)

Oxizii de azot sunt un grup de gaze foarte reactive, care conțin azot și oxigen în cantități variabile. Majoritatea oxizilor de azot sunt gaze fără culoare sau miros. Principalii oxizi de azot sunt monoxidul de azot (NO) care este un gaz incolor și inodor; și dioxidul de azot (NO_2) care este un gaz de culoare brun-roșcat cu un miros puternic, înecăcios. Dioxidul de azot în combinație cu particule din aer poate forma un strat brun-roșcat. În prezența luminii solare, oxizii de azot pot reacționa și cu hidrocarburile formând oxidanți fotochimici. Oxizii de azot sunt responsabili pentru ploile acide care afectează atât suprafața terestră cât și ecosistemul acvatic.

Oxizii de azot se formează în procesul de combustie atunci când combustibilii sunt arși la temperaturi înalte, dar cel mai adesea ei sunt rezultatul traficului rutier, activităților industriale, producerii energiei electrice. Oxizii de azot sunt responsabili pentru formarea smogului, a ploilor acide, deteriorarea calității apei, efectului de seră, reducerea vizibilității în zonele urbane.

Dioxidul de azot este cunoscut ca fiind un gaz foarte toxic atât pentru oameni cât și pentru animale (gradul de toxicitate al dioxidului de azot este de 4 ori mai mare decât cel al monoxidului de azot). Expunerea la concentrații ridicate poate fi fatală, iar la concentrații reduse afectează țesutul pulmonar. Populația expusă la acest tip de poluanți poate avea dificultăți respiratorii, iritații ale căilor respiratorii, disfuncții ale plămânilor. Expunerea pe termen lung la o concentrație redusă poate distruge țesuturile pulmonare ducând la emfizem pulmonar. Persoanele cele mai afectate de expunerea la acest poluant sunt copiii.

Privind efectele asupra plantelor și animalelor, expunerea la acest poluant produce vătămarea serioasă a vegetației prin albirea sau moartea țesuturilor plantelor, reducerea ritmului de creștere a acestora. Expunerea la oxizii de azot poate provoca boli pulmonare animalelor, care seamănă cu emfizemul pulmonal, iar expunerea la dioxidul de azot poate reduce imunitatea animalelor provocând boli precum pneumonia și gripă.

Ozonul este un gaz foarte oxidant, foarte reactiv, cu miros înecăcios. Se concentrează în stratosferă și asigură protecția împotriva radiației UV dăunătoare vieții. Ozonul prezent la nivelul solului se comportă ca o componentă a "smogului fotochimic". Se formează prin intermediul unei reacții care implică în particular oxizi de azot și compuși organici volatili.

Concentrația de ozon la nivelul solului provoacă iritarea traiectului respirator și iritarea ochilor. Concentrații mari de ozon pot provoca reducerea funcției respiratorii.

Ozonul este responsabil de daune produse vegetației prin atrofierea unor specii de arbori din zonele urbane.

Monoxidul de carbon

La temperatura mediului ambiental, monoxidul de carbon este un gaz incolor, inodor, insipid, de origine atât naturală cât și antropică. Monoxidul de carbon se formează în principal prin arderea incompletă a combustibililor fosili.

Sursele naturale al CO sunt arderea pădurilor, emisiile vulcanice și descărcările electrice; iar ceea ce privește sursele antropice, CO se formează în principal prin arderea incompletă a combustibililor fosili. Alte surse antropice reprezintă producerea oțelului și a fontei, rafinarea petrolului, traficul rutier, aerian și feroviar. Monoxidul de carbon se poate acumula la un nivel periculos în special în perioada de calm atmosferic din timpul iernii și primăverii (acesta fiind mult mai stabil din punct de vedere chimic la temperaturi scăzute), când arderea combustibililor fosili atinge un maxim. Monoxidul de carbon produs din surse naturale este foarte repede dispersat pe o suprafață întinsă, nepunând în pericol sănătatea umană. Este un gaz toxic, în concentrații mari fiind letal (la concentrații de aproximativ 100 mg/m³) prin reducerea capacității de transport a oxigenului în sânge, cu consecințe asupra sistemului respirator și a sistemului cardiovascular.

La concentrații relativ scăzute: afectează sistemul nervos central; slăbește pulsul inimii, micșorând astfel volumul de sânge distribuit în organism; reduce acuitatea vizuală și capacitatea fizică; expunerea pe o perioadă scurtă poate cauza oboseală acută; poate cauza dificultăți respiratorii și dureri în piept persoanelor cu boli cardiovasculare; determină iritabilitate, migrene, respirație rapidă, lipsă de coordonare, greață, amețală, confuzie, reduce capacitatea de concentrare. Segmentul de populație cea mai afectată de expunerea la monoxid de carbon o reprezintă: copiii, vârstnicii, persoanele cu boli respiratorii și cardiovasculare, persoanele anemice, fumătorii.

La concentrații monitorizate în mod obișnuit în atmosferă nu are efecte asupra plantelor, animalelor sau mediului.

Particulele în suspensie reprezintă un amestec complex de particule foarte mici și picături de lichid. Sursele naturale al particulelor în suspensie o reprezintă erupțiile vulcanice, eroziunea rocilor, furtunile de nisip și dispersia polenului. Activitatea industrială, sistemul de încălzire a populației, centralele termoelectrice reprezintă surse antropice. Traficul rutier contribuie la poluarea cu pulberi produsă de pneurile mașinilor atât la oprirea acestora cât și datorită arderilor incomplete.

Efectele asupra sănătății provocate de particulele în suspensie sunt cauzate de inhalarea și pătrunderea acestora în plămâni. Atât interacțiunile chimice cât și cele fizice cu țesuturile pulmonare pot induce iritații sau distrugerii ale acestora.

Benzenul este un compus aromatic foarte ușor, volatil. 90% din cantitatea de benzen în aerul înconjurător provine din traficul rutier. Restul de 10% provine din depozitarea, încărcarea/descărcarea benzinei (stații de distribuție a carburanților), dar și din diferite alte activități cu produse pe bază de solvenți (lacuri, vopsele etc.), arderea controlată sau în aer

liber a combustibililor fosili, a lemnului și a deșeurilor lemnoase. Benzenul este o substanță toxică, cu potențial cancerigen, produce efecte asupra sistemului nervos central.

Metale grele din particule în suspensie PM10

Plumbul, nichelul, arsenul și cadmiul sunt metale toxice și sunt emise ca rezultat al diferitelor procese de combustie cât și a unor activități industriale, putând fi incluse sau atașate de particulele emise.

Aceste metale se acumulează în organism și provoacă efecte toxice de scurtă și/sau lungă durată. În cazul expunerii la concentrații ridicate ele pot afecta sistemul nervos, funcțiile renale, hepatice, respiratorii.

3.3.1 Folosirea indicatorilor AOT40 și SOMO35 pentru caracterizarea efectelor ozonului asupra vegetației și a sănătății populației

Expunerea ecosistemelor la ozon

AOT40 reprezintă suma diferențelor dintre concentrațiile orare de O_3 mai mari de $80\mu g/m^3$, pe o perioadă dată de timp, folosind doar valorile pe o oră măsurate zilnic între 8,00 și 20,00, ora Europei Centrale (9,00-21,00 ora României), în stații de monitorizare de tip suburban, rural și de fond rural. Pentru culturi, perioada de însumare este de la 1 mai până pe 30 iulie, iar pentru păduri, 1 aprilie-30 septembrie.

Valoare țintă AOT40 este de $18000\mu g/m^3 \times \text{oră}$ (calculată pe baza valorilor orare din luna mai până în iulie), mediată pe 5 ani.

Obiectivul pe termen lung AOT40 (calculat cu valorile orare) este de $6000\mu g/m^3 \times \text{oră}$.

În Depresiunea Ciucului, în cazul pădurilor valorile medii anuale AOT40 (din 1 aprilie până 30 septembrie) și în cazul culturilor (din 1 mai până 30 iulie) sunt prezentate în Figura 34. Valoarea medie multianuală AOT40 este de $8934.99\mu g/m^3$ în cazul pădurilor și $2161.57\mu g/m^3$ în cazul culturilor.

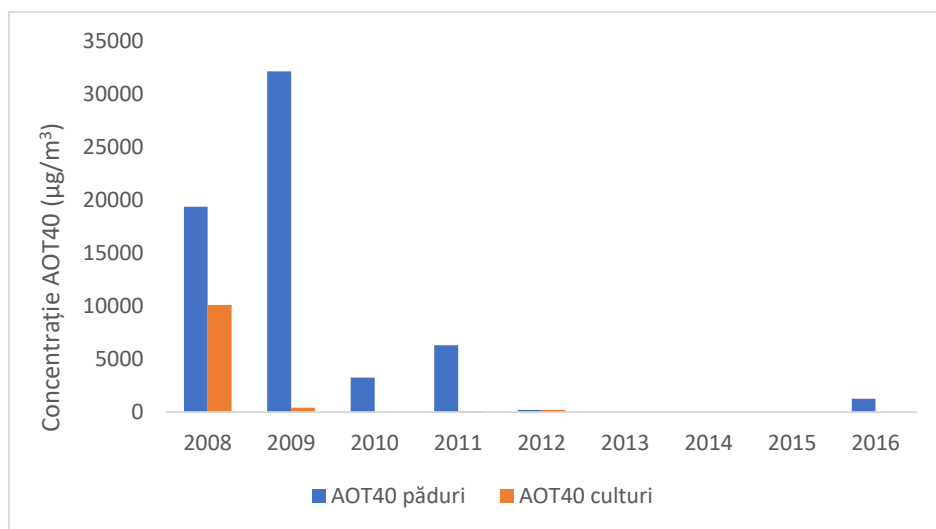


Figura 34. Valorile medii anuale de AOT40 în cazul pădurilor și culturilor în perioada 2008-2016

Efectul ozonului asupra sănătății umane

SOMO₃₅ este noul indicator recomandat de către Organizația Mondială a Sănătății (WHO) pentru evaluarea impactului ozonului asupra sănătății. Acesta este definit ca suma anuală a maximului zilnic de 8 ore a concentrațiilor de ozon, având o medie peste 35ppb, adică pentru fiecare zi se selectează media maximă de 8 ore a concentrațiilor de ozon, iar valorile peste 35ppb sunt însumate pe parcursul întregului an. Dacă A_8^d înseamnă concentrația medie maximă de 8 ore a ozonului pe zi, în timpul anului cu un număr de N_y zile ($N_y = 365$ sau 366), atunci SOMO₃₅ poate fi definit ca:

$$SOMO_{35} = \sum_{d=1}^{d=N_y} \max(A_8^d - 35 \text{ ppb}, 0.0) \quad (21)$$

unde funcția maximă asigură ca doar valorile A_8^d care depășesc 35 ppb să fie incluse (unitatea de măsură corespunzătoare fiind ppb·zile). Conform datelor furnizate de Agenția de Mediu Europeană și a Raportului Tehnic ETC/ACC scris de De Smet et al., (2010), România se încadrează în ceea ce privește indicatorul SOMO₃₅ între 3000 – 6000 $\mu\text{g}\cdot\text{zile}/\text{m}^3$ în 75%. Valoarea medie multianuală a indicatorului SOMO₃₅ pe județul Harghita în perioada 2008-2012 este de 4083.41 $\mu\text{g}\cdot\text{zile}/\text{m}^3$, iar aplicând o corecție ținând cont de factorul penalty, această valoare crește exponențial cu 16.12%, media multianuală a SOMO₃₅ + factorul penalty ajungând la 4741.49 $\mu\text{g}\cdot\text{zile}/\text{m}^3$. Creșterea cu 1°C a temperaturii poate reprezenta în viitor o creștere a valorii ozonului troposferic, care va fi resimțită și în impactul asupra vegetației și a sănătății umane. Se observă o scădere semnificativă a valorilor medii multianuale în perioada 2013, 2015-2016 (pentru anul 2014 nu s-a realizat captura minimă de date) pentru SOMO₃₅ (211.88 $\mu\text{g}\cdot\text{zile}/\text{m}^3$) și SOMO₃₅ + factorul penalty (233 $\mu\text{g}\cdot\text{zile}/\text{m}^3$). Scăderea valorilor SOMO₃₅ suprapus cu scăderea valorilor aportului regional al OX, se datorează rețehnologizărilor făcute de SC AZOMUREȘ SA, prin care s-a reușit scăderea emisiilor de amoniac și sulfat în atmosferă. Acest fapt este evidențiat și în scăderea concentrațiilor ionilor de amoniu în precipitații, care comparativ cu valoarea medie multianuală înregistrată în perioada 2006-2012, fiind de 222.31 $\mu\text{eq}/\text{L}$ a scăzut cu aproximativ 70%, în perioada 2013-2016 media multianuală a NH_4^+ în precipitații ajungând la valoarea de 66.39 $\mu\text{eq}/\text{L}$. Acest fapt susține transportul pe distanțe lungi a poluanților și transformarea de fază a acestora. Investițiile efectuate la SC AZOMUREȘ SA au condus și la scăderea emisiilor de dioxid de sulf, un precursor indirect al ozonului pe linia de reacție:



unde:



După cum se poate observa din reacțiile R24-R27, concentrația dioxidului de sulf în sine nu influențează concentrația ozonului, ionul SO_3 oxidând mai departe la SO_4^{2-} , iar dependența cu ozonul este în funcție de concentrația dioxidului de azot. Știind că ionul bisulfat se oxidează într-un timp relativ scurt în ionul sulfat, influența transportului pe distanțe lungi făcându-se în formă de sulfat, care nu influențează direct dioxidul de azot. La sursa de emisie, dioxidul de sulf poate reacționa cu ionii de azot, conform reacțiilor de mai sus (R24-R27), înainte de oxidație formând monoxidul de azot, care duce la formarea ozonului. La o distanță redusă de sursa de emisie se constată o de structurare a ozonului, conform reacției $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$, după care la o distanță mai mare de sursa de emisie dioxidul de azot este redus de radiații solare la forma $\text{NO} + \text{O}$, care conduce la producerea de ozon troposferic la o distanță mai lungă de sursă. Reducerea emisiei de SO_2 conduce la o scădere a ratei de reacție cu NO_2 . Rata de formare a NO pe acest mecanism este redus. Aportul transportului pe distanțe lungi a acestor poluanți cu acest mecanism nu influențează semnificativ chimia atmosferei în județ.

3.3.2 Indicele de mortalitate aferent ozonului troposferic și caracterizarea efectelor ozonului troposferic asupra sănătății populației

Concentrația ozonului de la nivelul solului este legat într-un fel de riscul de deces nefiresc (He et al., 2013). Acest risc poate fi exprimat de mortalitatea legată de concentrația ozonului (Bates and Sizto, 1987):

$$\text{Mortalitate} \sim \frac{1}{365} \cdot \text{Decese} \cdot \text{RR}_{\text{O}_3} \cdot \text{O}_3 \quad (22)$$

unde *Mortalitate* reprezintă cazurile decesurilor premature dintr-un an; *Decese* – numărul deceselor dintr-un an; O_3 – concentrația SOMO_{35} în legătură cu populația; *RR* – riscul relativ în cazul creșterii a mortalității zilnice cu un procent per ppb (concentrația maximă a ozonului de 8 ore pe zi) (Bates and Sizto, 1987).

$$\text{RR}_{\text{O}_3} = e^{\beta_{\text{O}_3} \cdot \Delta \text{O}_3} \quad (23)$$

unde β_{O_3} - 0.0007 (calculată din valoarea recomandată de WHO (2004) de 0.003 per $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ O_3 , convertit într-o rată a riscului de 1 ppbV a O_3 ; iar ΔO_3 – $\text{SOMO}_{35}/365$, de exemplu depășirea medie zilnică a valorii medii maxime pe oră de peste 35 ppbV, medii pe un an (ppbV). Conform acestor calcule, valoarea multianuală a mortalității în județul Harghita în perioada 2006-2016 este de 0.08 persoane. Această valoare împărțită la populația totală a județului, reprezintă reducerea duratei de viață a unei persoane cu 10 minute.

3.3.3 Caracterizarea efectelor particulelor în suspensie prin factorul riscului relativ

Calitatea sănătății populației reprezintă în fapt unul din obiectivele acestui plan ce urmărește ca prin aplicarea măsurilor propuse să ducă spre scăderea concentrațiilor de poluanți în

aer astfel încât incidența îmbolnăvirilor din aceste cauze să cunoască o reducere semnificativă. Influența expunerii la particulele în suspensie în asociere cu alți poluanți din aer pot duce la apariția unor efecte asupra sănătății omului. De obicei, particulele în suspensie PM₁₀ sunt asociate cu boli respiratorii iar particulele în suspensie PM_{2.5} cu boli cardiovasculare. Particulele în suspensie au un rol important în degradarea vizibilității, aceasta fiind considerată ca impactul de poluare al atmosferei cel mai ușor de perceput. Dimensiunea particulelor este direct legată de potențialul de a cauza efecte. O problemă importantă o reprezintă particulele cu diametrul aerodinamic mai mic de 10 micrometri, care trec prin nas și gât și pătrund în alveolele pulmonare provocând inflamații și intoxicații. Sunt afectate în special persoanele cu boli cardiovasculare și respiratorii, copiii, vârstnicii și astmaticii. Poluarea cu pulberi înrăutățește simptomele astmului, respectiv tuse, dureri în piept și dificultăți respiratorii. Expunerea pe termen lung la o concentrație scăzută de pulberi poate cauza cancer și moartea prematură. Organizația Mondială a Sănătății (OMS) pe baza datelor colectate a estimat că în anul 2012 au murit circa 7 milioane de oameni – unul din opt din totalul deceselor la nivel mondial- ca urmare a expunerii la poluarea aerului. Ceea ce relevă că poluarea aerului este acum în lume cel mai mare risc de mediu la adresa sănătății umane.

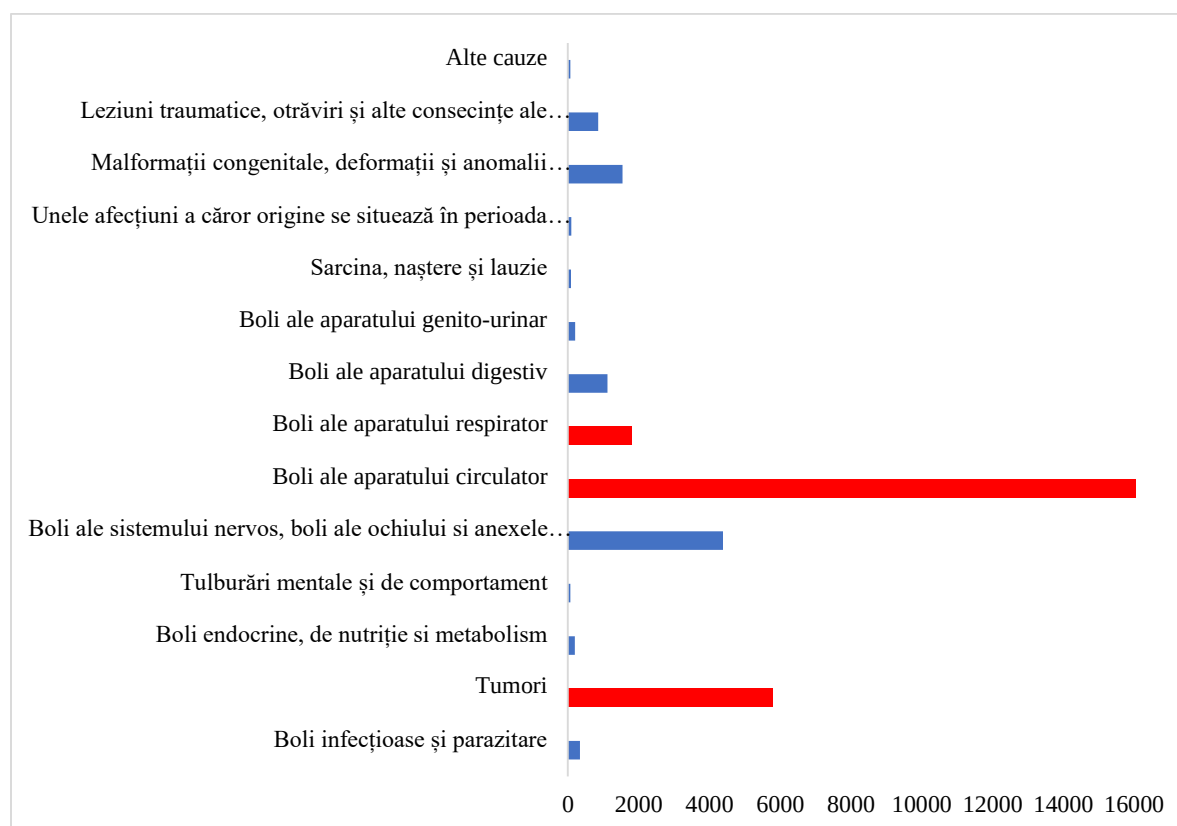


Figura 35. Numărul persoanelor decedate pe cauze de decese în județul Harghita în perioada 2008-2016 (sursa: Institutul Național de Statistică)

Conform datelor furnizate de Organizația Mondială a Sănătății în România concentrația medie a PM₁₀ este de 76 μg/m³, iar anual se înregistrează 9600 de decese în urma cauzelor provocate de PM₁₀. Conform acestei statistici, majoritatea deceselor se datorează îmbolnăvirilor sistemului locomotor, bolilor cardiovasculare sau a cancerului.

În județul Harghita media multianuală a numărului de decedați pe cauze de deces în perioada 2008-2016 sunt prezentate în Figura 35.

Se observă că cel mai ridicat indice de mortalitate se regăsește în cazul bolilor asociate și poluării aerului, cum ar fi boli ale aparatului circulator (17214 de persoane decedate), tumori (5775 de persoane decedate) și boli ale aparatului respirator (1812 de persoane decedate).

În majoritatea cazurilor locuitorii orașelor sunt supuse factorilor de risc mai ridicate care afectează sănătatea umană din cauza poluării aerului, fiind mai sensibili la boli cardiovasculare, la crize convulsive, cancer de lungă durată, boli respiratorii cronice și acute, astm bronșic și alte afecțiuni (UNEP, 2014).

Conform cercetărilor efectuate, concentrația particulelor în suspensie sunt în legătură atât cu îmbolnăvirile pe termen scurt (zile, săptămâni), cât și cu îmbolnăvirile pe termen lung (ani), respectiv cu decesele rezultate din îmbolnăvirile sus menționate (Cohen et al., 2004). În cadrul cercetărilor, nu s-a găsit niciun prag limită, sub care concentrația particulelor în suspensie să nu fi afectat sănătatea umană. Concentrațiile de 7.5 μg/m³ sau 15 μg/m³ pot fi considerate a fi provenite din surse naturale, așadar aceste valori au fost propuse ca și prag limită în cazul particulelor (Cohen et al., 2004). Mai mulți cercetători au declarat pe baza cercetărilor efectuate în decursul a mai multor ani, că valorile ridicate a concentrațiilor particulelor în suspensie sunt în strânsă legătură cu decesele cauzate de îmbolnăviri cauzate de particulele în suspensie, iar o scădere a concentrațiilor acestor particule ar determina un număr mai mic de îmbolnăviri (Pope, Dockery, 2006; Laden et al., 2006; Pope et al., 2002).

Folosind metoda lui Künzli et al., (2000), numărul deceselor cauzate de poluarea aerului pe 1000 de persoane poate fi estimat. Ca prim-pas, numărul deceselor pe 1000 de persoane a fost calculat, în cazul în care nu există poluare antropică, doar naturala cu particule în suspensie (Fisher et al., 2002; Hieu et al., 2013; Künzli et al., 2000):

$$Po = \frac{Pe}{1 + \left[\frac{(RR-1)(E-B)}{10} \right]} \quad (24)$$

unde Po reprezintă numărul deceselor în cazul poluării cu PM natural (în cazul nostru 7.5 μg/m³); Pe reprezintă raportul de mortalitate pe 1000 de persoane; și E – masa PM₁₀ raportat la populație:

$$E = \frac{\sum_i PM_{10i}(pop_i)}{\sum_i pop_i} \quad (25)$$

Tabel 6. Datele folosite pentru a calcula factorul de risc relativ

Rezultat	Funcția riscului relativ	Coefficientul β (95% CI)	Subgrupa
Toate cazurile (PM ₁₀)	$RR = \exp[\beta(X - X_o)]$	0,0008 (0,0006-0,0010)	Toate vârstele

Decese în urma bolilor respiratorii (PM ₁₀)	$RR = \exp[\beta(X - X_o)]$	0,00166 (0,00034-0,0030)	< 5 ani
Decese în urma bolilor cardiopulmonare (PM _{2,5})	$RR = [(X + 1)/(X_o + 1)]^\beta$	0,15515 (0,0562-0,2541)	> 30 ani
Decese în urma cancerului de lungă durată (PM _{2,5})	$RR = [(X + 1)/(X_o + 1)]^\beta$	0,23218 (0,00432-0,02102)	> 30 ani

*X- concentrația PM₁₀ sau PM_{2,5} (μg/m³); X_o – concentrația limită (μg/m³)

B reprezentând limita de mortalitate a PM₁₀ (din surse naturale); iar calculele pot fi efectuate folosind patru valori diferite: 7.5, 5, 10 și 0 μg/m³, depinzând de subiect și localizare; RR reprezintă factorul relativ de risc în cazul creșterii cu 10 μg/m³ a concentrației de PM₁₀. Diferite formule empirice pot fi folosite pentru a calcula riscul relativ. În Tabelul 6 sunt trecute formulele folosite în cazul nostru.

Numărul deceselor cauzate de poluarea aerului este dat de următoarea formulă (Giri et al., 2007):

$$N_c = R \cdot P_o \quad (26)$$

unde $R = \frac{RR-1}{RR}$.

În studiul condus de Evans et al., (2013), factorii de risc relativ al PM_{2,5} au fost analizați în perioada 2001-2006 în cazul unor regiuni din Europa.

Tabel 7 Factorii de risc relativ în cazul județului Harghita

Cauza de deces – PM10		RR	CI (95%)	Vârsta
2008	Toate cazurile	1,011	1,006-1,016	Toate vârstele
2009		1,012	1,007-1,018	
2010		1,012	1,007-1,018	
2011		1,014	1,008-1,020	
2012		1,011	1,006-1,016	
2013		1,006	1,003-1,008	
2014		1,004	1,002-1,005	
2015		1,006	1,003-1,008	
2016		1,004	1,002-1,006	
2008		Boli ale aparatului respirator	1,023	
2009	1,026		1,015-1,037	
2010	1,032		1,018-1,045	
2011	1,030		1,017-1,042	
2012	1,023		1,013-1,033	
2013	1,012		1,007-1,017	
2014	1,008		1,004-1,011	
2015	1,012		1,007-1,017	
2016	1,008		1,005-1,012	
Cauza de deces – PM2,5			RR	CI (95%)
2008	Boli ale aparatului circulator	--	--	>30 ani
2009		--	--	
2010		--	--	
2011		--	--	

2012		1,263	1,161-1,364	
2013		1,210	1,127-1,293	
2014		1,150	1,089-1,211	
2015		1,245	1,150-1,341	
2016		1,070	1,041-1,100	
2008		--	--	
2009		--	--	
2010		--	--	
2011		--	--	
2012	Tumori	1,417	1,266-1,569	> 30 ani
2013		1,330	1,206-1,454	
2014		1,233	1,142-1,324	
2015		1,389	1,246-1,531	
2016		1,107	1,063-1,151	

În aceste regiuni concentrația totală a $PM_{2.5}$ se încadrează între $10.3 \mu g/m^3$ și $16.4 \mu g/m^3$, iar media factorilor de risc relativ în cazul bolilor cardiovasculare și al aparatului circulator este de 1.06 (1.03-1.10), respectiv 1.14 (1.08-1.19); iar în cazul cancerului de lungă durată este de 1.06 (1.03-1.10) și 1.15 (1.06-1.25). Aceste valori sunt asemănătoare, respectiv mai scăzute decât valorile calculate pentru județul Harghita, dar reflectă asemănările între mediile europene și mediile pentru județul Harghita ca regiune (Tabel 7).

Valoarea medie multianuală a concentrațiilor $PM_{2.5}$ pentru județul Harghita este de $26.26 \mu g/m^3$, valoarea riscului relativ al bolilor cardiovasculare și al aparatului circulator fiind de 1.19 (1.20-1.26), iar în cazul cancerului de lungă durată de 1.30 (1.19-1.41). Valorile mai ridicate se datorează în principal caracterului închis al depresiunilor Ciuc și Giurgeu, respectiv condițiilor specifice meteorologice și climatologice, cum ar fi inversiunile de temperatură și stabilitatea statică ridicată (Szép and Mátyás, 2014). În cazul concentrațiilor PM_{10} valorile mai mici a factorilor de risc relativ se datorează dimensiunilor mai mari a particulelor, și a caracteristicii că se depun mult mai ușor și în concentrații mai mari (Tabel 7).

Factorii de risc relativ au fost calculați și în cazul anotimpurilor, din care rezultă că valorile cele mai crescute a riscului relativ apar în perioadele de toamnă și iarnă atât în cazul $PM_{2.5}$, cât și PM_{10} (Figura 36). Acest fapt susține relația dintre inversiunile termice, stabilitățile statice ridicate și valorile mai mari de concentrație a poluanților emiși (Szép and Mátyás, 2014).

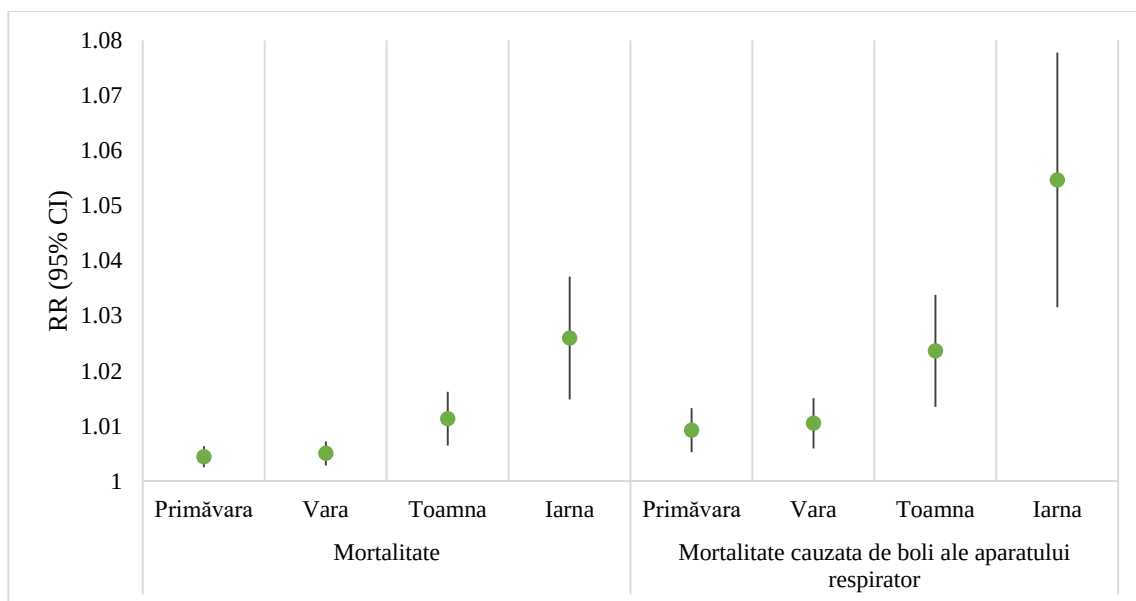


Figura 36. Riscul relativ al concentrațiilor PM₁₀ pe anotimpuri în perioada 2008-2016 în județul Harghita

În tabelul 8 sunt analizate distribuția concentrațiilor PM₁₀ pe populația totală a județului și mortalitatea cauzată de aceste concentrații, care pot proveni atât din surse naturale, cât și din surse antropice. Dacă ne uităm la datele privind mortalitatea din cauza poluării cu PM₁₀ provenite din surse naturale, conform calculelor teoretice din 1000 de persoane mor în medie 11-12 persoane anual. Luând în considerare această valoare și riscul relativ calculat, poate fi estimată media anuală a numărului de persoane decedate în decursul unui an din cauza poluării cu PM₁₀ provenite din surse antropice. Valoarea medie multianuală a acesteia este de 0.11 persoane, valoare care împărțită la populația totală a județului, reprezintă reducerea duratei de viață a unei persoane cu aproximativ 2 ore și 20 de minute.

Tabel 8. Mortalitatea în județul Harghita datorită poluării cu PM₁₀ din surse naturale și antropice

	Distribuția concentrațiilor a PM ₁₀ pe populație		Mortalitatea în cazul PM ₁₀ la concentrație de 7,5ug/m ³	Mortalitatea
	μg/m ³ PM ₁₀ /pers	μg/m ³ PM _{2.5} /pers	persoane	persoane
2008	0.02	0.00	11.98	0.13
2009	0.02	0.00	12.01	0.15
2010	0.02	0.00	12.23	0.18
2011	0.01	0.00	11.81	0.16
2012	0.02	0.01	12.50	0.14
2013	0.01	0.03	11.42	0.06
2014	0.01	0.02	11.82	0.04
2015	0.01	0.02	12.49	0.07
2016	0.01	0.01	8.38	0.03

3.3.4 Indicele de calitate a aerului aferente concentrațiilor PM₁₀

Datorită valorilor ridicate a concentrațiilor PM₁₀ în județul Harghita și a densificării și acumulării acestora în perioadele de iarnă în depresiunile intercarpatice închise, este importantă examinarea calității aerului. Acest lucru s-a realizat folosind Indicele de Calitate a Aerului (AQI) creat de către Agenția pentru Protecția Mediului din SUA (USEPA), care se poate calcula folosind ecuația următoare (USEPA, 2014):

$$QI = \left(\frac{AQI_{hi} - AQI_{lo}}{BP_{hi} - BP_{lo}} \right) (CONC - BP_{lo}) + AQI_{lo} \quad (26)$$

unde CONC – concentrația poluantului; AQI – indicele de calitate a aerului pentru un anumit poluant; BP_{hi} – punctul de întrerupere care este mai mare sau egal cu CONC; BP_{lo} – punctul de întrerupere care este mai mic sau egal cu CONC AQI_{hi} – valoarea AQI corespunzătoare valorii BP_{hi}; AQI_{lo} – valoarea AQI corespunzătoare valorii BP_{lo}.

Tabel 9. Valorile indicelui de calitate a aerului și cele șase nivele legate de preocupările privind sănătatea (USEPA, 2014)

Valorile indicelui de calitate a aerului (AQI)	Nivelele de preocupare privind sănătatea	Culori
0 – 50	Bun	Verde
51 – 100	Moderat	Galben
101 – 150	Nesănătos pentru grupurile sensibile	Portocaliu
151 – 200	Nesănătos	Roșu
201 – 300	Foarte nesănătos	Mov
301 – 500	Periculos	Maro

Acest indice este codat după culori și transformă concentrațiile particulelor în suspensie într-un număr pe o scară de la 0 la 500, iar limita superioară a intervalelor sunt împărțite pe categorii a calitate a aerului (bun; moderat; nesănătos pentru grupurile sensibile; nesănătos; periculos) (USEPA, 2014) (Tabel 9).

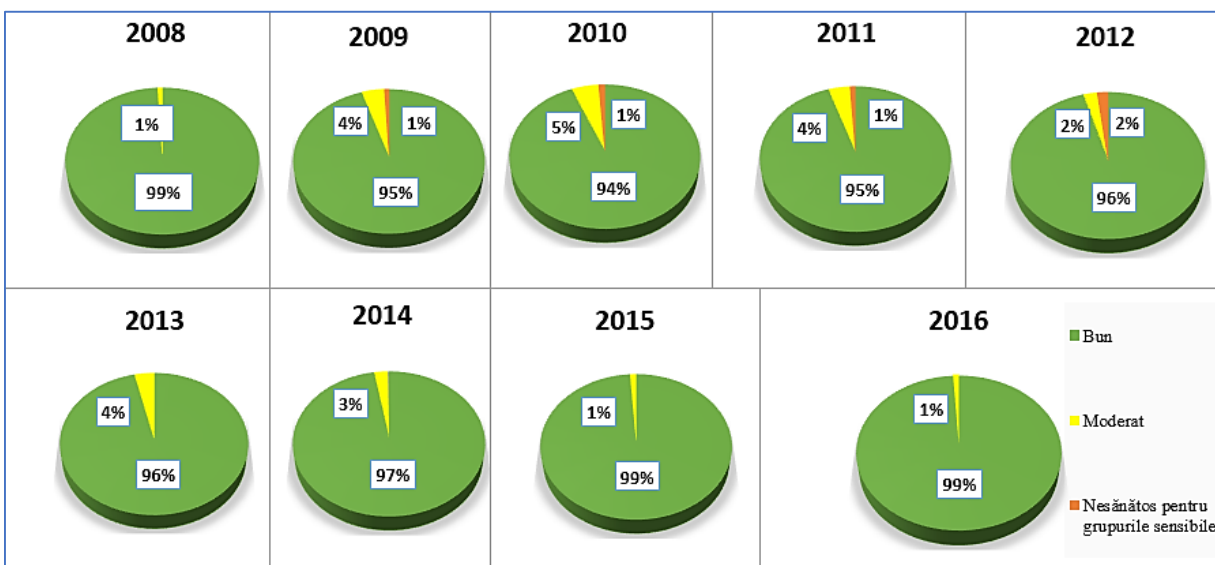


Figura 37. Valorile medii anuale a clasificării calității aerului, conform Tabelului 6

Pentru a clasifica calitatea aerului județului Harghita, clasificarea sus menționată a fost utilizată. Conform acestora, în perioada 2008-2016 calitatea aerului județului Harghita a fost bună în proporție de 96.44%, moderată în 2.72% și nesănătoasă pentru grupurile sensibile în 0.84% din cazuri (Figura 37).

Privind distribuția anuală, calitatea aerului în perioada 2008-2016 poate fi clasificat bun (2008: AQI=18; 2009: AQI=24; 2010: AQI=22; 2011: AQI=17; 2012: AQI=18; 2013: AQI=15; 2014: AQI=15; 2015: AQI=11; 2016: AQI=14).

3.3. Identificarea principalelor surse de emisii cu impact asupra calității aerului și implicit a celorlalți factori de mediu cu care se află în corelație

Poluarea atmosferei terestre se poate face cu particule solide sau lichide, cu gaze și vapori, provenite pe cale naturală sau antropică. Sursele de poluare se clasifică după origine în: surse naturale și surse antropice. O analiză comparativă a ponderii celor două mari categorii de poluanți, conduce la concluzia că poluarea atmosferei este un proces predominant antropic. Sursele de poluare naturale și antropice, ca inventar al emisiilor, pot fi catalogate în: majore, minore, staționare și mobile, punctuale, difuze sau după domeniul de activitate: industrială, agricolă, transporturi, etc.

Sursele naturale ale poluării aerului sunt în principal erupțiile vulcanice (gaze, vapori de apă, cenușă, praf vulcanic) și emisiile de gaze a mofetelor din activitățile post-vulcanice; eroziunea solului (particule fine de pe sol); incendii a maselor vegetale; furtuni de praf și de nisip (pulberi terestre); fermentația bacteriană în zonele mlăștinoase; oxidarea gazului cu conținut de sulf rezultat din descompunerea biomasei; izvoarele minerale care emană diferite gaze și descărcările electrice atmosferice.

Sursele antropice rezultă din ansamblul activităților umane care depășesc capacitatea de suport a mediului și impun transformări în funcționalitatea și structura ecosistemelor natural, evacuând în atmosferă substanțe care se găsesc sau nu în compoziția naturală a atmosferei. Sursele de poluare antropice pot fi clasificate după diferite criterii, cum ar fi forma (punctuale – evacuare prin sistem de dirijare de tip coș, conductă; liniare – distribuite în lungul unei axe; difuze – distribuite pe o suprafață mare de teren), regimul de funcționare (continue; intermitente; accidentale), tipul de activitate (industriale; agricole; menajere; mobile, sanitare).

În cadrul acestui studiu s-a utilizat clasificarea surselor conform tipologiei de clasificare EMEP și NFR, și anume:

- Surse staționare – sursele punctiforme, reprezentate în special de coșurile de emisie din activități industriale și arderi industriale;
- Surse mobile – reprezentate de sursele din transporturi;
- Surse de suprafață – reprezentate de sursele de emisii difuze și în special de cele rezidențiale, agricole, șantiere, construire/modernizări de drumuri, depozite de deșeuri, depozite carburanți, etc.

Conform ghidului EMEP/EEA și a Nomenclatorului pentru Raportare (NFR) se disting următoarele grupe de activități:

- Energie: *producția și distribuția energiei* – emisii din generarea de căldură și energie electrică în instalații mai mari de 50 MW termici; *utilizarea energiei în industrie* – emisii din procesele de ardere utilizate în industria prelucrătoare, inclusiv cazane, turbine cu gaz și motoare staționare; *comercial, instituțional și gospodării* – emisiile care apar în principal din arderea combustibililor în sectoarele de servicii și gospodării; *transport nerutier* – utilaje mobile nerutiere utilizate în agricultură și silvicultură;

- Transport rutier: vehicule utilitare ușoare și grele, autoturisme și motociclete;

- Procese industriale: emisii provenite din procesele non-ardere, cum ar fi producția de minerale, produse chimice și producția de metale;

- Utilizarea solvenților și a altor produse: emisiile legate de surse non-ardere, în principal, în sectoarele de servicii și gospodării, inclusiv activități, cum ar fi aplicare vopsele, curățare și alte utilizări de solvenți;

- Agricultură: managementul gunoiului de grajd, aplicarea fertilizatorilor, arderea pe teren a deșeurilor agricole;

- Deșeuri: incinerare, gospodărirea apelor uzate;

- Altele: emisii incluse în totalul național pentru întregul teritoriu și nealocate unui alt sector.

România are obligația de a limita emisiile de poluanți anuale de gaze cu efect de acidifere și eutrofizare și de precursori ai ozonului, sub valorile de 918 mii tone/an pentru dioxid de sulf (SO₂), 437 mii tone/an pentru oxizi de azot (NO_x), 523 mii tone/an pentru compuși organici volatili nonmetanici (NMVOC) și 210 mii tone/an pentru amoniac (NH₃), valori ce reprezintă plafoanele naționale de emisie pentru anul 2010.

Plafoanele naționale de emisie pentru dioxid de sulf, oxizi de azot, compuși organici volatili și amoniac, stabilite pentru anul 2010, sunt cele prevăzute în *Protocolul Convenției din 1979 asupra poluării atmosferice transfrontaliere pe distanțe lungi, referitor la reducerea acidifierii, eutrofizării și nivelului de ozon troposferic*, adoptat la Gothenburg, la 1 decembrie 1999, ratificat prin Legea nr. 271/2003. Plafoanele reprezintă cantitatea maximă de poluant ce poate fi emisă în atmosferă, la nivel național, în decursul unui an calendaristic.

Tabel 10. Nivelul emisiilor de poluanți atmosferici cu efect de acidifiere în 2005 și angajamente ale României privind reducerea emisiilor de poluanți atmosferici până în anul 2020

Plafoane Protocolul Gothenburg 2010 (mii tone), revizuit în 2012					
	NO_x	SO₂	NH₃	COV	PM_{2.5}
2005	309	643	199	425	106
2010	437	918	210	523	-
2020	170	148	173	399	76

O revizuire a Protocolului de la Gothenburg a fost publicată în iunie 2012, iar reducerile procentuale propuse pentru emisiile anuale față de 2005 urmează să fie îndeplinite până în anul 2020 pentru cele patru substanțe deja reglementate (NO_x, COV, SO₂ și NH₃) și în plus pentru emisiile particulelor fine PM_{2.5} (Tabel 10). Pragurile actuale de emisie pentru 2010 au fost

extinse până în 2020, astfel încât toate țările au obligații suplimentare pentru a menține nivelurile de emisie sub pragurile lor din 2010 sau pentru a reduce în viitor emisiile, în cazul în care nu au îndeplinit încă aceste praguri.

La nivel național, în anul 2014, emisiile înregistrate au fost: 152 mii tone SO₂ (în scădere cu 75 % față de anul 2005), 214 mii tone NO_x (în scădere cu 33 % față de 2005), 163 mii tone NH₃ (cu 20 % mai mic decât cea din 2005) și 313 mii tone NMVOC (în scădere cu 19 % față de anul 2005) conform Romania's Informative Inventory Report pentru anul 2016 (UNECE Convention, 2017).

Calitatea aerului atmosferic în județul Harghita este determinată de emisiile rezultate din activitățile economico-sociale prin surse fixe și surse mobile. Sursele fixe, care în general utilizează drept combustibil gaze naturale, acoperă următoarele activități: producerea energiei termice în centrale termice zonale sau rezidențiale, respectiv consumul casnic; industria de prelucrare a lemnului; stocarea și distribuția carburanților; utilizarea solvenților; industria metalurgică, etc. Sursele de emisie în atmosferă din agricultură sunt relativ reduse, dar nu pot fi neglijate. Emisiile din surse mobile provin din: traficul rutier, care se desfășoară pe arterele principale ale județului și care traversează localitățile urbane și rurale ale județului Harghita; traficul feroviar, care este slab reprezentat. Conform Agenției de Protecție a Mediului din județul Harghita, metodologiile utilizate pentru estimarea și raportarea emisiilor de poluanți în atmosferă pentru anul 2016 sunt cele indicate de *Ordinul ministrului mediului și pădurilor nr. 3299/2012 pentru aprobarea metodologiei de realizare și raportare a inventarelor privind emisiile de poluanți în atmosferă*, în principal cele din ghidul european “EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook - 2013”. Poluanții inventariați sunt: SO₂, NO_x, NH₃, NMVOC, CO, TSP, PM₁₀, PM_{2.5}, metale grele (Cd, Pb, Hg, As, Cr, Cu, Ni, Se, Zn), POPs (HCB, HCH, PCB, dioxine/furani) și PAH-uri (hidrocarburi policiclice aromatice).

3.4.1 Emisiile de substanțe acidifiante

Acidifierea este procesul de modificare a caracterului chimic natural al unui component al mediului, ca urmare a prezenței unor compuși care determină o serie de reacții chimice în atmosferă, conducând la modificarea pH-ului precipitațiilor și chiar al solului.

Gazele cu efect acidifiant și eutrofizant asupra atmosferei sunt dioxidul de sulf (SO₂), oxizii de azot (NO_x) și amoniacul (NH₃).

Emisiile de substanțe acidifiante pot prejudicia sănătatea umană, ecosistemele, clădirile și materialele (prin coroziune chimică). Efectele asociate fiecărui poluant depind de potențialul de acidifiere al acestuia și de proprietățile ecosistemelor și ale materialelor.

Aceste gaze acidifiante, care rezultă în principal din arderea combustibililor fosili în instalații de ardere fixe (energetice, industriale), dar și în transporturi, sunt gaze care pot persista de la câteva ore până la câteva zile în atmosferă, putând fi transportate la sute de kilometri distanță de locul producerii. Acești compuși sunt prezenți în toată troposfera (zona joasă a atmosferei), deoarece dispersia lor și a produșilor lor de transformare se produce cu extindere atât pe verticală cât și pe orizontală, sub acțiunea vântului și a mișcărilor verticale ale aerului.

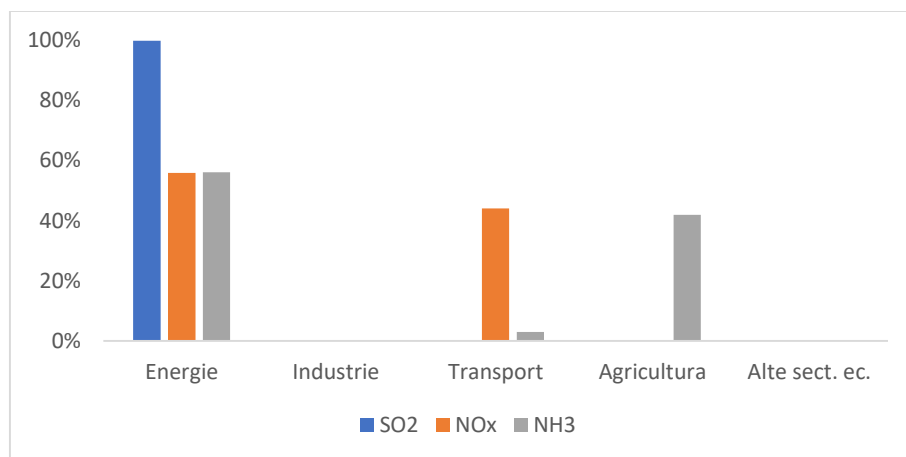


Figura 38. Contribuția principalelor surse de emisie la emisiile de poluanți cu efect de acidifiere și eutrofizare

Sursele antropice majore pentru SO₂ și NO_x sunt reprezentate de instalațiile de ardere a combustibililor fosili în scop energetic sau industrial și de mijloacele de transport rutiere (mai ales cele pe motorină), iar pentru NH₃, sursele cele mai importante în totalul emisiilor le au managementul deșeurilor provenite din creșterea animalelor.

Contribuția principalelor surse de emisie la totalul emisiilor de poluanți cu efect de acidifiere (NO_x, SO₂ și NH₃) pentru perioada 2014-2016 este prezentată în Figura 38.

Din figura 38 se poate observa că în anii 2014-2016 la nivelul județului Harghita, în proporție de 99.91% din emisiile totale de SO₂ a provenit din sectorul energiei; emisiile de NO_x au provenit în principal din sectorul energiei (55.92%) și din transport rutier (44.08%). Emisiile de NH₃ au provenit atât din sectorul energiei cât și din agricultură în proporție de 56.09%, respectiv 44.92%.

Contribuția celor 4 municipii din județul Harghita la emisiile de poluanți cu efect de acidifiere în anul 2016 poate fi observată analizând Figura 39.

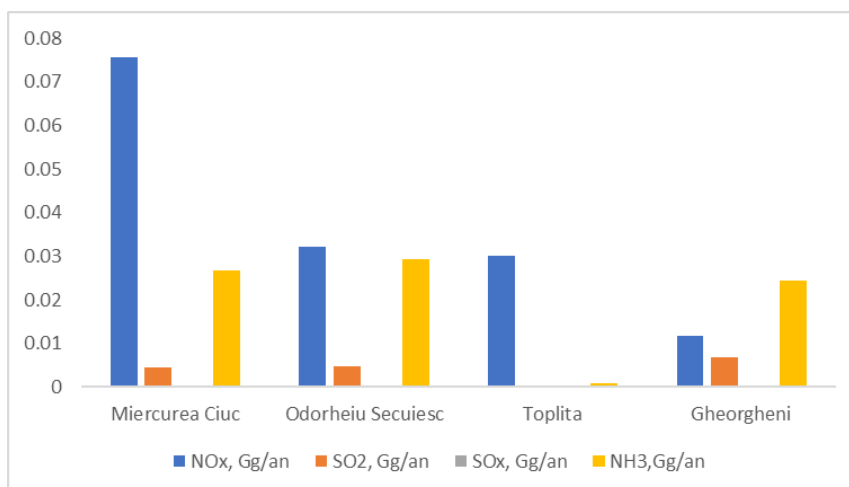


Figura 39. Concentrațiile de poluanți emiși cu efect de acidifiere la nivelul municipiilor din județul Harghita

3.4.2 Emisii de precursori ai ozonului

Emisiile de compuși organici volatili nemetanici (NMVOC), oxizi de azot (NO_x), monoxid de carbon (CO) și metan (CH_4) contribuie la formarea ozonului de la nivelul solului (troposferă).

Ozonul este un oxidant puternic, iar ozonul troposferic poate avea efecte adverse asupra sănătății umane și a ecosistemelor. Este o problemă în special în timpul lunilor de vară.

Concentrațiile mari de ozon la nivelul solului afectează în mod negativ sistemul respirator uman și există dovezi că expunerea pe termen lung accelerează declinul funcției pulmonare cu vârsta și poate afecta dezvoltarea funcției pulmonare. Unele persoane sunt mai vulnerabile la concentrații mari decât altele, cu efectele cele mai grave, în general, la copii, astmatici și persoanele în vârstă. Concentrațiile mari în mediul înconjurător sunt dăunătoare culturilor și pădurilor, reducerea randamentelor, cauzând pagube frunzelor și reducând rezistența la boli.

Ozonul este un poluant secundar deoarece, spre deosebire de alți poluanți, nu este emis direct de vreo sursă de emisie, ci se formează sub influența radiațiilor ultraviolete, prin reacții fotochimice în lanț între o serie de poluanți primari (precursori ai ozonului: NO_x , compuși organici volatili (COV), monoxid de carbon).

Contribuția principalelor surse de emisie la totalul emisiilor de poluanți precursori ai ozonului (NO_x , NMVOC și CO) este prezentată în Figura 40.

Analizând Figura 40, se poate observa că în perioada 2014 – 2016 cea mai mare contribuție la emisiile precursorilor de ozon o are producerea energiei, care contribuie cu 89.80% din emisiile CO, 88.34% din cele de NMVOC și 55.92% din cele de NO_x . Transporturile au o contribuție majoritară, de 44.07% la emisiile de NO_x , iar agricultura are o contribuție de doar 0.82%, la emisiile NMVOC.

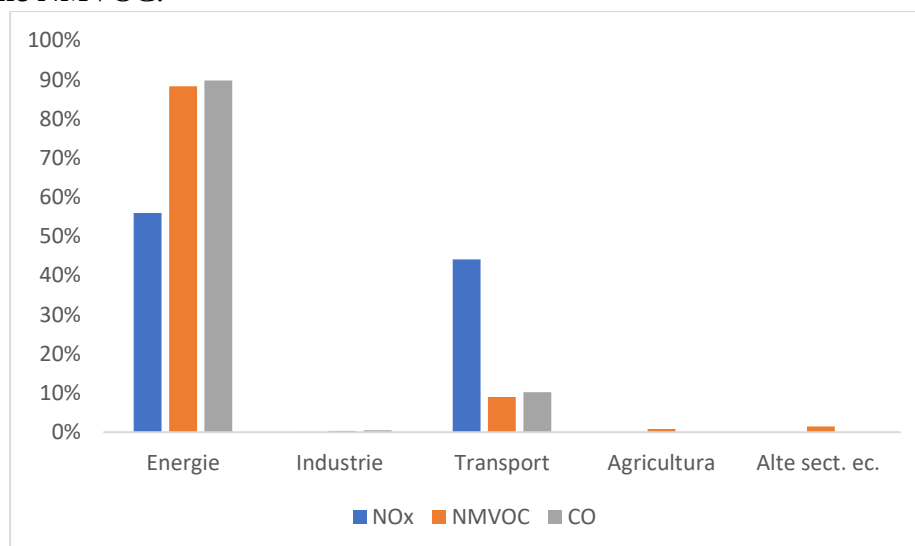


Figura 40. Contribuția principalelor surse de emisie a emisiile de poluanți precursori ai ozonului

Contribuția celor 4 municipii din județul Harghita la emisiile de poluanți precursori ai ozonului în anul 2016 poate fi observată analizând Figura 41.

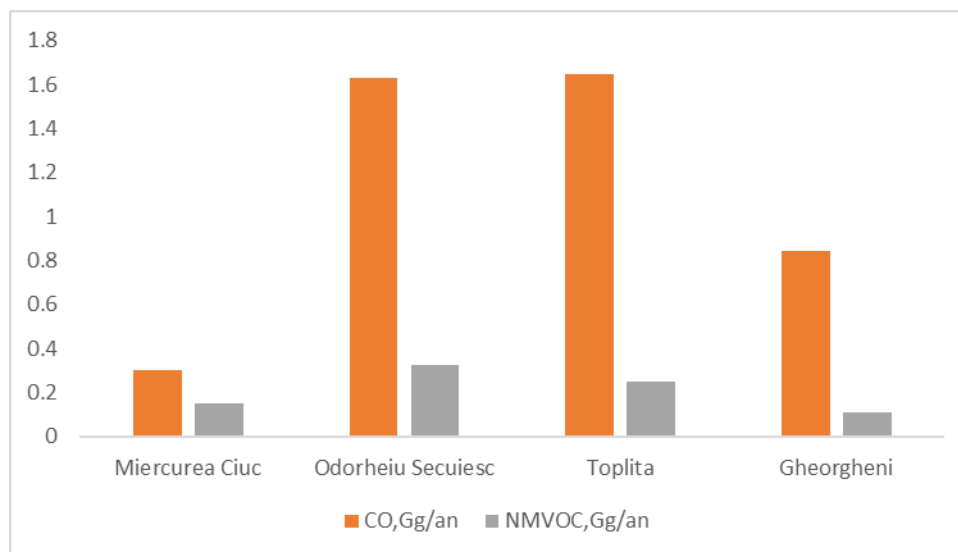


Figura 41. Concentrațiile de precursori ai ozonului la nivelul municipiilor din județul Harghita

3.4.3 Emisii de particule primare și precursori secundari de particule

Studiile epidemiologice indică existența unei asocieri între expunerea pe termen lung și scurt la poluarea cu particule fine și diferite efecte semnificative asupra sănătății. Particulele fine au efecte adverse asupra sănătății umane și pot fi responsabile pentru și/sau să contribuie la o serie de probleme respiratorii. În acest context, particulele fine se referă la particulele primare în suspensie ($PM_{2.5}$ și PM_{10}) și emisiile de precursori ai particulelor secundare (NO_x , SO_2 și NH_3), care sunt transformați parțial în particule fine, prin reacții fotochimice care se produc în atmosferă.

În atmosferă, în prezența luminii, dioxidul de sulf se oxidează fotochimic la trioxid de sulf, care, în reacție cu vaporii de apă din atmosferă, determină formarea de aerosoli de acid sulfuric și de sulfați (așa numitele pulberi secundare).

Oxizii de azot (NO_x), ca urmare a unor transformări fotochimice în prezența altor poluanți (ozonul, hidrocarburile) și în reacție cu vaporii de apă din atmosferă, determină formarea acidului azotic, dar și a unor pulberi secundare, după combinarea cu alte gaze din atmosferă (ex. azotat de amoniu).

Figura 42 prezintă contribuția principalelor surse de emisie la totalul emisiilor de particule primare în suspensie.

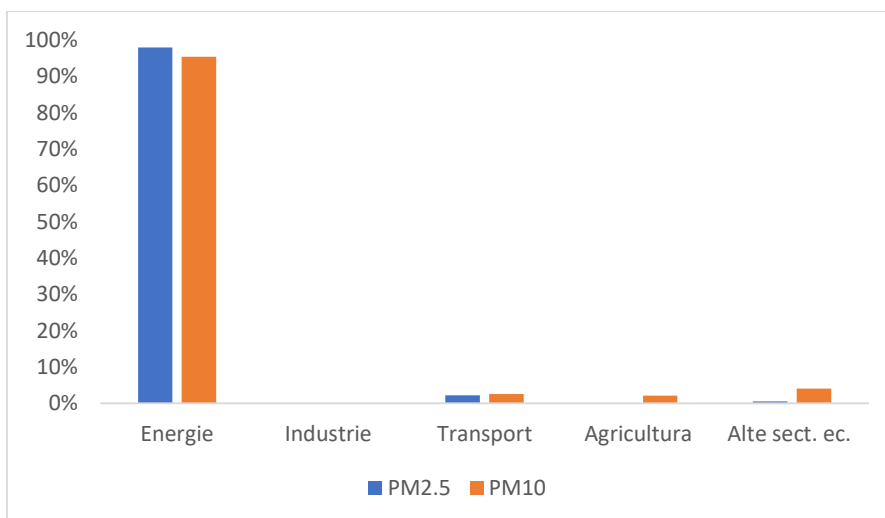


Figura 42. Contribuția principalelor surse de emisie la emisiile de particule primare în suspensie

Se constată că în perioada 2014-2016 marea majoritate a emisiilor de pulberi micronice au provenit din sectorul energiei, în proporție de 95.44% în cazul PM_{10} și 98.00% în cazul $PM_{2.5}$. Deși se vorbește mult despre reducerea emisiilor a particulelor în suspensie provenite din gazele de eșapament, în prezent nu există acțiuni de reducere a emisiilor de PM provenite de la uzura frânelor, uzura rutieră, uzura anvelopelor și resuspensia prafului. Aceste surse de "non-evacuare" contribuie cu adesea mai mult decât gazele de eșapament la concentrațiile de PM din mediul ambiant din orașe, iar contribuția lor relativă la PM ambiantal este destinată să crească în viitor, prezentând provocări evidente în materie de cercetare și formarea politicilor de mediu (Amato et al., 2014).

Contribuția celor 4 municipii din județul Harghita la emisiile de particule în suspensi în anul 2016 poate fi observată analizând Figura 43.

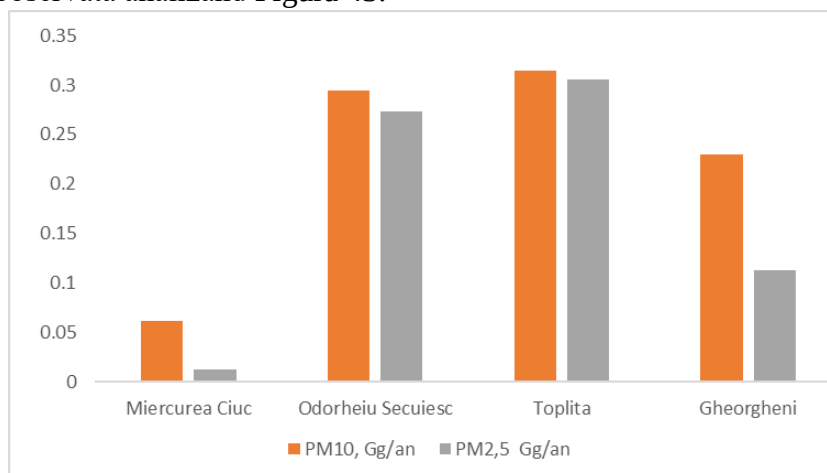


Figura 43. Concentrațiile de particule de suspensie emise în atmosferă la nivelul municipiilor din județul Harghita

3.4.4 Emisii de metale grele

Metalele grele (cum ar fi cadmiul, mercurul și plumbul) sunt toxice și pot afecta numeroase funcții ale organismului. Pot avea efecte pe termen lung prin capacitatea de acumulare în țesuturi. Foarte important este faptul că se acumulează în mediu și organismul uman, cu posibilitatea de a produce în mod insidios alterări patologice grave.

Metalele grele se concentrează la nivelul fiecărui nivel trofic datorită slabei lor mobilități, respectiv concentrația lor în plante este mai mare decât în sol, în animalele erbivore mai mare decât în plante, în țesuturile carnivorelor mai mare decât la erbivore, concentrația cea mai mare fiind atinsă la capetele lanțurilor trofice, respectiv la răpitorii de vârf și implicit la om.

Poluanții de tip metale grele sunt deosebit de periculoși prin remanența de lungă durată în sol și datorită preluării lor de către plante și animale. Acestor elemente de toxicitate li se adaugă posibilitatea combinării metalelor grele cu minerale și oligominerale, devenind blocați ai acestora, frustrând organismele de aceste elemente indispensabile vieții.

Există patru categorii de surse de emisie: staționare (procese industriale, arderile industriale și casnice), mobile (trafic auto), naturale (erupții vulcanice, incendii de pădure) și poluările accidentale (deversări, incendii industriale).

O dată ajunse în mediu, metalele grele suferă un proces de absorbție între diferitele medii de viață (aer, apă, sol), dar și între organismele din ecosistemele respective. Astfel, din aer, metalele grele pot fi inhalate direct sau pot contribui la poluarea solului prin precipitații. Din solul contaminat, plantele, pe de o parte, asimilează metalele dizolvate, iar, pe de altă parte, se produce poluarea prin infiltrație a apelor subterane, din care, ulterior, are loc transferul poluanților spre apele de suprafață și spre cele potabile. Plantele contaminate cu metale grele reprezintă hrană pentru animale și om.

Contribuția principalelor surse de emisie la totalul emisiilor de metale grele (Pb, Cd și Hg) este prezentată în Figura 44 pentru perioada 2007-2016.

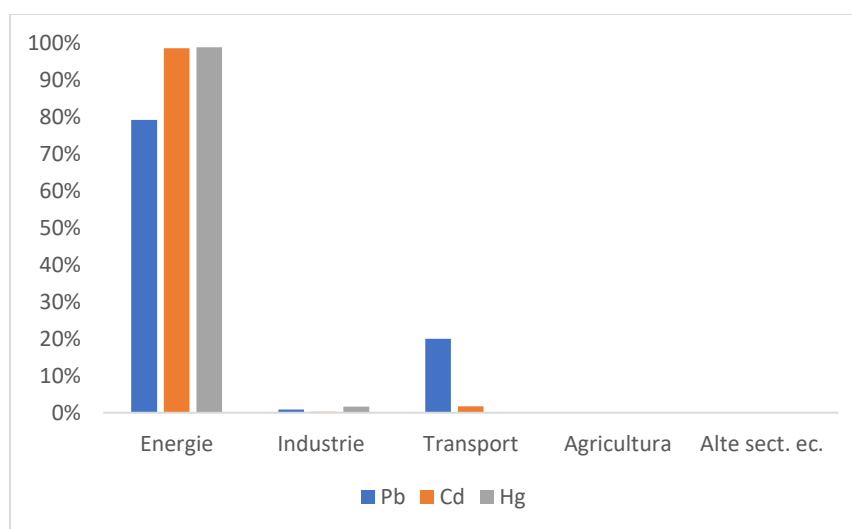


Figura 44. Contribuția principalelor surse de emisie la emisiile de metale grele

În perioada sus menționată, la nivelul județului Harghita, contribuția majoră la emisiile de metale grele aparține sectorului energiei, care a contribuit la emisiile totale din perioada 2014 – 2016 cu 79.22% pentru Pb, 98.93% pentru Hg și 98.62% pentru Cd.

Contribuția celor 4 municipii din județul Harghita la emisiile de metale grele în anul 2016 poate fi observată analizând Figura 45.

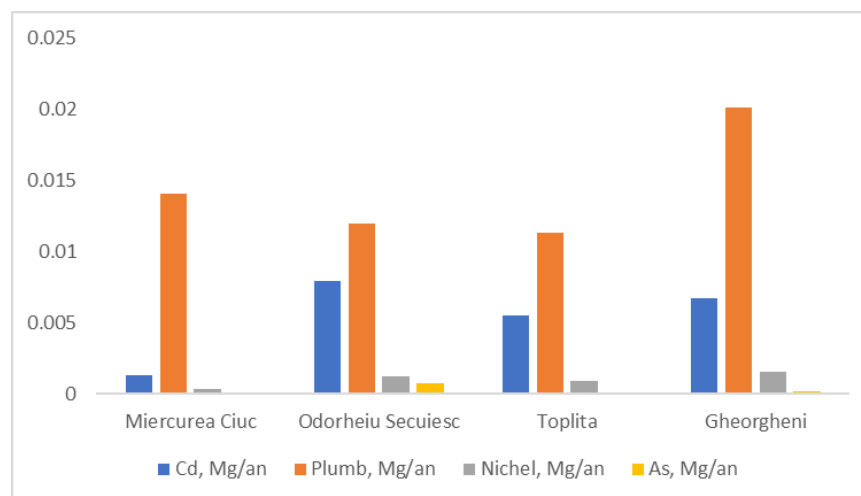


Figura 45. Concentrațiile de metale grele emise în atmosferă la nivelul municipiilor din județul Harghita

3.4.5 Emisii provenite din sectorul transporturilor. Transportul rutier și transportul feroviar

Transport rutier

La nivelul județului Harghita, conform datelor obținute prin interogarea bazelor de date existente pe site-ul <http://statistici.INSSE.ro>, situația categoriilor de drumuri publice în funcție de capacitatea portantă pentru drumurile naționale, județene și comunale din județul Harghita la sfârșitul anului 2016 se prezintă astfel (Tabel 11):

Tabel 11. Situația drumurilor publice din județul Harghita la sfârșitul anului 2016

Categorii drumuri publice	Capacitatea portantă				Lungime total (km)
	Modernizate (km)	Cu îmbrăcămînți ușoare rutiere (km)	Pietruite (km)	De pământ (km)	
Naționale	441	2	0	0	443
Județene	347	93	282	123	845
Comunale	42	147	341	267	797

În tabelul 12 este prezentată situația covoarelor bituminoase (km) realizate în perioada 2015 – 2017 și propunerea de realizare a covoarelor bituminoase în perioada 2018 -2020 în județul Harghita. Pentru perioada 2018-2020 pentru întreg județul Harghita s-a propus realizarea a 361511 km de acoperiri cu covor bituminos.

Tabel 12 Covoarele bituminoase realizate (km) în perioada 2015 – 2017 și propunerea de realizare a covoarelor bituminoase în perioada 2018 -2020 în județul Harghita

	2015	2016	2017	2018 - 2020
Regiunea Ciuc	7691	5007	7884	145745
Regiunea Odorhei	9747	11103	10175	149855
Regiunea Gheorgheni	3915	0	7716	65911
Total județ	21353	16110	25775	361511

Județul Harghita este traversat de drumul european E578, de drumurile naționale DN11B, DN12, DN12A, DN12C, DN13A, DN13B, DN13C, DN15 și de drumurile județene DJ121G, DJ123A, DJ124A, DJ125, DJ126, DJ132, DJ134, DJ137, DJ14, DJ174B.

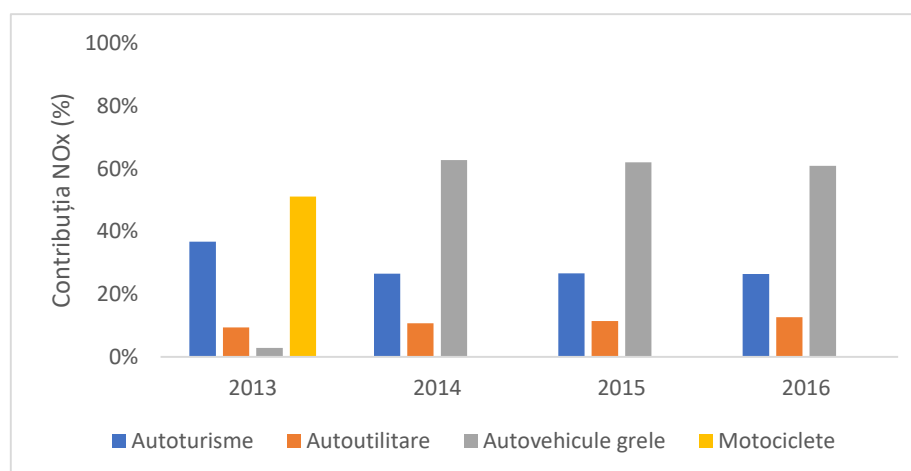
Tabel 13 Media și cantitatea totală a poluanților emiși în atmosferă din transportul rutier

		NO _x (t)	NH ₃ (t)	CO (t)	NMVOC (t)	PM ₁₀ (t)	PM _{2.5} (t)	Pb (kg)	Cd (kg)	Ni (kg)
Total	Autoturisme	2159.78	24.09	5199.89	726.59	106.66	91.03	52.29	1.32	3.94
	Autoutilitare	715.93	2.24	1020.64	120.09	42.35	37.78	14.61	0.34	1.33
	Autov. grele	2248.55	1.62	607.87	147.01	81.30	70.02	55.85	0.80	2.65
	Motociclete	1724.44	0.51	350.83	82.85	13.41	7.86	44.90	0.50	1.33
Media	Autoturisme	539.94	6.02	1299.97	181.65	26.67	22.76	13.07	0.33	0.99
	Autoutilitare	178.98	0.56	255.16	30.02	10.59	9.45	3.65	0.08	0.33
	Autov. grele	562.14	0.40	151.97	36.75	20.32	17.50	13.96	0.20	0.66
	Motociclete	431.11	0.13	87.71	20.71	3.35	1.97	11.22	0.12	0.33

Conform Centrului de Studii Tehnice Rutiere și Informatică în anul 2015 traficul mediu zilnic anul pe drumurile județene din județul Harghita a însumat totalul de 38661 de vehicule, iar pe traficul anual mediu pe drumurile naționale care străbat județul a fost de 98534 de vehicule. Valoarea MZA (vehicule fizice/24 ore) a traficului rutier în anul 2015 pe drumurile naționale care străbat județul Harghita a fost de între 839 – 8301, iar acest număr până în anul 2025 ar putea crește conform prognozei traficului rutier, ajungând la 12375.

Conform inventarului online al emisiilor de poluanți în atmosferă pentru anii 2013-2016, în sectorul de transport rutier din județul Harghita, media cantităților și suma cantităților de poluanți emiși și contribuția diferitelor tipuri de vehicule la emisiile poluanților sunt prezentate în Tabelul 13.

Emisiile de substanțe acidifiante și eutrofizante și tendința acestora provenite din traficul rutier sunt prezentate în Figura 46 pentru perioada 2013-2016. Contribuția autovehiculelor grele,



incluzând și autobuzele la emisiile de NO_x , prezintă o tendință de menținere pentru perioada 2014-2016, contribuind în medie cu 62% iar în cazul emisiilor de NH_3 prezintă o tendință de creștere, contribuind în medie cu 6%. În cazul emisiilor de NH_3 autoturismele au contribuția cea mai mare pentru toată perioada analizată, prezentând o tendință de creștere raportat la anul 2013, și o tendință de menținere pentru perioada 2014-2016. Conform datelor furnizate de APM HR, emisiile de SO_2 din transporturi nu au fost inventariate.

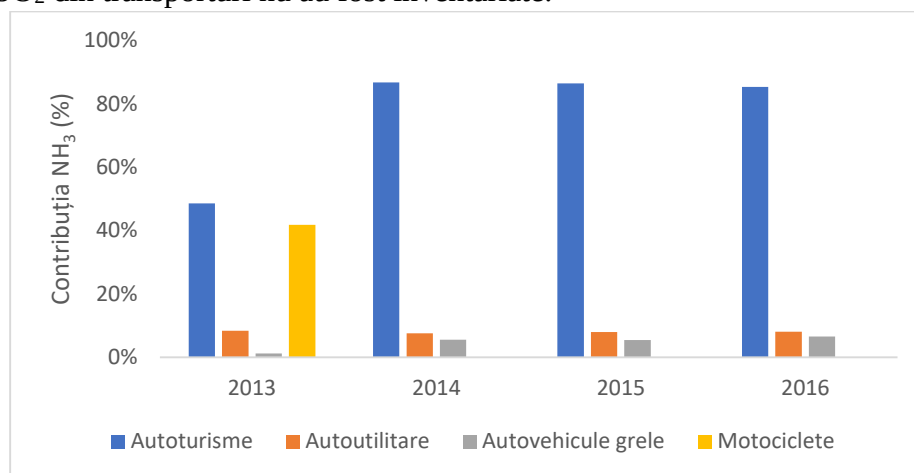
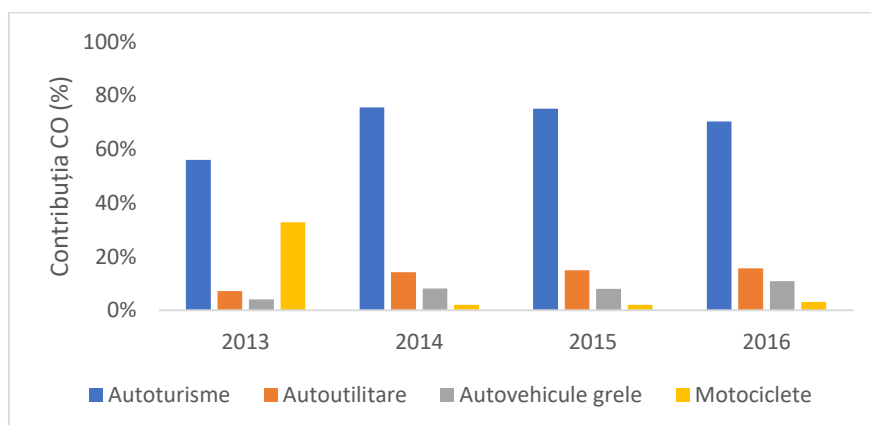


Figura 46. Contribuția diferitelor tipuri de vehicule la emisiile poluanților cu efect de acidifiere și eutrofizare

Contribuția emisiilor de precursori ai ozonului din sectorul transportului rutier pentru perioada 2013-2016, la nivelul județului Harghita sunt prezentate în Figura 47.



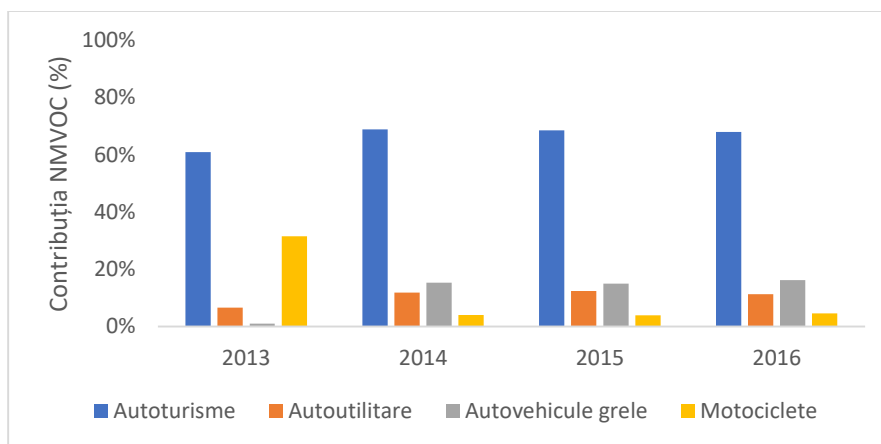


Figura 47. Contribuția diferitelor tipuri de vehicule la emisiile poluanților precursori ai ozonului

Contribuția pentru poluantul NO_x în cazul emisiilor precursore de ozon este același ca și în cazul figurii 46. Ceea ce privește emisiile de CO provenite de la autoturisme, față de 2013 acestea prezintă o tendință de creștere, iar raportată la perioada 2014-2016, se poate observa o tendință de scădere ușoară. Pentru celelalte categorii de vehicule, se observă o tendință de creștere, contribuția ajungând de la 14.92% în 2015 la 15.61% în 2016 în cazul autoutilitarelor, de la 7.99% în 2015 la 10.87% în cazul autovehiculelor grele. Emisiile provenite de la motociclete, prezintă și ele o tendință de creștere.

În cazul emisiilor de NMVOC provenite de la autoturisme, se prezintă o tendință de creștere raportat la anul 2013, dar începând cu anul 2014 acesta a început să scadă, contribuția ajungând de la 68.84% în 2014 la 67.99% în 2016. O contribuție mai semnificativă o au autovehiculele grele (care de asemenea prezintă o tendință de creștere), ajungând la 16.19% în 2016.

În cazul emisiilor de particule în suspensie PM_{10} și $\text{PM}_{2.5}$ provenite din transporturi se observă o tendință de scădere în cazul autoturismelor, PM_{10} ajungând de la 73.28% în 2013 la 31.63% în 2016, iar $\text{PM}_{2.5}$ de la 79.61% în 2013 la 30.24% în 2016. Tendința de scădere se poate observa și în cazul autoutilitarelor și motocicletelor. Dacă ne uităm la Figura 48 putem observa tendința de creștere în cazul autovehiculelor grele, acestea ajungând de la 1.35% în 2013 la 47.29% în cazul PM_{10} și de la 1.35% în 2013 la 48.16% în cazul $\text{PM}_{2.5}$.

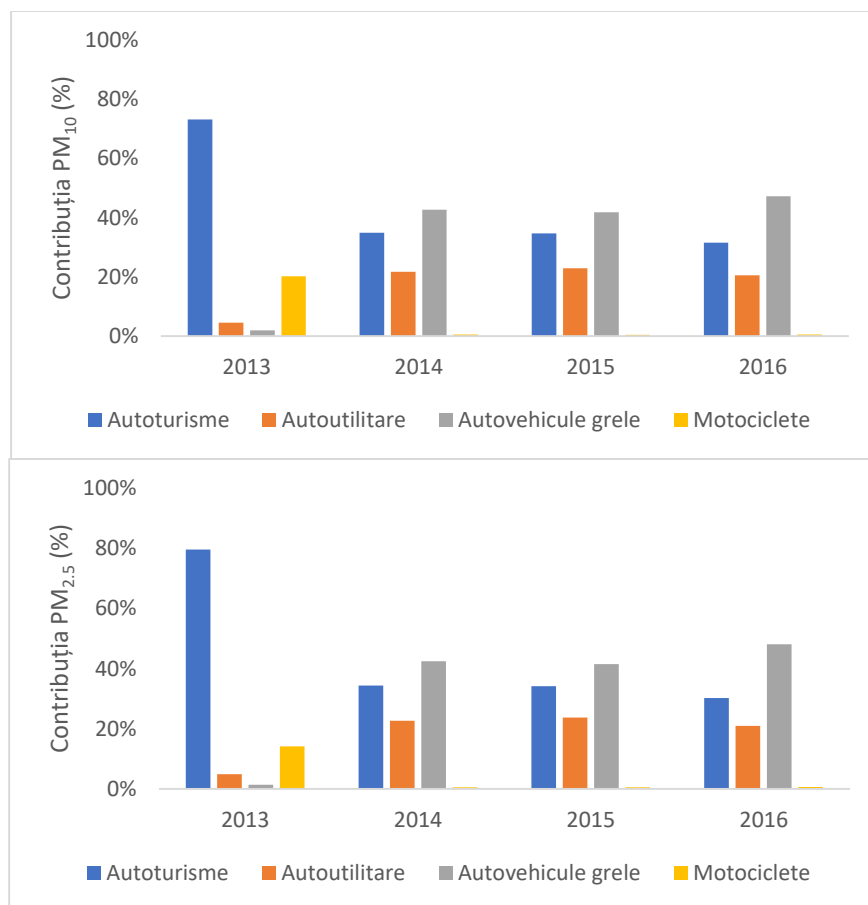


Figura 48. Contribuția diferitelor tipuri de vehicule la emisiile de particule primare în suspensie

Din Figura 49 reiese că cea mai mare contribuție la emisiile de plumb în atmosferă din sectorul transporturi în 2016 au avut autovehiculele grele incluzând și autobuzele cu 44,78% urmate de autoturisme cu 38,02%. În cazul autovehiculelor grele se poate observa o tendință de creștere, contribuția acestora în 2013 fiind de 0,56%. Tendință de creștere se poate observa și în cazul emisiilor de Pb provenite de la autoutilitare, în schimb pentru categoriile de autoturisme și motociclete, se poate observa o scădere semnificativă. În cazul emisiilor de Cd, se poate observa tendința de scădere pentru autoturisme și motociclete, și tendința de creștere privind autovehiculele grele și autoutilitarele.

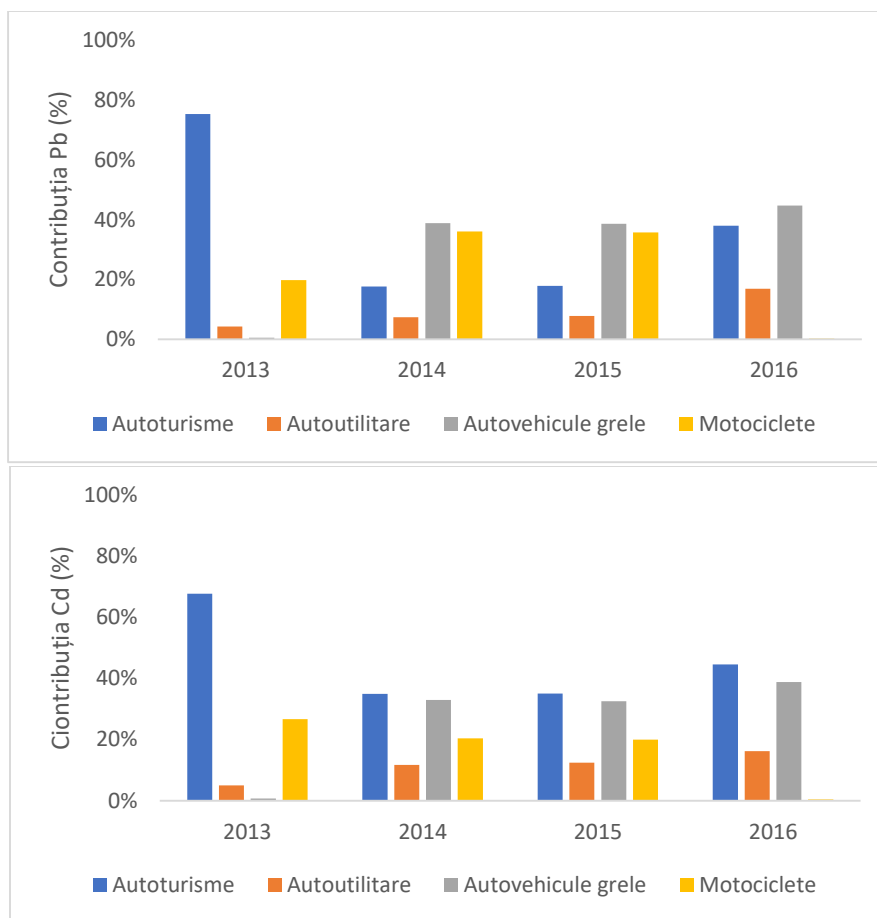


Figura 49. Contribuția diferitelor tipuri de vehicule la emisiile de metale grele

Transport feroviar

Transportul feroviar, de marfă și de călători se derulează pe linia 400 între kilometrii 333 și 454, traversând județul în direcția N-S, asigurând legătura cu capitala țării, legând depresiunea Ciuc de depresiunea Giurgeului, prin valea Oltului și valea Mureșului. Linia ferată se bifurcă la Siculeni, linia 501 de la kilometrul 0 la kilometrul 32, asigurând astfel circulația spre Moldova prin pasul Ghimeș-Palanca, iar de la Odorheiu Secuiesc, linia 308 de la kilometrul 0 la kilometrul 33, spre podișul Transilvaniei, municipiul Sighișoara. Rețeaua de căi ferate din zona Odorhei – Cristur este foarte săracă: două linii secundare, linia 308, Sighișoara - Odorheiu Secuiesc și linia 307 Praid - Tg. Mureș. Lungimea totală a liniilor de cale ferată în exploatare este de 207 km, din care 173 km sunt electrificate (conform datelor de pe <http://statistici.INSSE.ro>).

În ceea ce privește cantitățile înregistrate (Gg/an) și tendințele acestora în perioada 2015-2016 provenite din traficul feroviar a poluanților NH₃, NO_x și benzen, rezultatele sunt prezentate în Figura 50.

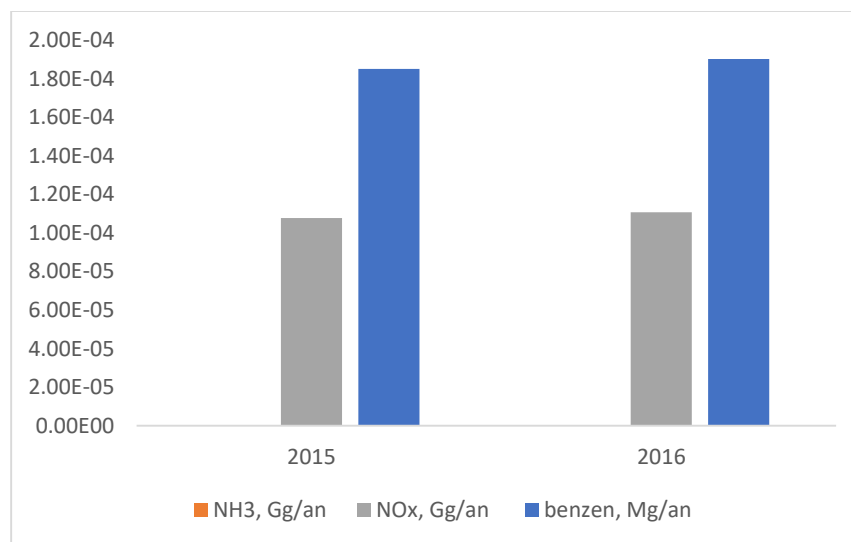


Figura 50. Cantitățile și tendințele concentrațiilor de NH₃, NO_x și benzen în perioada 2015-2016 la nivelul județului Harghita

Cantitățile emise și tendința acestora a poluanților precursori ai ozonului în perioada 2015-2016 provenite din traficul feroviar sunt prezentate în Figura 51.

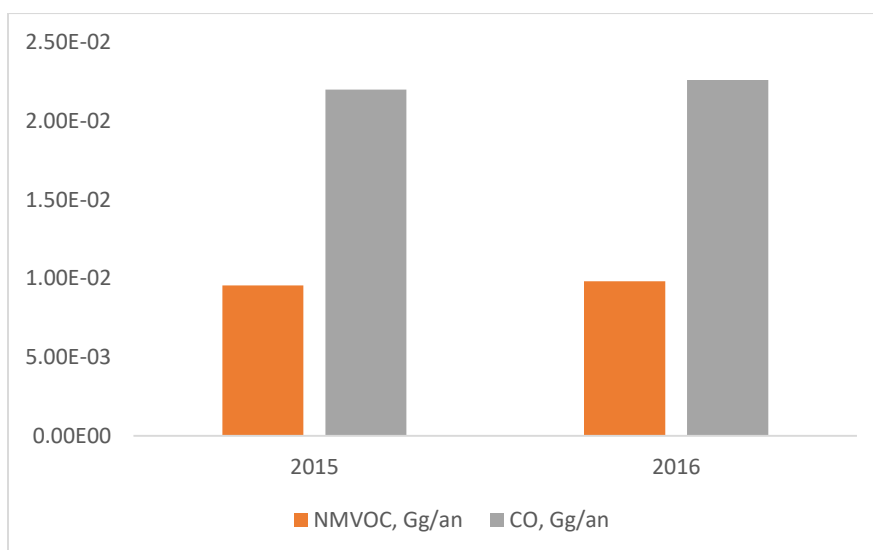


Figura 51 Cantitățile și tendințele concentrațiilor poluanților precursori ai ozonului în perioada 2015-2016 la nivelul județului Harghita

Cantitățile emise și tendința particulelor în suspensie în perioada 2015-2016 provenite din traficul feroviar sunt prezentate în figura 52.

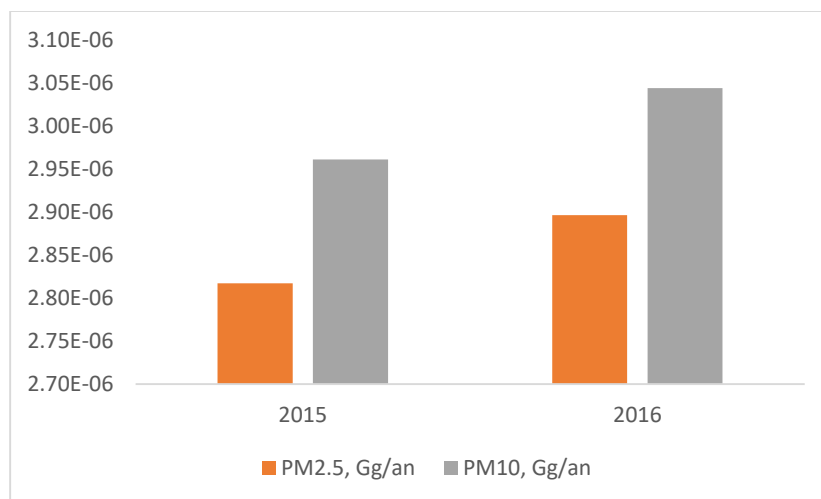


Figura 52 Cantitățile și tendințele concentrațiilor particulelor în suspensie în perioada 2015-2016 la nivelul județului Harghita

Cantitățile emise și tendința metalelor grele în perioada 2015-2016 provenite din traficul feroviar sunt prezentate în Figura 53.

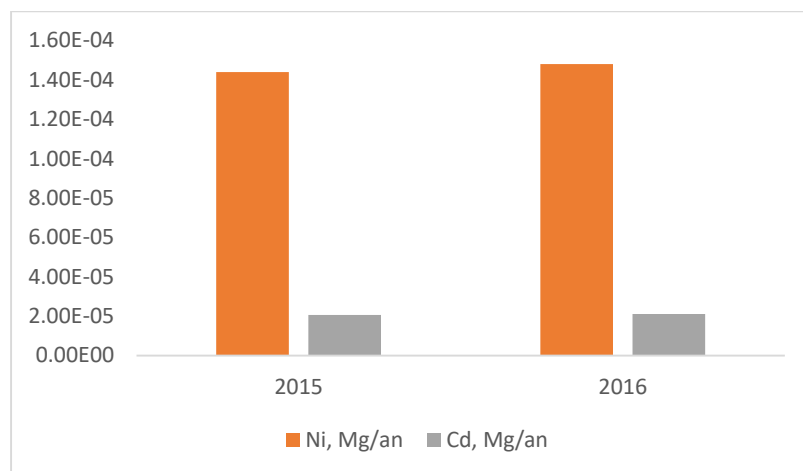


Figura 53 Cantitățile și tendințele concentrațiilor metalelor grele în perioada 2015-2016 la nivelul județului Harghita

În cazul tuturor poluanților emise din traficul feroviar prezentate detaliat în figurile de mai sus se poate observa o tendiță de menținere a cantităților pentru perioada 2015-2016. Pentru perioade anterioare anului 2015 nu există date privind acest sector de transport.

3.4.6 Emisii provenite din sectorul agriculturii

La nivelul județului Harghita, din suprafața totală 396208 ha reprezenta terenuri agricole conform Direcției pentru Agricultură și Dezvoltare Rurală în anul 2015, din care 76.134 ha (19.22%) teren arabil, 154.297 ha (38.94%) pășuni, 164.956 ha (41.63%) fâneață, 35 ha (0.01%) vii și 786 ha (0.20%) livadă.

Îngrășămintele utilizate în agricultura din România se împart în funcție de compoziția acestora în chimice și naturale.

Cele mai utilizate îngrășăminte chimice la nivelul teritoriului național se pot împărți în cinci grupe mari, astfel: îngrășăminte cu azot, îngrășăminte cu fosfor, îngrășăminte cu potasiu, îngrășăminte complexe și îngrășăminte cu microelemente.

Tabel 14 Situația îngrășămintelor chimice și natural în perioada 2011-2016

Categorie îngrășăminte	2011	2012	2013	2014	2015	2016
azotoase	1685	1454	1168	1154	1014	1167
fosfatice	943	78	607	587	661	605
potasice	916	683	549	528	564	545
naturale	434728	396763	669536	678565	600959	669536

Tabel 15 Efectivele de animale la nivelul județului Harghita în perioada 2011-2016

ANUL	Bovine total	Vaci	Ovine și Caprine	Porcine	Păsări
1990	122332	49030	278654	142617	1706361
1995	92595	52548	227718	92674	488121
1996	92679	45912	216208	93275	468082
1997	82623	43165	180314	81129	442213
1998	77001	41196	159177	77050	405808
1999	75202	40568	155366	74028	436067
2000	63375	38962	141598	57675	455391
2001	67089	40555	137096	57988	430335
2002	71859	41825	141087	66764	454100
2003	72880	41984	120792	58225	457700
2004	74162	42026	147032	53406	464300
2005	74225	42937	158676	53572	466300
2006	76132	44526	164970	52718	464780
2007	74460	43669	173812	51470	411825
2008	72887	40419	183722	41783	402865
2009	72297	39367	193212	35069	406908
2010	76923	36935	200724	32070	435318
2011	76807	36822	210911	30455	441927
2012	75709	36390	238092	29685	651907
2013	77005	36078	259753	33127	719202
2014	84589	38465	247756	28924	731420
2015	86981	38569	273536	29868	665126
2016	89155	38751	288385	30590	402531

În județul Harghita, în anul 2016 au fost utilizate 2317 tone de îngrășăminte chimice și 669536 tone de îngrășăminte naturale 100% substanță activă pe o suprafață totală de 14938 ha (conform datelor furnizate de Direcția pentru Agricultură și Dezvoltare Rurală și de Centrul de Studii Tehnice Rutiere și Informatică). Situația utilizării îngrășămintelor chimice și naturale în intervalul de timp 2011 – 2016 la nivelul județului se prezintă în Tabelul 14 (cantitățile sunt exprimate în tone 100% substanță activă).

Evoluția efectivelor de animale din județul Harghita se poate urmări în tabelul 15. Dacă analizăm efectivele de animale din 1990 până în prezent, se pot observa fluctuații semnificative. Se constată o scădere drastică față de anul 1990 până în 2000. Începând din anul 2000, dar mai ales după 2007 a început revenirea la bovine, ovine și păsări. Cea mai mare scădere a efectivelor observăm la porcine și la păsări, ajungând la o cincime față de 1990, județul nefiind un județ cerealier. La ovine avem cea mai spectaculoasă revenire, efectivele ajungând la nivelul anului 1990. Efectivul de bovine a înregistrat o scădere drastică până în anul 2000, ajungând la un efectiv de 63.375, față de 122.332 capete din 1990, după care datorită politicii agrare favorabile a crescut ajungând la 89.155 capete din anul 2016. Efectivul de vaci a înregistrat o fluctuație mult mai mică, cu o scădere provocată de trecerea în Uniunea Europeană, de prețul scăzut de achiziționare a laptelui și de dispariția unităților mici de procesare. La bovine se observă o ameliorare a calității efectivelor și din acest motiv producția de lapte pe cap de vacă furajată aproape s-a dublat.

În cea ce privește emisiile provenite din agricultură dispunem de date numai din sectorul de activitate de creșterea puilor de carne și găini ouătoare. Cantitățile de poluanți emiși din acest sector de activitate este prezentat în tabelul de mai jos (Tabel 16):

Tabel 16 Cantitățile de poluanți emiși din sectorul de activitate agricultură în perioada 2013-2016

Poluanți emiși	Managementul dejecțiilor animaliere – găini ouătoare (3.B.4.g.i.)				Managementul dejecțiilor animaliere – Pui de carne (3.B.4.g.ii.)			
	2013	2014	2015	2016	2013	2014	2015	2016
CO, Gg/an								0,090676
NM VOC, Gg/an					0,04330	0,02662		0,000089
PM10, Gg/an				0,000272	0,00787	0,01384		
PM2,5, Gg/an				0,000032	0,00106	0,00186		

3.4.7 Emisii provenite din sectorul energiei

Contribuția sectoarelor de activitate conform codurilor NFR din energie la emisiile de poluanți cu efect de acidifiere (NO_x, SO_x și NH₃), la nivelul județului Harghita pentru perioada 2013-2016 este prezentată în Figura 54.

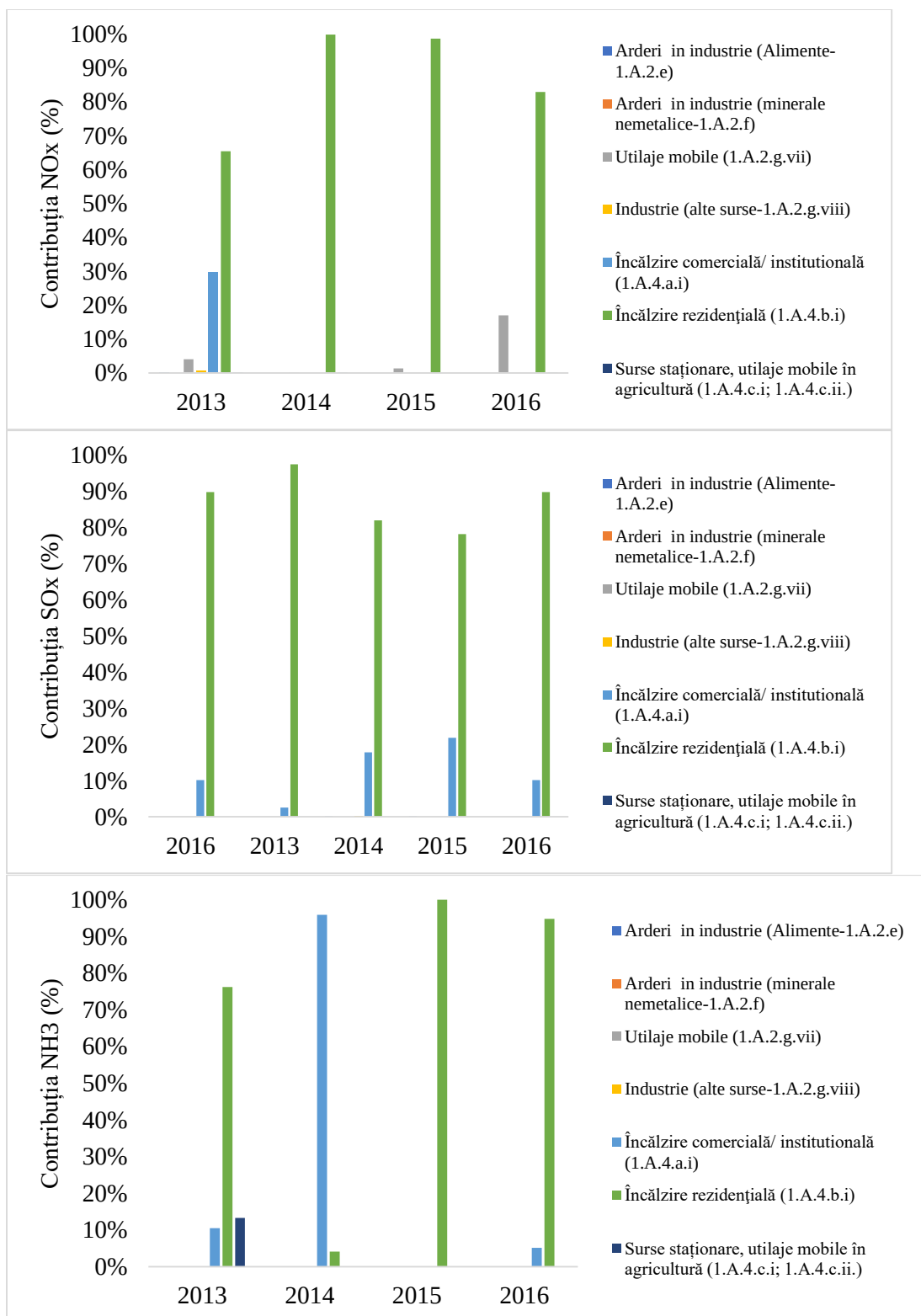


Figura 54. Contribuția sectoarelor de activitate din energie la emisiile de poluanți cu efect de acidifiere

Cele mai importante contribuții la totalul emisiilor de acidifianți din sectorul energiei în județul Harghita în perioada 2013-2016 le-au avut arderile în sectorul rezidențial și încălzirea comercială/instituțională pentru toate cele trei poluanți menționați mai sus. În cazul emisiilor de SO_x și NO_x pentru sectorul încălzire rezidențială se observă o tendință de scădere ușoară, iar pentru poluantul NH₃ o tendință de creștere.

Contribuția sectoarelor de activitate din energie la emisiile de poluanți precursori ai ozonului (NO_x, CO, NMVOC), este prezentată în Figura 55.

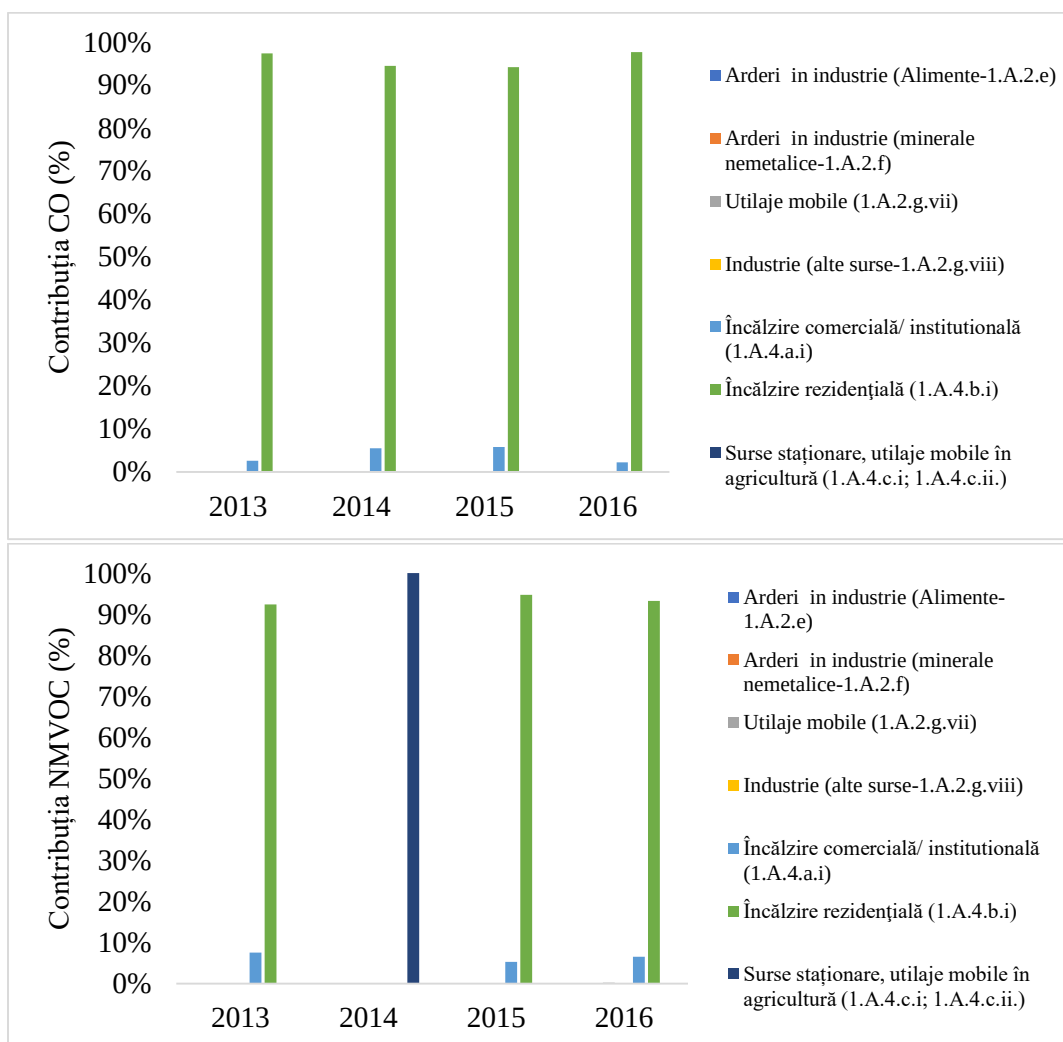


Figura 55. Contribuția sectoarelor de activitate din energie la emisiile de poluanți precursori ai ozonului

În perioada 2013-2016, la nivelul județului Harghita, dintre activitățile din sectorul energiei, arderile în sectorul rezidențial au contribuit majoritar la emisiile de poluanți precursori ai ozonului, și anume cu cca. 97% în 2013, 94% în 2014 și 2015, iar în 2016 cu 97% la emisiile de CO, și cu cca. 92% în 2013, 95% în 2015 și 93% în 2016 pentru NMVOC. În ambele cazuri se poate observa o tendință de menținere sau creștere ușoară a cantităților.

Contribuția sectoarelor de activitate din energie la emisiile de particule primare în suspensie este prezentată în Figura 56 pentru perioada 2013-2016.

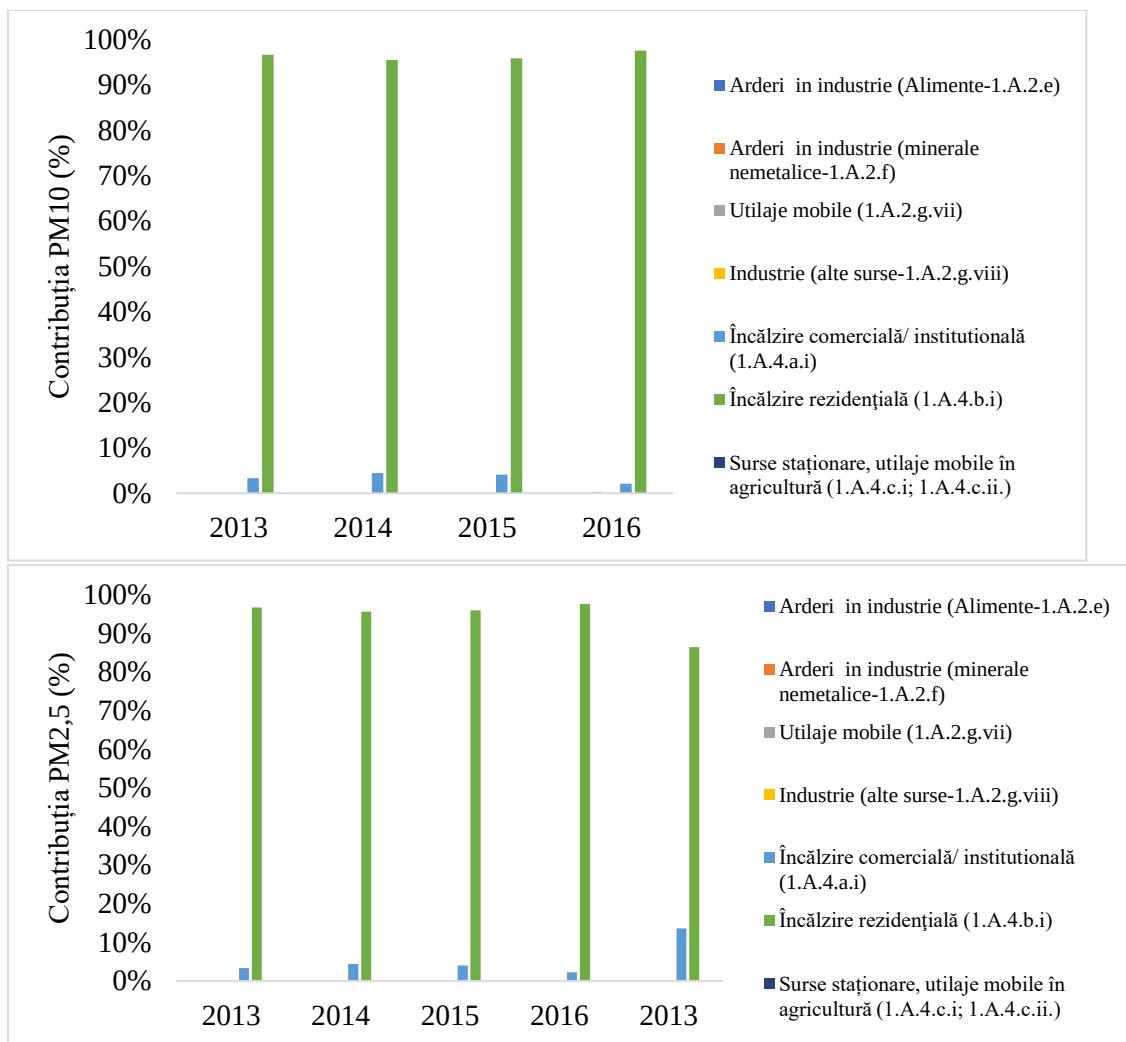


Figura 56. Contribuția sectoarelor de activitate din energie la emisiile de particule primare în suspensie

Arderile în sectorul rezidențial au contribuit majoritar, cu cca. 96% atât la emisiile de $PM_{2.5}$ cât și la emisiile de PM_{10} .

Contribuția sectoarelor de activitate din energie la emisiile de metale grele este reprezentată în Figura 57.

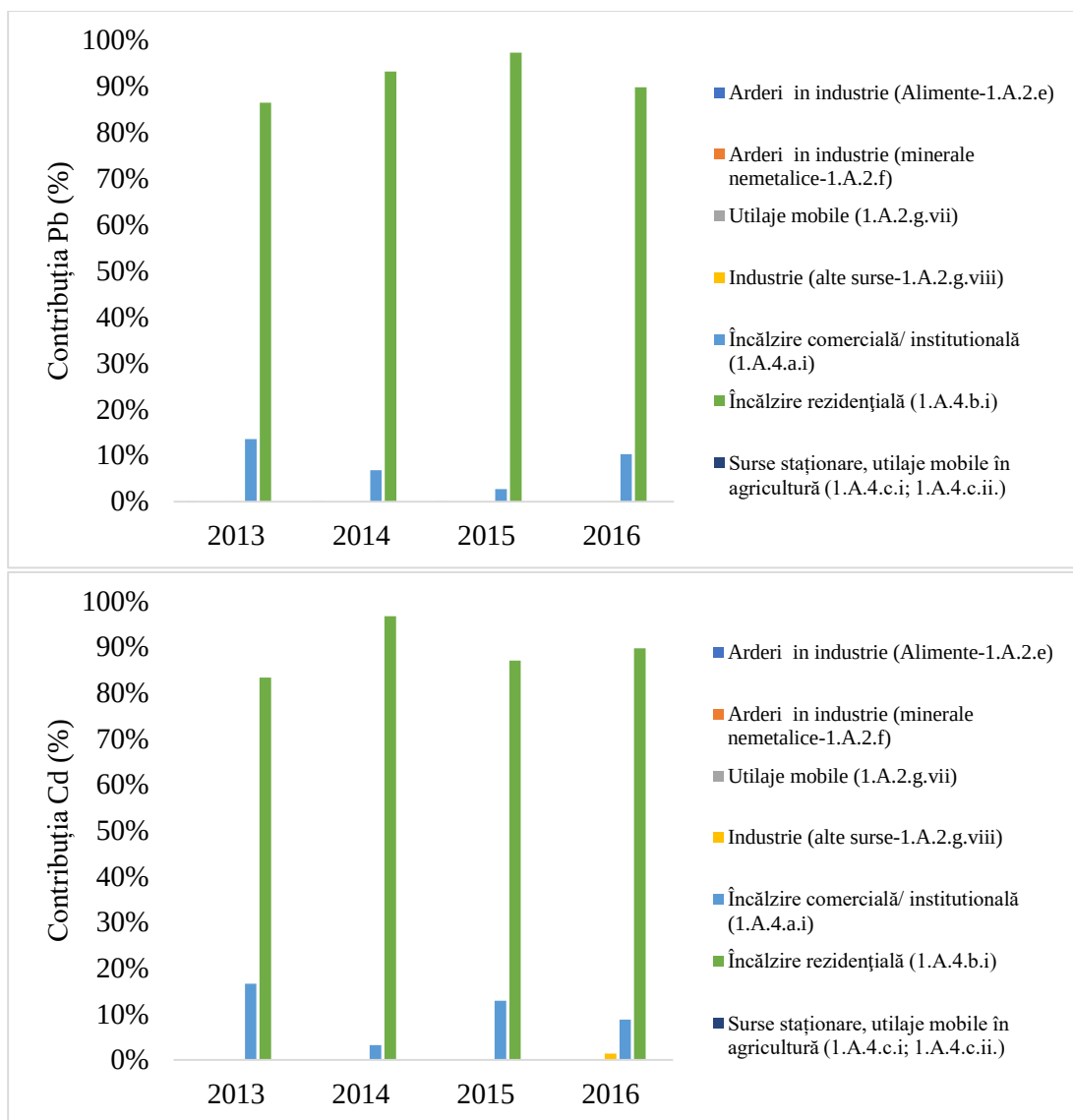


Figura 57. Contribuția sectoarelor de activitate din energie la emisiile de metale grele

Se constată că în anii 2013-2016, din sectorul energiei, arderile în sectorul rezidențial au contribuit majoritar atât la emisiile de Cd (83% în 2013; 97% în 2014; 87% în 2015; 90% în 2016) cât și la emisiile de Pb (86% în 2013; 97% în 2014; 87% în 2015 și 90% în 2016), prezentând o tendință de menținere a concentrațiilor în cazul ambilor poluanți.

3.4.8 Emisii provenite din sectorul industriei

Conform inventarului online al emisiilor de poluanți în atmosferă pentru perioada 2013-2016, în sectorul industrial din județul Harghita, cantitățile și tendințele poluanților emiși din cele mai importante surse de emisie din sectorul industriei cu efect de acidifiere sunt prezentate în Figura 58. Pentru sectoarele de fabricare aluminiu și fabricare alte metale în perioada 2013-2016 nu există date de emisie disponibile.

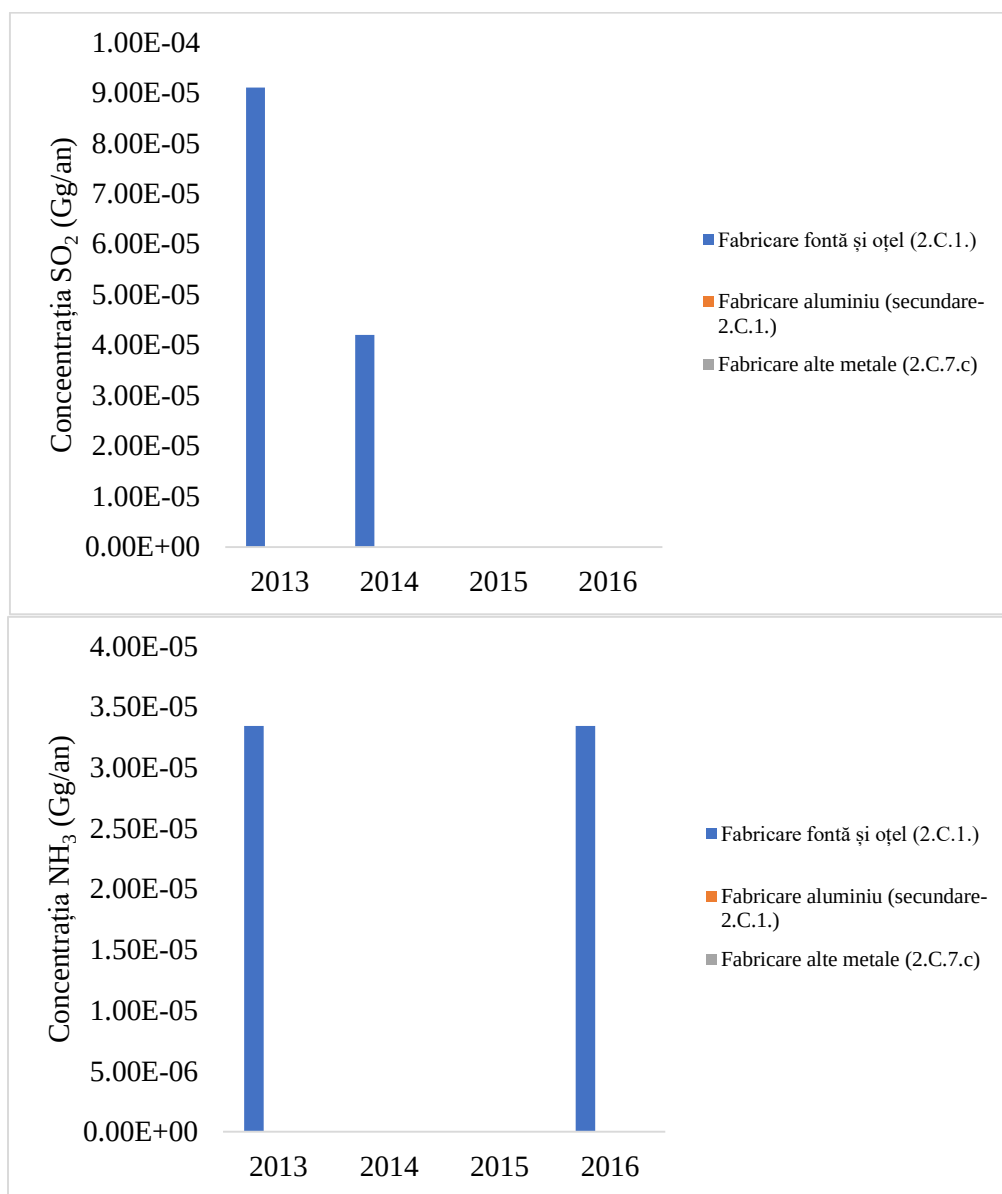


Figura 58. Contribuția sectoarelor de activitate din industrie cu efect de acidifiere

Contribuția și tendințele emisiilor de poluanți precursori ai ozonului provenite din industrie sunt prezentate în Figura 59. Contribuția emisiilor de NMVOC și sectoarele de activitate din care provin aceste emisii sunt prezentate în Figura 60.

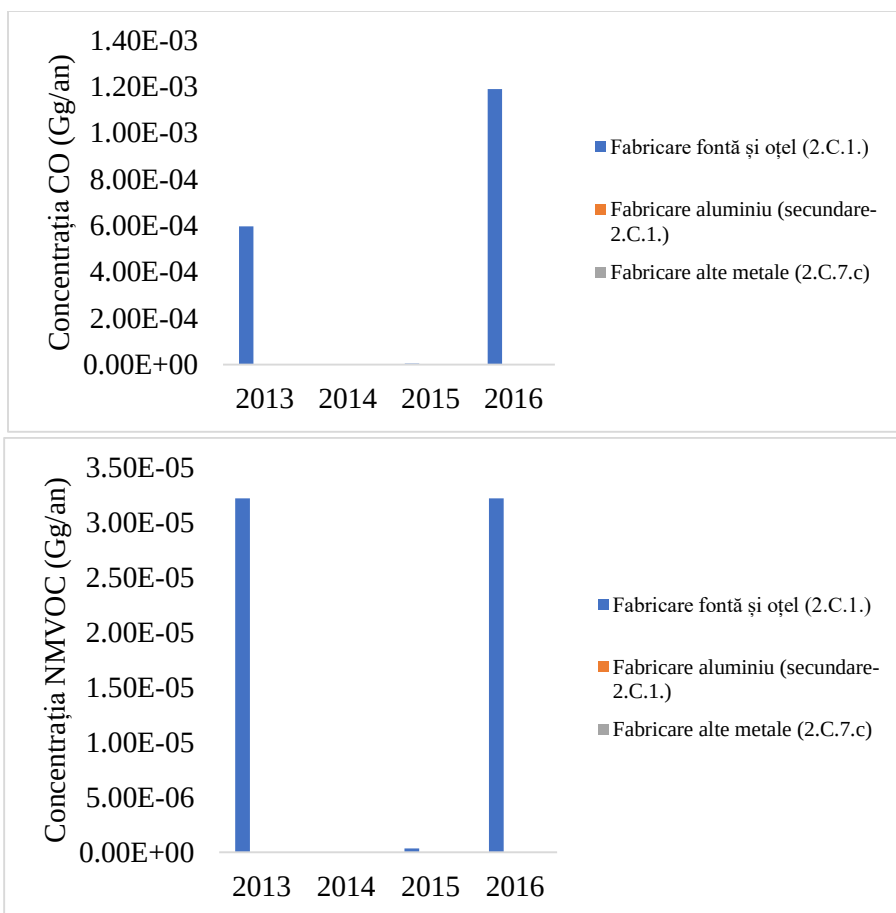


Figura 59. Contribuția emisiilor de poluanți precursori ai ozonului în perioada 2013-2016

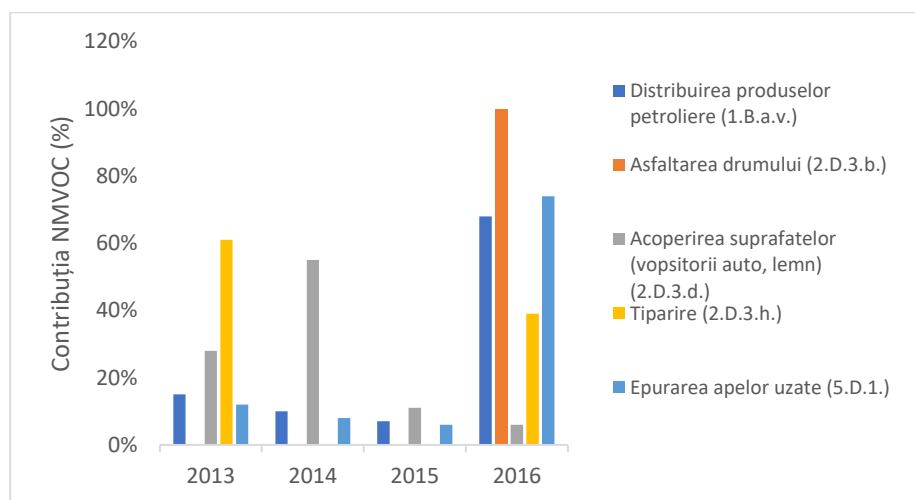


Figura 60. Contribuția emisiilor NMVOC în perioada 2013-2016 și sectoarele de activitate din care provin acestea.

Dacă analizăm contribuția emisiilor de particule în suspensie PM_{10} și $PM_{2.5}$ (Figura 61) provenite din industrie observăm o tendință de menținere a concentrațiilor emisi (în anii 2014 și 2015 nu există date).

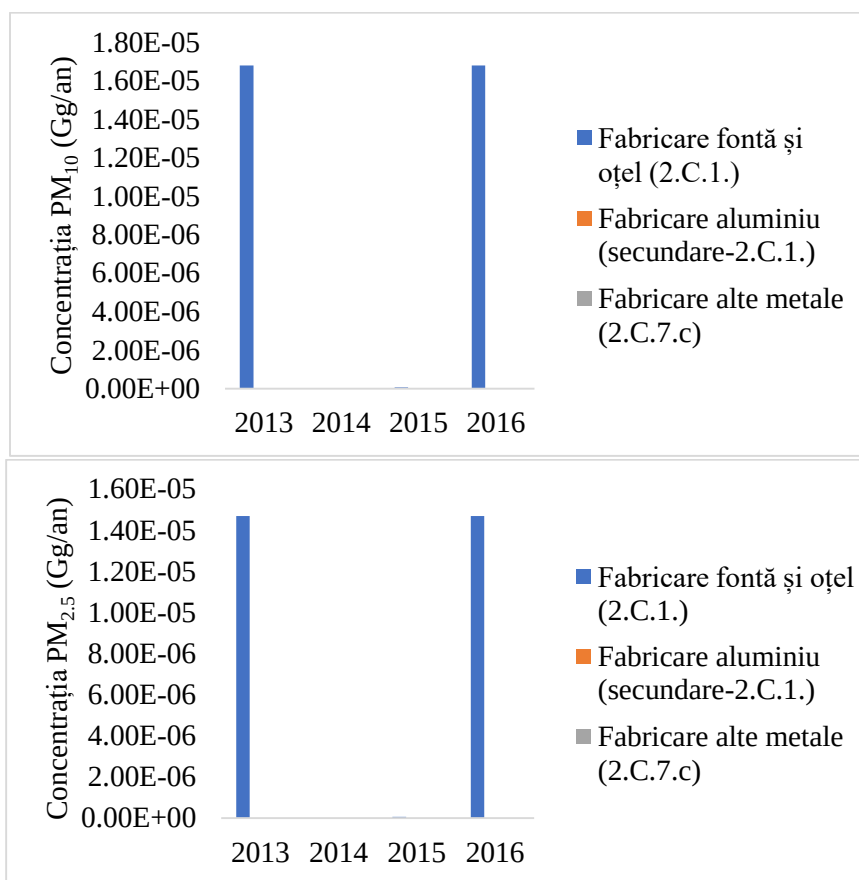


Figura 61. Concentrațiile prafulor în suspensie provenite din sectorul industriei în perioada 2013-2016

Lista activităților IPPC, COV și EPRTTR din județul Harghita care intră sub incidența Legii nr. 278/2013 privind emisiile industriale sunt prezentate în tabelele 17, 18 și 19.

Tabel 17 Instalații IPPC la nivelul județului Harghita

Operator	Amplasament	Activitate desfășurată	Observații
S.C. INFOPRESS GROUP S.A	Odorheiu Secuiesc	Tipărire	Autorizat
S.C. COATS ODORHEI S.R.L.	Odorheiu Secuiesc	Fabricarea aței de cusut	Autorizat
S.C. IMPORT-EXPORT PAL-MAR S.R.L.	Gheorgheni	Crescătorie de păsări	Autorizat
S.C. TRANSAVIA S.A. Ferma nr. 10	Cristuru Secuiesc	Crescătorie de păsări	Autorizat
S.C. AVE HARGHITA SALUBRITATE S.R.L.	Odorheiu Secuiesc	Depozitarea deșeurilor nepericuloase	Autorizat
S.C. HEINEKEN ROMANIA S.A.	Miercurea Ciuc	Fabricarea berii	Autorizat în 2017

Tabel 18 Instalații COV și cantitățile de emisii ale acestora în anul 2016

Operator	Amplasament	Activitate desfășurată	Observații	Emisii în gaze reziduale t/an	Emisii fugitive t/an	Emisii totale t/an
S.C. INFOPRESS GROUP S.A.	Odorheiu Secuiesc, P-ța Gutemberg, nr. 1	Tipărirea ziarelor	Autorizat Instalație IPPC	1,56	39,26	40,8
S.C. TOPLIȚA S.A.	Toplița, str. Ștefan cel Mare, nr.84	Fabricarea încălțăminte	Autorizat	5,23	3,49	8,72
PRESTAREA S.C.	Miercurea Ciuc, B-dul Timișoarei, nr. 22	Curățătorie chimică	Autorizat	-	0,040	0,040
S.C. ENERGY PLUS S.R.L.	Miercurea Ciuc, str. Harghita, nr. 11	Curățătorie chimică	Autorizat	-	0,083	0,083
A.F. REZLER PATYOLAT	Gheorgheni cart. Bucin, Bl. 25/P	Curățătorie chimică	Autorizat	-	0,012	0,012
S.C. EVOL CONSULT S.R.L.	Odorheiu Secuiesc, str. Vizigoților, nr. 12	Curățătorie chimică	Autorizat	-	0,007	0,007
S.C. SALASTAR S.R.L.	Com. Mugeni, nr. 122	Fabricarea articolelor de ambalaj din material plastic	Autorizat	1,33	8,6	9,93
S.C. LARIX FOREST S.R.L.	Gheorgheni, str. Kossuth Lajos, nr. 226	Fabrică de mobilă	Autorizat	8,13	4,74	12,87

Tabel 19 Instalații EPRT

Operator	Amplasament	Activitate desfășurată	Observații
S.C. INFOPRESS GROUP S.A.	Odorheiu Secuiesc	Tipărire	Autorizat
S.C. COATS ODORHEI S.R.L.	Odorheiu Secuiesc	Fabricarea aței de cusut	Autorizat
S.C. IMPORT-EXPORT PAL-MAR S.R.L.	Gheorgheni	Crescătorie de păsări	Autorizat
S.C. TRANSAVIA S.A. Ferma nr. 10	Cristuru Secuiesc	Crescătorie de păsări	Autorizat
Societatea Națională a Sării SA – suc. Salina Praid	Praid	Extracția sării	Autorizat
S.C. CRH Agregate Betoane S.A.	Suseni	Extracția pietrei	Autorizat
RDE Harghita SRL	Odorheiu Secuiesc	Eliminarea deșeurilor nepericuloase	Autorizat

3.4. Date cu privire la contribuția datorată transportului poluanților în atmosferă, ale căror surse se găsesc în alte zone și aglomerări

Un rol foarte important în explicarea mecanismelor de dispersie, respectiv aportul anumitor poluanți la concentrațiile de fond regional din județul Harghita, îl joacă fenomenele de transport pe suprafețe mari care în cazul nostru au fost modelate prin programul HYSPLIT. Pentru datele prezentate în acest studiu, am proiectat un număr de 6325 de hărți HYSPLIT obținându-se direcțiile dominante în diferite condiții meteorologice. Astfel, am modelat direcția predominantă a vântului în condiții ciclonice, respectiv am modelat circulația atmosferei în condiții anticiclonale. Hărțile de mai jos (Figura 62, 63, 64) arată circulația maselor de aer și transportul lor pe distanțe lungi, cât și masele de aer dezvoltate local, în diferite localități din județ, și anume Miercurea Ciuc, Odorheiu Secuiesc și Gheorgheni. Din analiza hărților alăturate (Figura 62, 63, 64), putem observa că aportul poluanților la concentrațiile de fond din județul Harghita este predominant nord-vestică, respectiv vestică, asta înseamnă că aportul cel mai mare de poluanți la concentrația de fond îl are județul Mureș. Se poate observa că odată cu rețehnologizarea SC AZOMUREȘ SA, cantitatea de poluanți ajunse în județul Harghita a scăzut semnificativ. De exemplu, valoarea medie multianuală a ionilor de amoniu din precipitații înregistrată în perioada 2006-2012 în județul Harghita este de $222.31 \mu\text{eq/L}$, iar în perioada 2013-2016 media multianuală a concentrațiilor de NH_4^+ din precipitații a prezentat valori de $66.39 \mu\text{eq/L}$, scăzând cu aproximativ 70%. Acest fapt susține transportul pe distanțe lungi a poluanților și transformarea de fază a acestora.

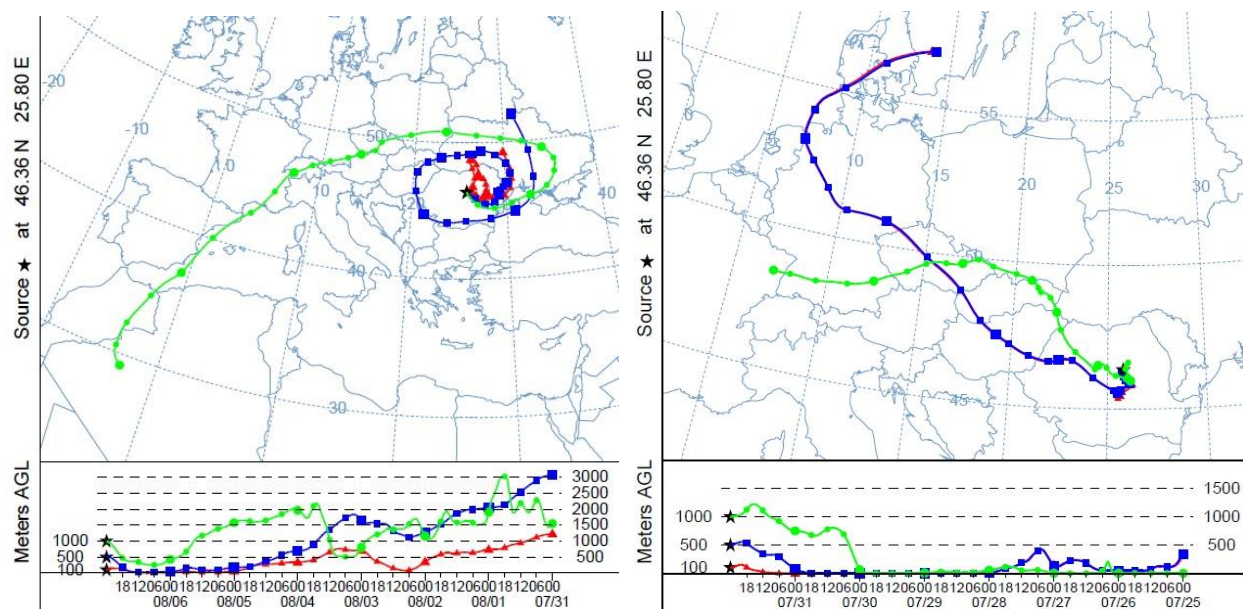


Figura 62. Traiectoria maselor de aer transportate pe distanțe lungi și cele locale la nivelul municipiului Miercurea Ciuc

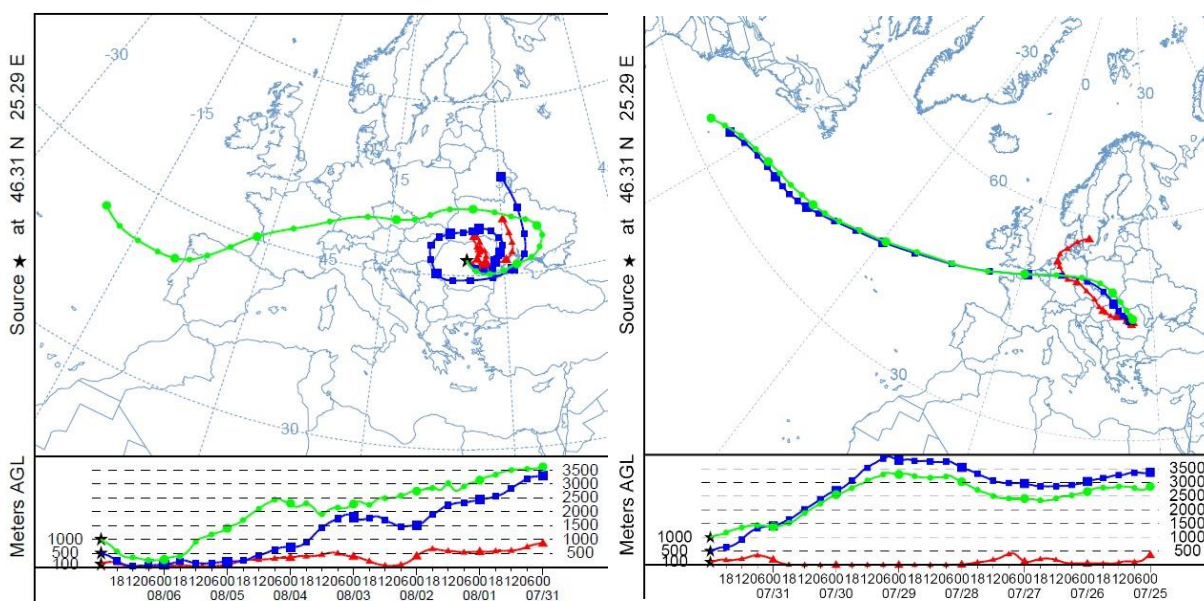


Figura 63. Traiectoria maselor de aer transportate pe distanțe lungi și cele locale la nivelul municipiului Odorheiu Secuiesc

În condițiile anticiclonale și în condiții de stabilitate statică accentuată a atmosferei (calm atmosferic) putem observa faptul că influența condițiilor locale este semnificativă, circulația atmosferei făcându-se într-un sistem mai închis, într-o zonă mai redusă. Acest fapt este demonstrat și de chimismul precipitațiilor care în astfel de condiții este influențat de factorii terogeni, iar datorită transportului pe distanțe lungi poate fi influențat și de ioni marini.

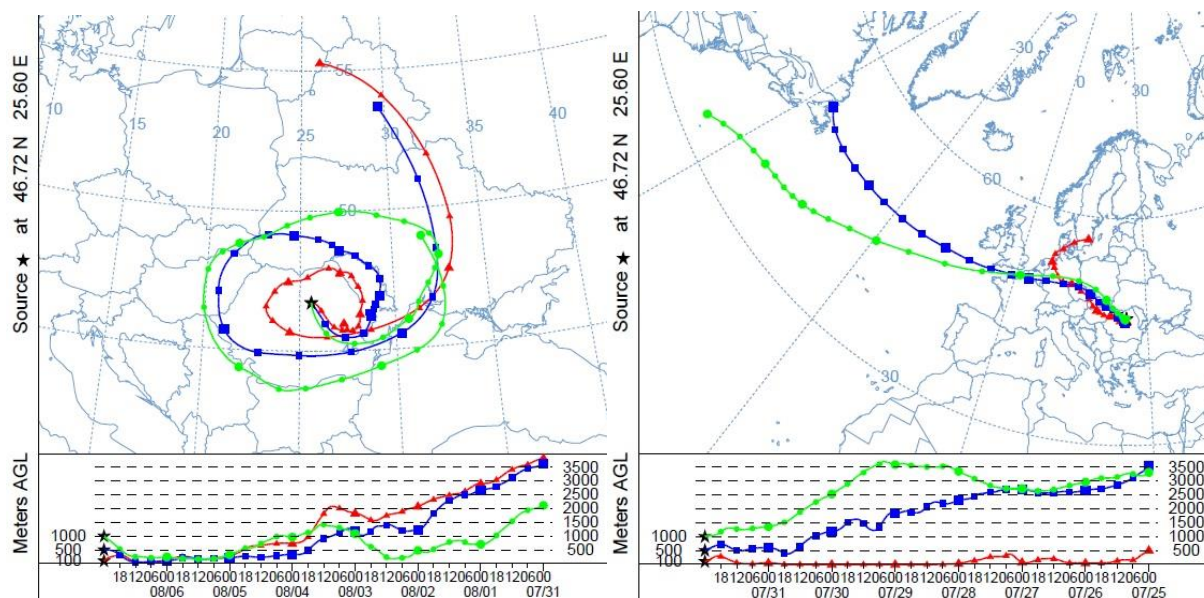


Figura 64. Traectoria maselor de aer transportate pe distanțe lungi și cele locale la nivelul municipiului Gheorgheni

3.5. Date cu privire la condițiile locale și regionale de acumulare a poluanților; perioade cu stabilitate statică accentuată și condițiile ce derivă din aceasta (inversiune termică, ceață, etc)

Condițiile anticiclonice locale, cu episoade lungi de stabilitate statică a atmosferei, care implică adesea inversiuni termice, sunt cauza principală a acumulării de particule în suspensie și a poluanților. În aceste perioade de inversiune, condițiile meteorologice sunt în mod caracteristic aceleași, cu temperaturi scăzute, umiditate relativă ridicată (formarea ceții), vânt calm, circulație stabilă a aerului și prezența anticiclonilor. Inversiunea poate fi foarte intensă și poate ocupa întregul spațiu topoclimatic, având o lățime de 500-600 m, iar în prezența aerului polar transportat de anticiclul est-european, acesta se poate extinde până la 1200 m. Formele de relief depresionare și lipsa amestecării verticale și/sau orizontale a maselor de aer au de asemenea un rol important în producerea acestui fenomen. Datorită cauzelor menționate mai sus, perioadele de inversiune termică reprezintă un fenomen zilnic în depresiunile Ciuc și Giurgeu, și pot persista de la câteva ore până la câteva zile sau săptămâni, limitând procesul de diluare a poluanților atmosferici, ceea ce duce la acumularea lor. Frecvența Brunt-Väisälä este frecvența unghiulară la care o parcelă deplasată vertical va oscila într-un mediu stabil static și se utilizează pentru a măsura stabilitatea statică. Deoarece extinderea stratului stabil static este limitat de z , care este înălțimea inversiunii ascendente, stabilitatea poate fi descrisă folosind frecvența Brunt-Väisälä (N^2), care atunci când are valoarea aproape de zero, prezintă stratificarea cea mai instabilă și poate fi exprimat folosind următoarea formula (Bitter et al., 1981):

$$N^2 = -\frac{g}{\rho_0} \frac{d\rho}{dz} \quad (27)$$

unde N este frecvența Brunt-Väisälä măsurată în Hz, $d\rho$ este diferența de densitate măsurată la două stații de monitorizare (kg/m^3), dz prezintă diferența de altitudine între cele două stații de monitorizare (m), g prezintă accelerația gravitațională (m/s^2), iar $\rho_0 \equiv \rho(z_0)$ este densitatea măsurată la nivelul z_0 .

În condiții de stabilitate statică accentuată, când acumularea de substanțe poluante din surse locale este mai intensă, frecvența Brunt-Väisälä (N^2) măsoară $8.9 \cdot 10^{-4}$ Hz, în timp ce în perioade cu stabilitate statică redusă valoarea acestuia este de $5.6 \cdot 10^{-4}$ Hz. Aceste rezultate coincid cu cantitățile de precipitații și acumularea de poluanți, deoarece, în timpul stabilității statice ridicate, lipsa precipitațiilor este caracteristică cu concentrații mai mari de poluanți, în timp ce în perioadele ploioase, stabilitatea statică și concentrațiile de poluanți au valori mai scăzute. Concentrațiile de poluanți acumulați sunt asemănătoare cu cele ale aglomerărilor urbane, deși în depresiunile județului predomină așezările rurale. În ultimii ani, acest lucru a creat o preocupare din ce în ce mai mare cu privire la perioadele de inversiune în cazul depresiunilor intramontane. Stabilitatea statică și inversiunile termice influențează și concentrațiile de ozon și concentrațiile particulelor în suspensie. Studiind relația de dependență dintre stabilitatea statică a atmosferei în termeni Brunt- Väisälä și comportamentul prafurilor în suspensie PM_{10} și $\text{PM}_{2.5}$ se poate observa acumularea semnificativă a acestora în condiții de stabilitate statică accentuată (care induc apariția fenomenelor de inversiune termică), respectiv dispersia acestora în condiții de stabilitate statică scăzută. Figurile 65 și 66 reprezintă doua exemple ale unor perioade foarte stabile din perioada de studiu. Astfel de perioade apar în fiecare an, mai accentuate în perioada de iarnă, dar cu o frecvență relativ medie în perioada de vară. În perioada de iarnă suprapunerile sistemelor anticilonale locale cu cele siberiene creează condiții extreme de acumulare a prafurilor în suspensie; de asemenea apariția condițiilor care favorizează apariția ceții, creează condiții de acumulare.

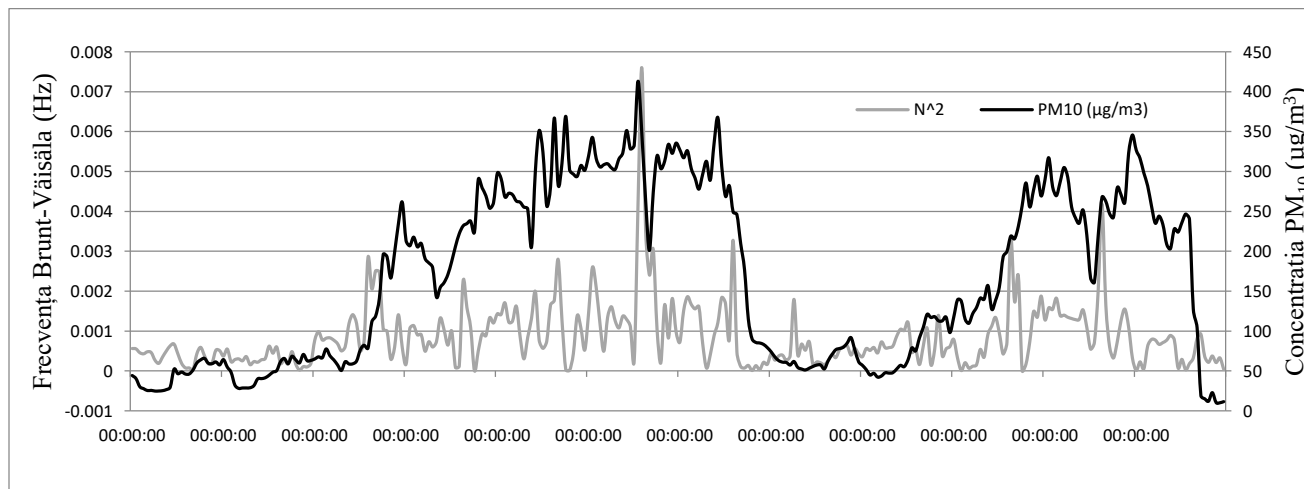


Figura 65. Valorile orare PM_{10} privind frecvențele Brunt- Väisälä în perioada 21.12.2007 – 01.01.2008

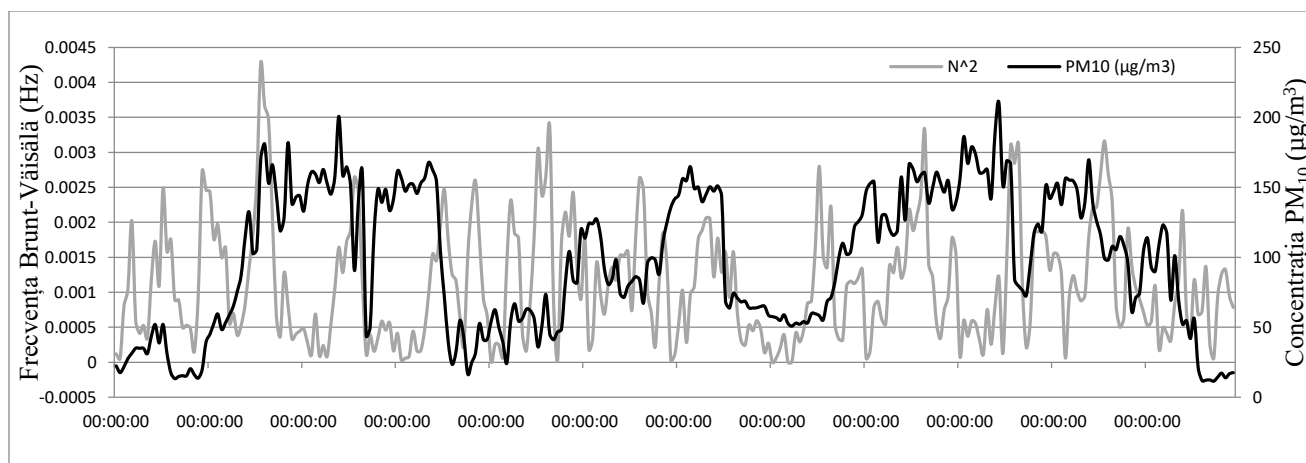


Figura 66. Valorile orare PM₁₀ privind frecvențele Brunt- Väisälä în perioada 25.01.2011 – 05.02.2011

Două episoade de concentrație ridicată a PM₁₀ au fost analizate în doua perioade de inversiune termică accentuată între 21.12.2007 – 01.01.2008 (Figura 65) și 25.01.2011 – 05.02.2011 (Figura 66). În aceste perioade de stabilitate statică intensă, valorile concentrației a PM₁₀ în câteva zile, a crescut de la valori sub 50μg/m³ până la valori de 413μg/m³ în 26 decembrie 2007 și până la 210.42μg/m³ în data de 03 februarie 2011 (Szép & Mátyás, 2014). În 01.01.2008 și 05.02.2011 condițiile sinoptice s-au schimbat și au dus la terminarea perioadei cu stabilitate statică intensă.

Procesele atmosferice sunt adesea legate între ele. În cazul nostru, un fenomen important apare atunci când valorile punctului de rouă sunt foarte apropiate de valorile temperaturii (ambele fiind scăzute), cauzând apariția ceții și a norilor la un nivel scăzut (Lawrence, 2005). În cazul umidității relative ridicate, parcela aerului uscat va începe să crească adiabetic și să devină mai rece, până când parcela aerului devine 100% impregnată cu vapori de apă (Howell and Geiger, 1950). Aici se atinge nivelul de condensare numit nivel de condensare prin ascendență (LCL – lifting condensation level). Aceasta reprezintă înălțimea bazei norilor cumulus și poate fi calculată folosind următoarea ecuație (Lawrence, 2005):

$$LCL \approx \left(20 + \frac{t}{5}\right) (100 - RH) \quad (28)$$

unde t reprezintă temperatura și RH umiditatea relativă, ambele măsurate la nivelul solului. Determinând nivel de condensare prin ascendență se poate observa că în perioada de toamnă în județul Harghita în condiții de stabilitate statică crescută respectiv un nivel de condensare prin ascendență foarte jos creează condiții de acumulare. În perioadele de stabilitate statică crescută sus menționate, media LCL este de 313 m (21.12.2007-01.01.2008) și 282 m (25.01.2011-05.02.2011), iar în perioade de stabilitate statică redusă (de ex. 24 – 29. 07. 2012), valoarea medie a nivelului de condensare prin ascendență este de 1154 m.

Creșterea intensității vântului prin scăderea stabilității statice conduce la fenomenul de dispersie și scăderea concentrației de PM₁₀ și PM_{2.5}. Pentru precursorii ozonului creșterea instabilității conduce la formarea ozonului, mai departe de sursă. Condițiile stabile conducând la

acumularea ozonului mult mai aproape de locul de emisie a precursorilor acestuia. Se poate observa din graficul privind stabilitatea statică (Figura 65 și 66) relația direct proporțională dintre poluanți și condițiile de stabilitate.

3.6. Evaluarea nivelurilor de fond

Determinarea nivelurilor de fond s-a făcut ținând cont de mecanismele de dispersie primară, respectiv secundară a poluanților, de potențialele reacții chimice care pot avea loc atât în fază lichidă cât și în fază gazoasă, și relația dintre acestea. Concomitent cu aceste mecanisme, s-au utilizat și parametrii meteorologici, respectiv topoclimatici, utilizându-se datele de direcția dominantă a vântului, condițiile de stabilitate statică a atmosferei (perioadele de calm atmosferic) și condițiile orografice ale fiecărei regiuni din județul Harghita, și anume regiunea Odorhei, regiunea depresiunii Ciucului și a Giurgeului și culoarul Mureșului, respectiv zona Topliței. Datele concentrațiilor de fond pe regiuni, respectiv cele urbane și locale, au fost mediate, obținându-se limitele fondurilor la nivelul județului Harghita. Modelele de dispersie utilizate sunt modele matematice simulate pe calculator, prin programul AERMOD, unde am ținut cont în afară de valorile emisiilor și de înălțimea la care acestea au fost eliberate în atmosferă. Totodată, în afară de condițiile meteorologice, s-a lucrat și pe parametrii de micrometeorologie, unde s-a ținut cont de frecvența Brunt-Väisälä. În calculul concentrațiilor de fond am utilizat și datele privind depunerii uscate și umede ale poluanților așa cum ele au fost determinate în capitolele anterioare a prezentului studiu, respectiv vitezele de depunere în diferite condiții atmosferice. Pentru ozonul troposferic am utilizat metode matematice de regresie, prin care am obținut valorile concentrațiilor de fond regionale independente de concentrația valorilor NO_x , care ne arată valoare concentrației de fond derivate din compuși organici volatili. Mediind valorile situate peste această valoare, respectiv aplicând aceleași metode de dispersie pe care le-am enumerat anterior, am obținut și valoare concentrației de fond pentru ozon dependente de NO_x . În cazul ozonului s-au luat în calcul și alte mecanisme de transformare a ozonului, așa cum sunt prezentate în acest studiu. Pentru ecuațiile de dispersie și potențialele reacții chimice identificate și analizate prin modelele matematice, am determinat capacitatea oxidativă a atmosferei, care joacă un rol important în mecanismele de dispersie. Pentru a determina concentrațiile de fond s-a ținut cont și de stratul limită (boundary layer), de fenomenele de purjare a poluanților în nor și sub baza norului, și de nivelul de condensare prin ascendență. Pentru a evalua nivelul de fond natural, fond urban și local pentru agricultură, echipamente mobile offroad și transfrontier nu au existat suficiente date.

3.7.1 Evaluarea nivelului de fond regional (natural, total)

Valorile nivelului de fond regional total pentru anul 2016 în județul Harghita sunt trecute în tabelul 20.

Tabel 20. Valorile concentrațiilor nivelului de fond regional măsurate la stația de tip regional

HR-01		
Poluant	Valoare	UM
SO ₂	3,66	μg/m ³
NO ₂	10.096	μg/m ³
NO _x	11.146	μg/m ³
CO	451.935	μg/m ³
C ₆ H ₆	0.154	μg/m ³
PM ₁₀	20.047	μg/m ³
PM _{2.5}	16.27	μg/m ³
As	0.836	ng/m ³
Cd	0.200	ng/m ³
Ni	0.586	ng/m ³
Pb	15.392	μg/m ³
O ₃	42.197	μg/m ³

3.7.2 Evaluarea nivelului de fond urban (total, trafic, industrie – inclusiv energie termică și electrică, agricultură, surse comerciale și rezidențiale, echipamente mobile off road)

Valorile calculate conform metodelor descrise în subcapitolul 3.7. a nivelurilor de fond urban sunt prezentate în tabelul 21.

Tabel 21 Evaluarea nivelului de fond urban total, trafic, industrie, surse comerciale și rezidențiale

Poluant	Fond Total	Trafic	Industrie	Surse comerciale și rezidențiale	UM
SO ₂	4.65	19.06	4.01	18.03	μg/m ³
NO ₂	12.37	24.54	17.94	24.01	μg/m ³
NO _x	13.57	25.23	24.86	27.34	μg/m ³
CO	501.22	801.93	617.03	1689.24	μg/m ³
C ₆ H ₆	0.20	0.92	0.32	0.85	μg/m ³
PM ₁₀	22.71	38.06	24.65	38.21	μg/m ³
PM _{2.5}	18.52	19.54	17.72	17.79	μg/m ³
As	0.92	0.97	1.22	1.50	ng/m ³
Cd	0.29	0.57	0.42	0.59	ng/m ³
Ni	0.74	0.78	0.92	0.99	ng/m ³
Pb	15.87	28.31	16.79	19.64	μg/m ³

3.7.3 Evaluarea nivelului de fond local (total, trafic, industrie – inclusiv energie termică și electrică, agricultură, surse comerciale și rezidențiale, echipamente mobile off road, transfrontier)

Valorile calculate conform metodelor descrise în subcapitolul 3.7. a nivelurilor de fond local sunt prezentate în tabelul 22.

Tabel 22 Evaluarea nivelului de fond local total, trafic, industrie, surse comerciale și rezidențiale

Poluant	FondTotal	Trafic	Industrie	Surse comerciale și rezidențiale	UM
SO ₂	3.84	18.32	3.99	17.86	μg/m ³
NO ₂	11.81	23.36	17.63	23.82	μg/m ³
NO _x	12.31	24.12	24.12	26.73	μg/m ³
CO	491.32	789.93	610.83	1628.13	μg/m ³
C ₆ H ₆	0.17	0.79	0.29	0.76	μg/m ³
PM ₁₀	21.69	37.29	24.01	37.96	μg/m ³
PM _{2.5}	17.85	18.17	16.89	17.63	μg/m ³
As	0.89	0.93	1.16	1.46	ng/m ³
Cd	0.27	0.46	0.32	0.57	ng/m ³
Ni	0.61	0.61	0.87	0.94	ng/m ³
Pb	15.67	27.94	16.63	19.32	μg/m ³

CAPITOLUL IV

4. Scenarii și identificarea măsurilor de menținere a nivelurilor concentrațiilor de poluanți în atmosferă sau de reducere a emisiilor asociate diferitelor categorii de surse de emisie.

Măsurile de menținere a calității aerului din acest plan sunt astfel stabilite încât prin minima aplicare a acestora, nivelul fiecărui poluant să se păstreze sub valorile-limită. Planul cuprinde de asemenea măsurile de reducere a emisiilor asociate diferitelor categorii de surse, și anume: surse staționare, surse de suprafață și surse mobile. Pentru acestea este descris în parte cel puțin un scenariu.

4.2. Anul de referință pentru care este elaborată previziunea și cu care începe aceasta

Anul de referință luat în calcul în elaborarea **prezentului plan este 2016**, la nivelul căruia există date suficiente privind calitatea atmosferei, necesare pentru elaborarea previziunilor. Pentru a identifica setul de măsuri se vor lua în calcul datele înregistrate în decursul anului 2016.

4.3. Repartizarea surselor de emisie

Sursele de emisie nu sunt repartizate uniform pe teritoriul județului Harghita datorită caracteristicilor de relief care au generat dezvoltări diferențiate ale așezărilor umane însoțite de specificități în economia locală.

Majoritatea emisiilor din sursele rezidențiale provin în primul rând de la principalele localități, unde rețeaua de distribuție a gazelor este dezvoltată, acestea reprezentând în primul rând așezările urbane. La nivelul județului Harghita, în municipii și orașe peste 60% din populație locuiește la blocuri care sunt dotate cu instalații edilitare, iar cealaltă parte a populației locuiește la case care în proporție de 30 – 40% nu sunt racordate la apă potabilă și canalizare, iar

combustibilul majoritar folosit pentru încălzirea locuințelor este lemnul. În mediul rural încălzirea locuințelor se realizează cu combustibil solid într-un procent de 69%.

Emisiile provenite din sursele mobile, sunt reprezentate în mare parte de traficul desfășurat pe principalele artere rutiere din județ și de transportul ferovier. Județul Harghita este străbătut de o rețea de drumuri din care 8 sunt drumuri naționale, 43 drumuri județene și 142 drumuri comunale.

Județul este traversat de un drum de importanță europeană, E578 (DN12) care asigură legătura dintre drumurile europene E58, E60 și E574 și legătura între orașele Reghin, Gheorgheni, Miercurea Ciuc și Sfântu Gheorghe. Județul este străbătut de 6 drumuri naționale și județene: DN11B asigură legătura părții de SE a județului cu localități din nordul județului Covasna, DN12: traversează NS județele Harghita și Covasna până la Brașov, DN13A leagă municipiul Sfântu Gheorghe și orașul Odorheiu Secuiesc, DN13B leagă orașul Gheorgheni de localitatea Praid, DN15: asigură legătura județului Harghita și județului Neamț, DJ138A asigură legătura cu obiective turistice importante: Harghita Băi, prin Pasul Vlăhița. Pe porțiunile sus menționate se înregistrează un trafic crescut însă în condiții de fluentă mai mare. Drumurile județene și comunale necesită lucrări de întreținere și reparații iar unele necesită reconstrucție totală.

Lungimea totală a căilor ferate din județul Harghita este de 207 de km, dintre care 83,57% sunt electrificate și reprezintă doar 15% din rețeaua căilor ferate de la nivelul Regiunii Centru. Județul este traversat de o magistrală de importanță națională – magistrala 400, cu ruta: București – Brașov – Sfântu Gheorghe – Miercurea Ciuc – Ciceu – Deda – Dej – Baia Mare – Satu Mare, și 3 căi feroviare de importanță județeană și locală: Orodheiu Secuiesc – Vânători, Praid – Sovata, Miercurea Ciuc – Moinești.

La nivelul județului Harghita principalele emisii poluante în atmosferă provenite din agricultură se datorează în principal creșterii animalelor, care se datorează și a tradiției privind creșterea animalelor, dar și ca urmare a întinderilor mari de suprafețe de pășuni și fânețe. Emisiile de NH₃ în atmosferă se datorează de asemenea și a depozitării gunoiului de grajd în aer liber și folosirii îngrășămintelor chimice și natural, care se folosesc în proporții mari comparativ cu cele chimice.

Conform ”Strategiei de Dezvoltare Generală a județului Harghita pentru perioada 2015 – 2020”, principalele ramuri care au contribuit la producția industrială a județului au fost cele din cadrul industriei prelucrătoare, care reprezintă peste 70 la sută din total. În cadrul acesteia, cele mai importante ramuri sunt industria băuturilor (Borsec, Miercurea Ciuc), prelucrarea lemnului (Toplița, Bilbor, Ciucsângeorgiu, Ciumani, Dealu, Ditrău, etc.) industria alimentară (Gheorgheni, Cristuru Secuiesc, Corbu, Mădăraș, Porumbeni). Aceste industrii se desfășoară în incinte pentru care autorizarea de funcționare a acestora presupune parcurgerea de proceduri de autorizare pe linie de mediu și de protecția muncii, astfel aspecte precum emisiile de poluanți în aer la locul de muncă cât și în mediul înconjurător sunt analizate pentru fiecare caz în parte astfel încât să se asigure încadrarea în limite legale. Unde în aceste analize se constată deficiențe se definesc programe de conformare cu măsuri și termene de realizare obligatorii. Emisiile în aer de la aceste obiective sunt provenite de la centralele termice pentru încălzirea spațiilor și prepararea apei calde, cazane de abur, pulberi și vapori generate în anumite operații ale proceselor de producție, traficul auto din incinte, respirația rezervoarelor de combustibil, etc. Firmele prestatoare de servicii reprezintă de asemenea posibile surse de emisii în aer, funcție de specificul activității lor

putând fi asimilate locuințelor sau în alte cazuri, de exemplu cel al atelierelor de reparații auto, există și surse specifice, gaze, pulberi și vapori generate în anumite operații (sablare, sudură, vopsire, șlefuire). Un caz particular este reprezentat de emisiile de compuși organici volatili COV care sunt reglementate separat și care provin în mod uzual de la vehicularea și depozitarea carburanților și din cele 8 instalații COV reglementate.

4.4. Distribuția concentrațiilor de poluanți pe categorii de surse (staționare, mobile, de suprafață)

Prin aplicarea Planului de menținere a calității aerului se urmărește menținerea nivelului concentrațiilor de poluanți în atmosferă cel puțin la nivelul inițial, eventual de reducere a emisiilor asociate diferitelor categorii de surse de emisie.

Identificarea principalelor tipuri de surse din punctul de vedere al relevanței acestora pentru cantitățile de emisii atmosferice de interes s-a realizat prin evaluarea inițială a ponderilor cantitative pe cele trei tipuri de surse (de suprafață, mobile, staționare), datele utilizate fiind cele furnizate de Agenția pentru Protecția Mediului Harghita. Pentru identificarea principalelor tipuri de surse staționare, de suprafață și mobile de emisii atmosferice cu impact semnificativ la nivelul județului Harghita au fost luați în calcul operatorii economici/amplasamente relevante pentru emisiile evaluate. Poluanții evaluați au fost PM₁₀, PM_{2.5}, NO_x, SO₂, CO, C₆H₆, Pb, Cd, As și Ni. În cazul poluanților As și SO₂ nu există date ce ar indica proveniența acestora din surse mobile, iar în cazul Pb nu au fost identificate surse staționare și mobile.

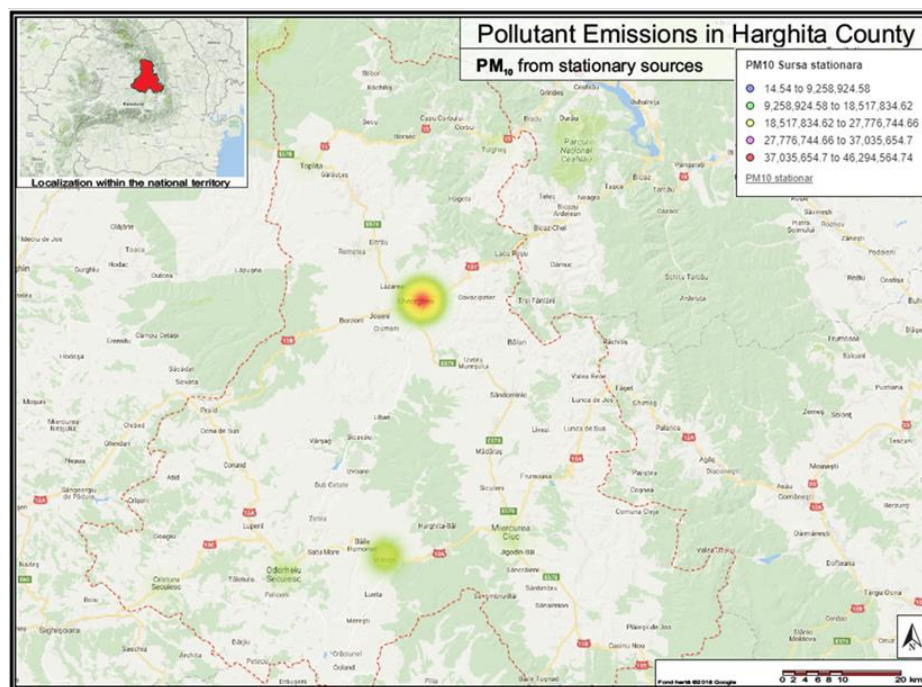


Figura 66. Distribuția concentrațiilor PM10 provenit din sursele staționare la nivelul județului Harghita

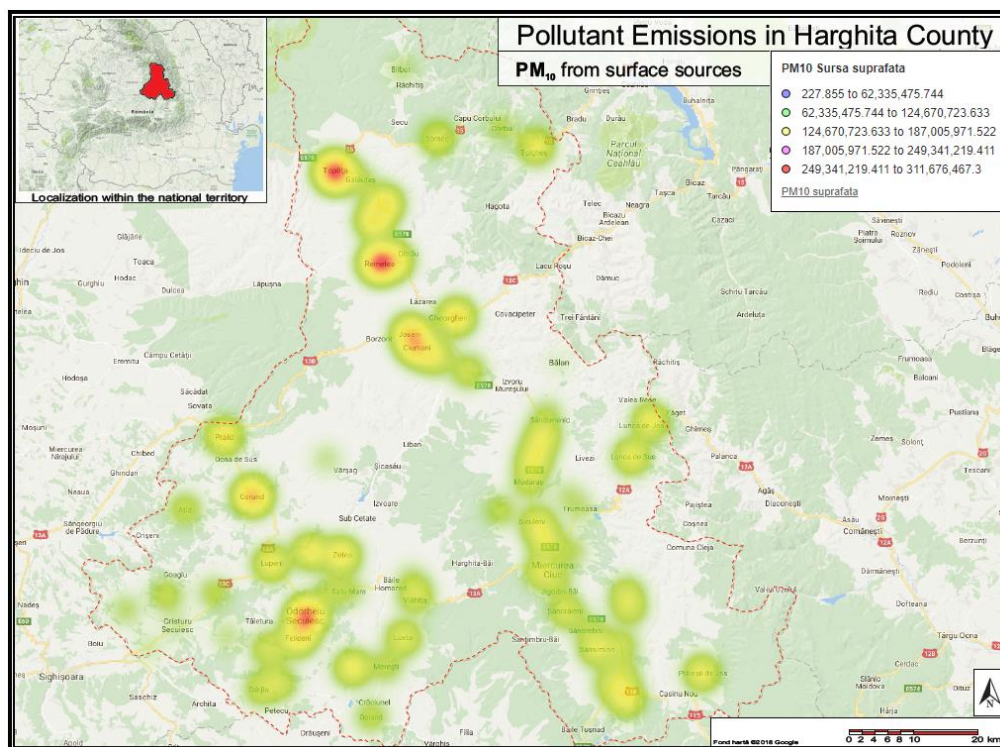


Figura 67. Distribuția concentrațiilor PM10 provenit din sursele de suprafață la nivelul județului Harghita

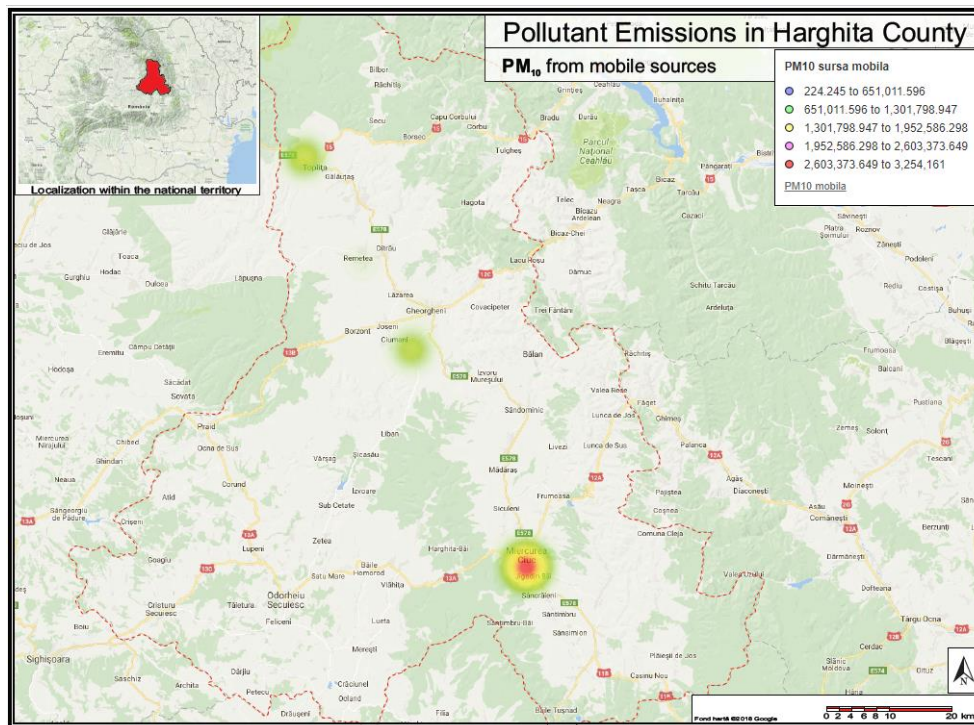


Figura 68. Distribuția concentrațiilor PM10 provenit din sursele mobile la nivelul județului Harghita

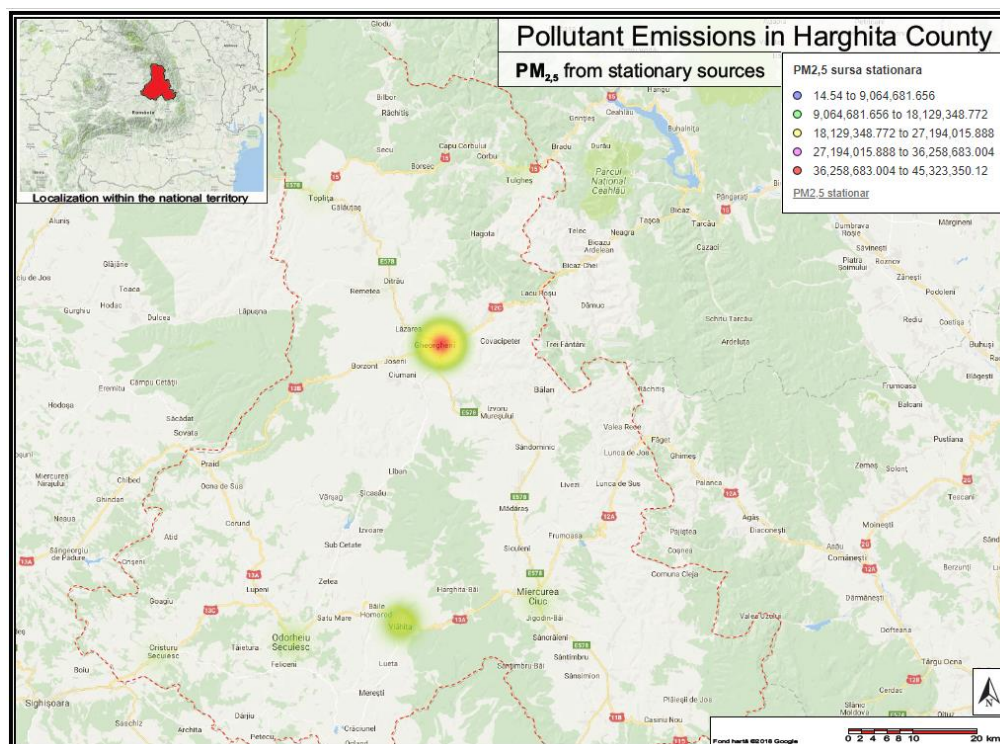


Figura 69. Distribuția concentrațiilor PM_{2.5} provenit din sursele staționare la nivelul județului Harghita

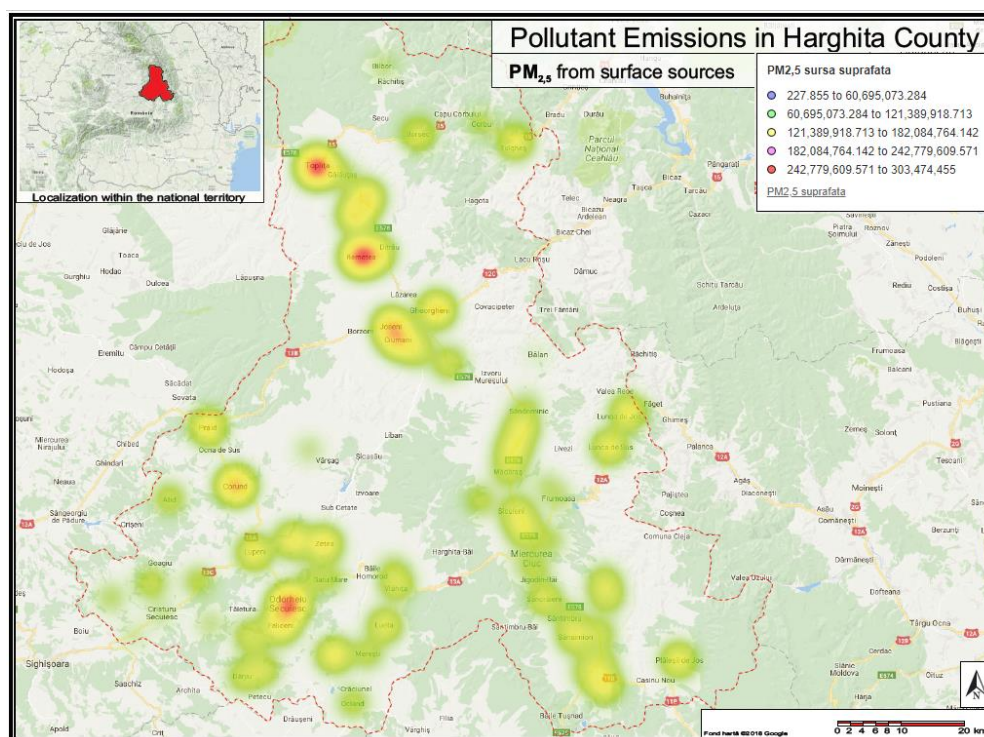


Figura 70. Distribuția concentrațiilor PM_{2.5} provenit din sursele de suprafață la nivelul județului Harghita

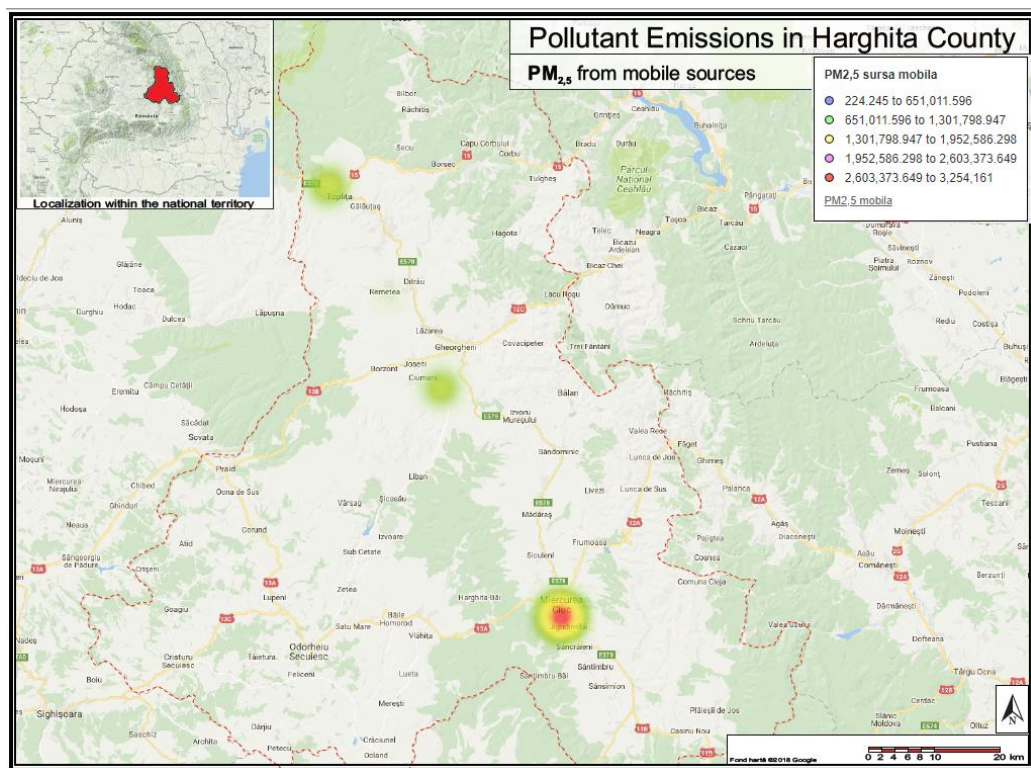


Figura 71. Distribuția concentrațiilor PM_{2.5} provenit din surse mobile la nivelul județului Harghita

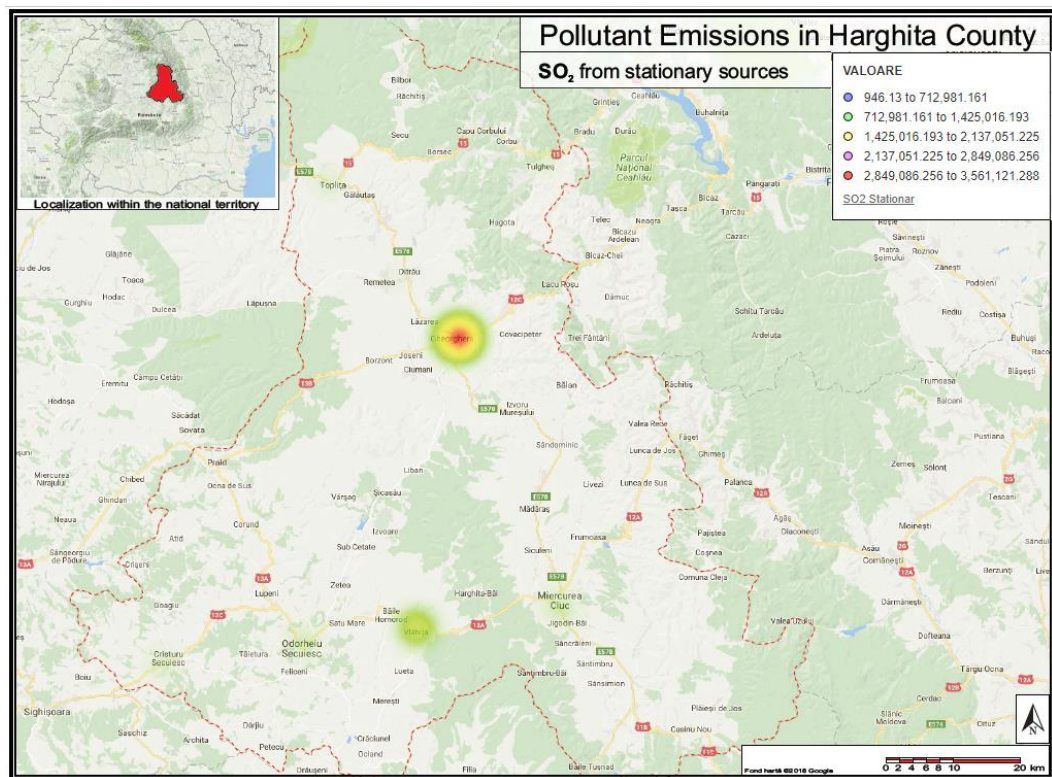


Figura 72. Distribuția concentrațiilor SO₂ provenit din sursele staționare la nivelul județului Harghita

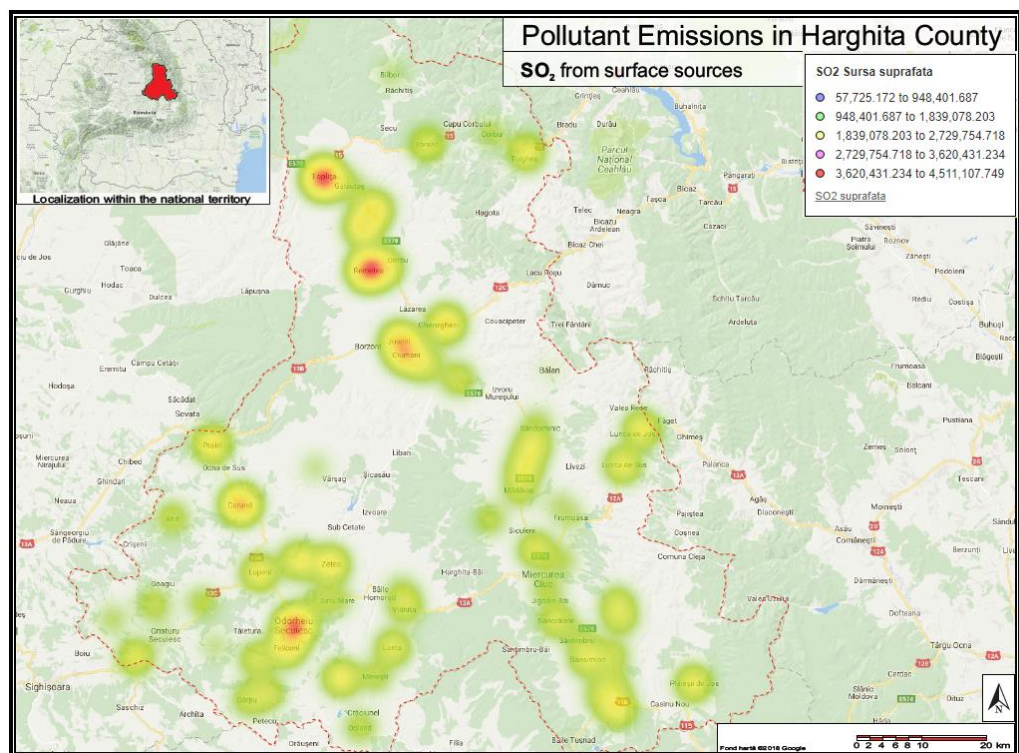


Figura 72. Distribuția concentrațiilor SO₂ provenit din sursele de suprafață la nivelul județului Harghita

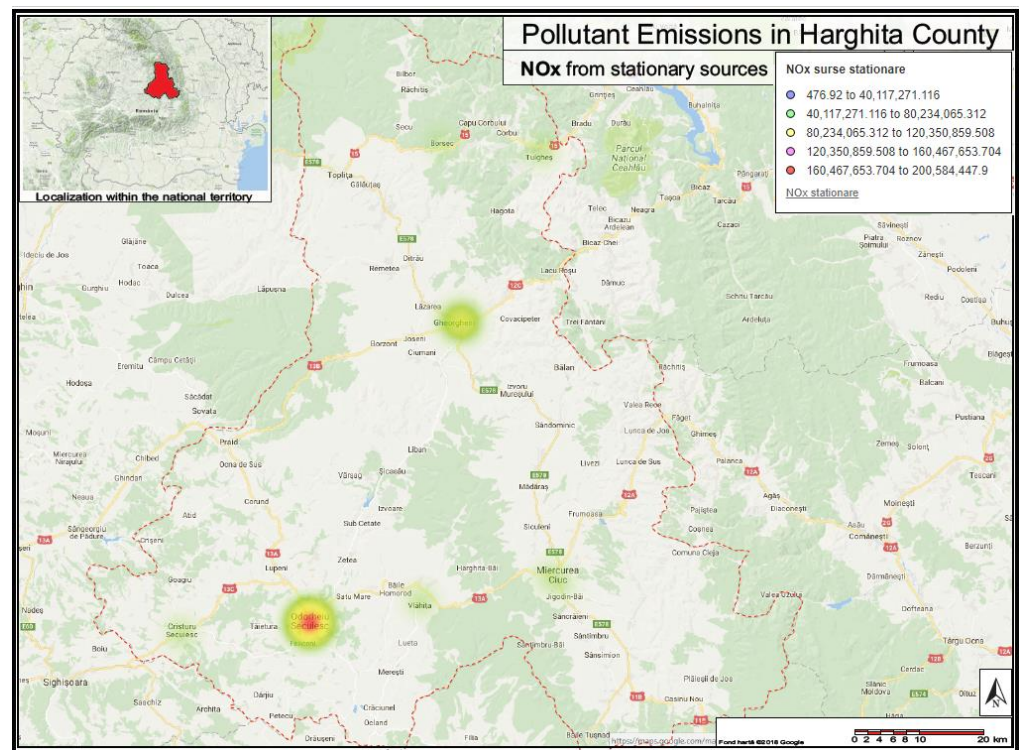


Figura 73. Distribuția concentrațiilor NO_x provenit din sursele staționare la nivelul județului Harghita

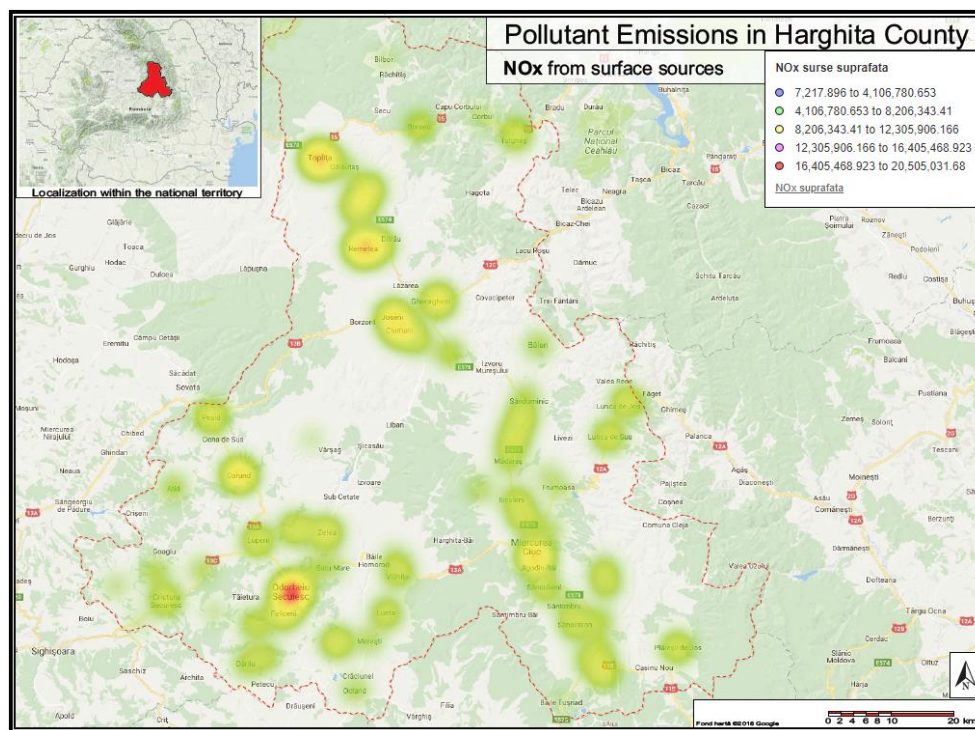


Figura 74. Distribuția concentrațiilor NO_x provenit din sursele de suprafață la nivelul județului Harghita

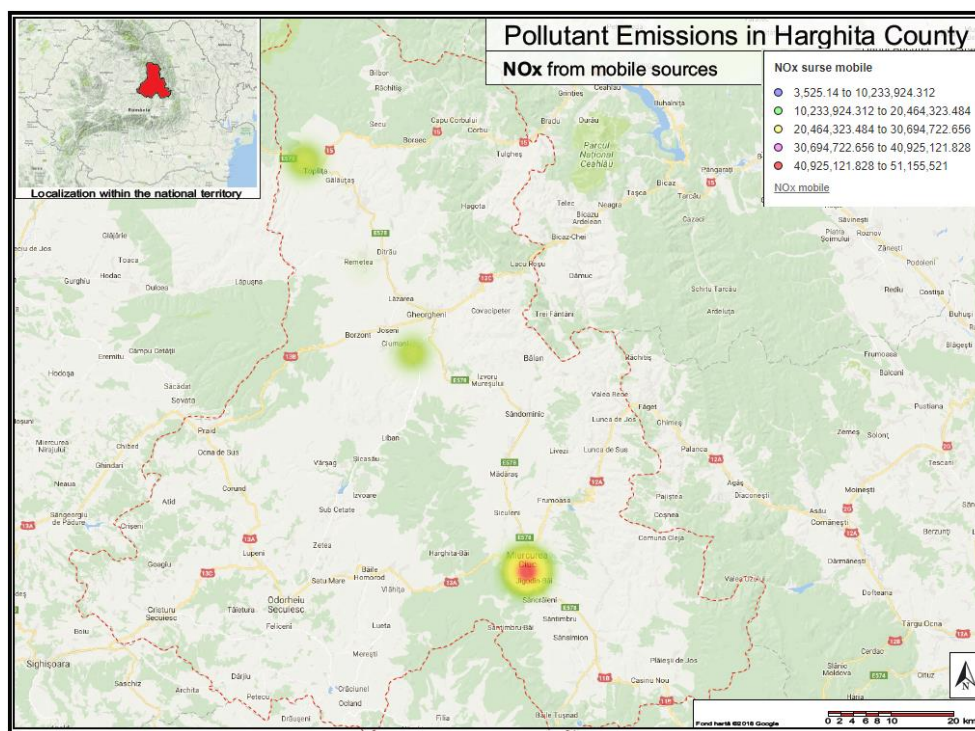


Figura 75. Distribuția concentrațiilor NO_x provenit din sursele mobile la nivelul județului Harghita

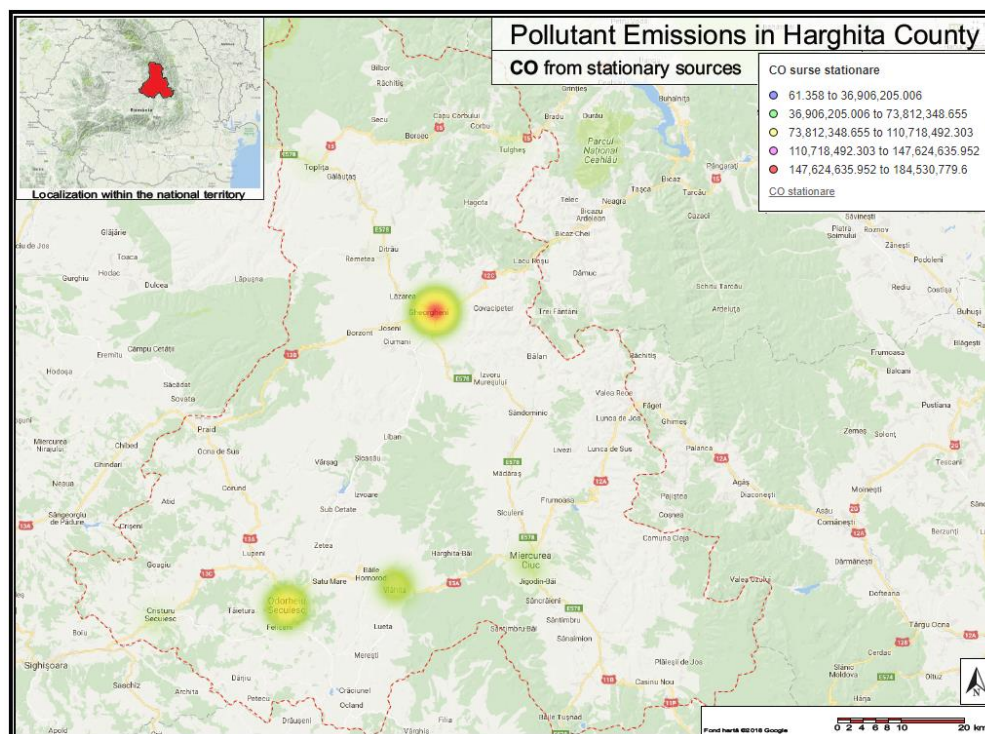


Figura 76. Distribuția concentrațiilor CO provenit din sursele staționare la nivelul județului Harghita

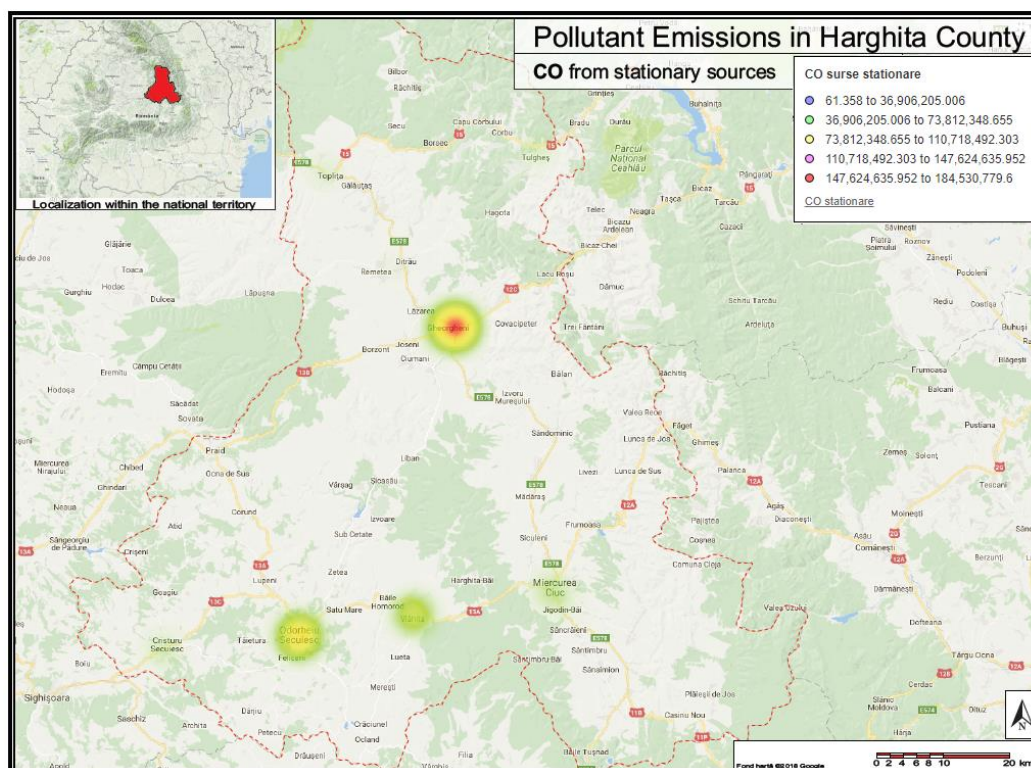


Figura 76. Distribuția concentrațiilor CO provenit din sursele de suprafață la nivelul județului Harghita

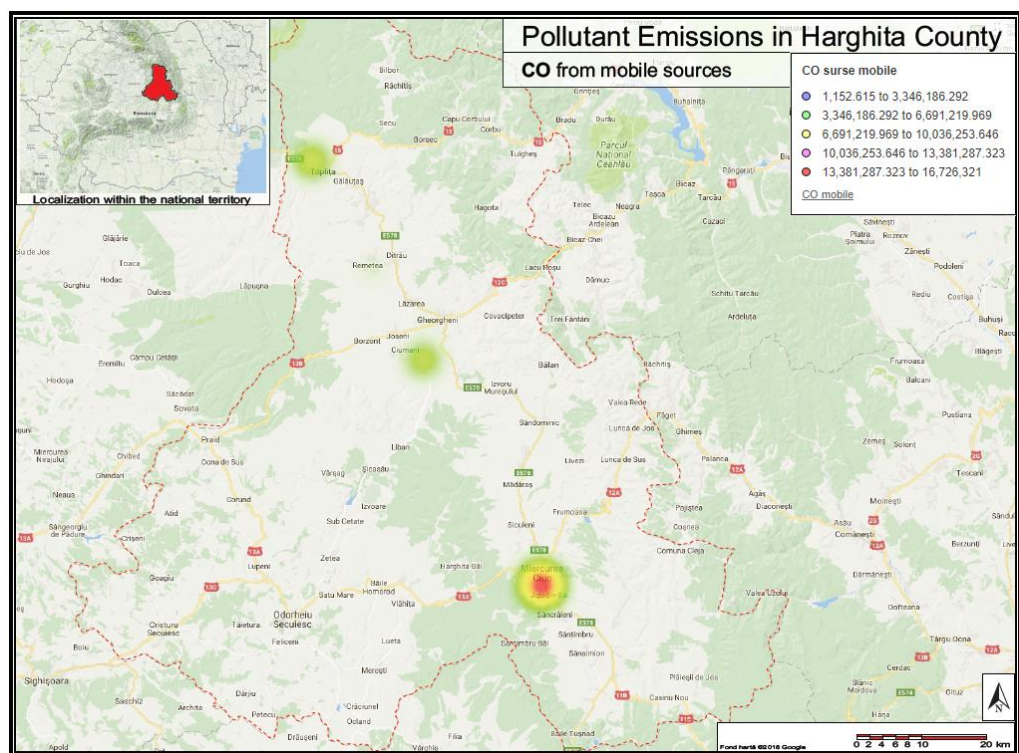


Figura 76. Distribuția concentrațiilor CO provenit din surse mobile la nivelul județului Harghita

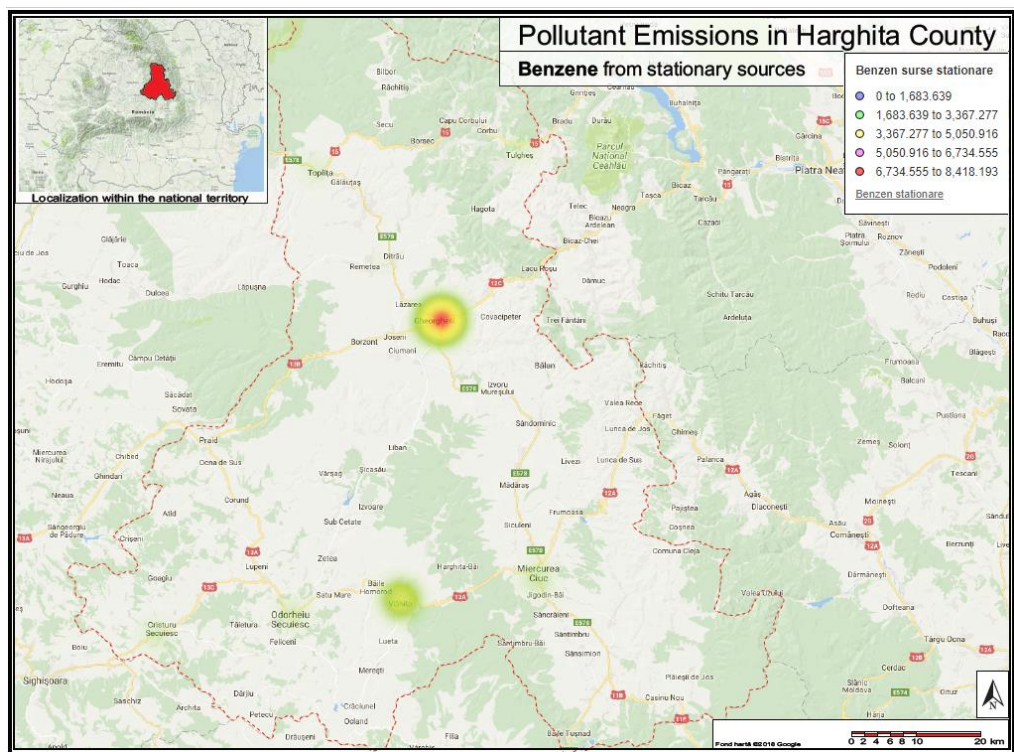


Figura 77. Distribuția concentrațiilor C₆H₆ provenit din surse staționare la nivelul județului Harghita

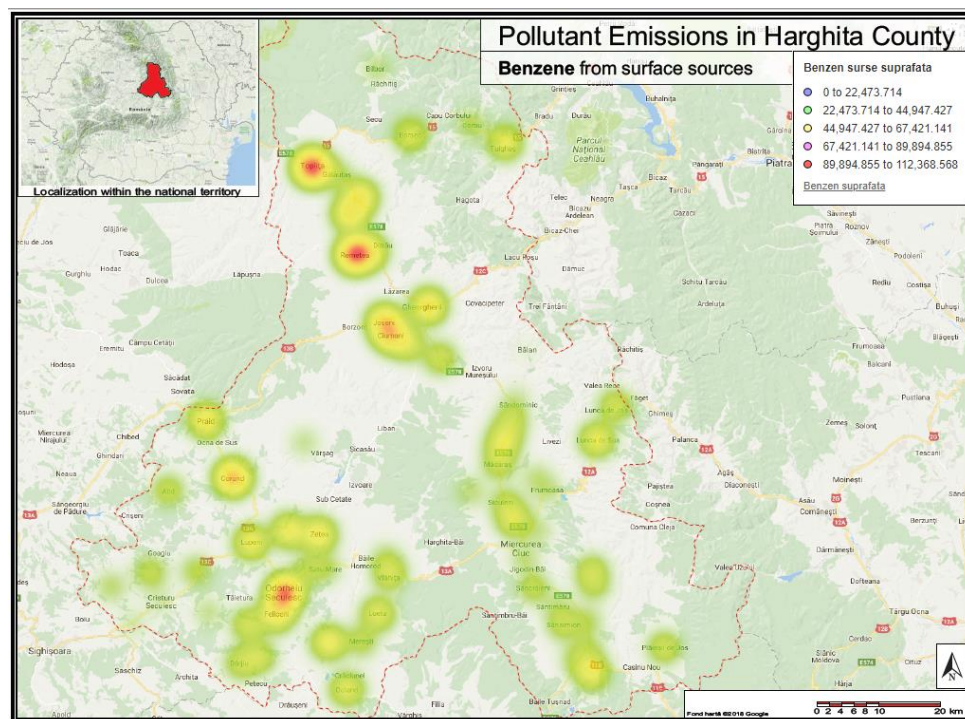


Figura 78. Distribuția concentrațiilor C_6H_6 provenit din surse de suprafață la nivelul județului Harghita

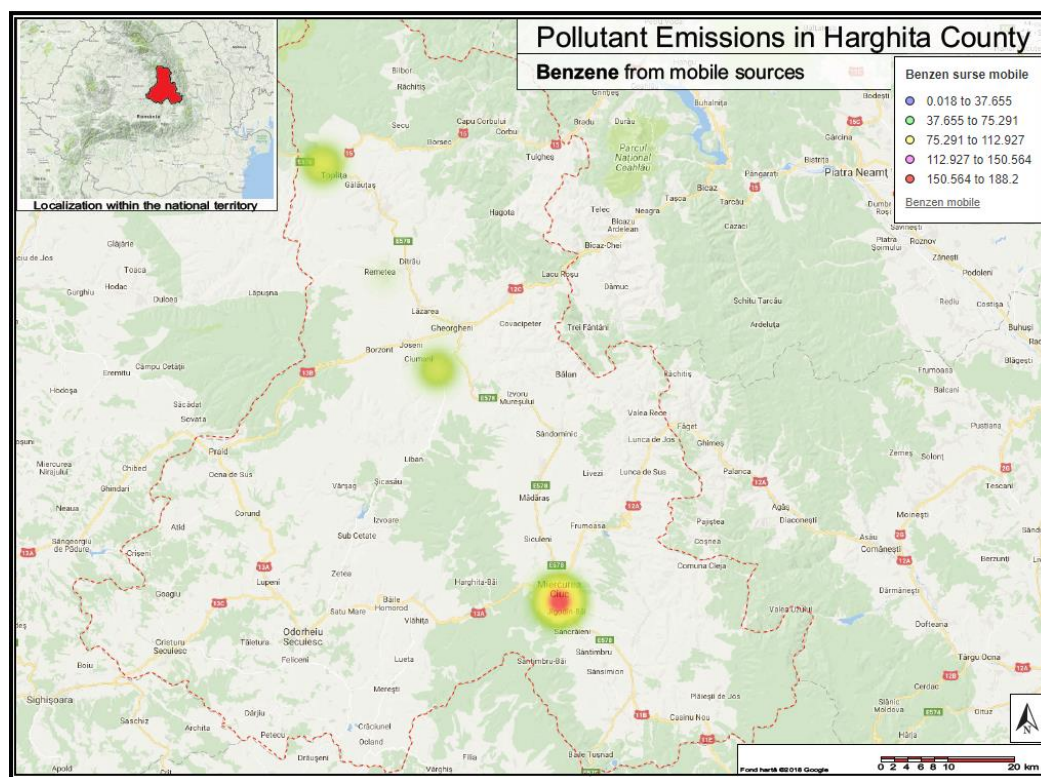


Figura 79. Distribuția concentrațiilor C_6H_6 provenit din surse mobile la nivelul județului Harghita

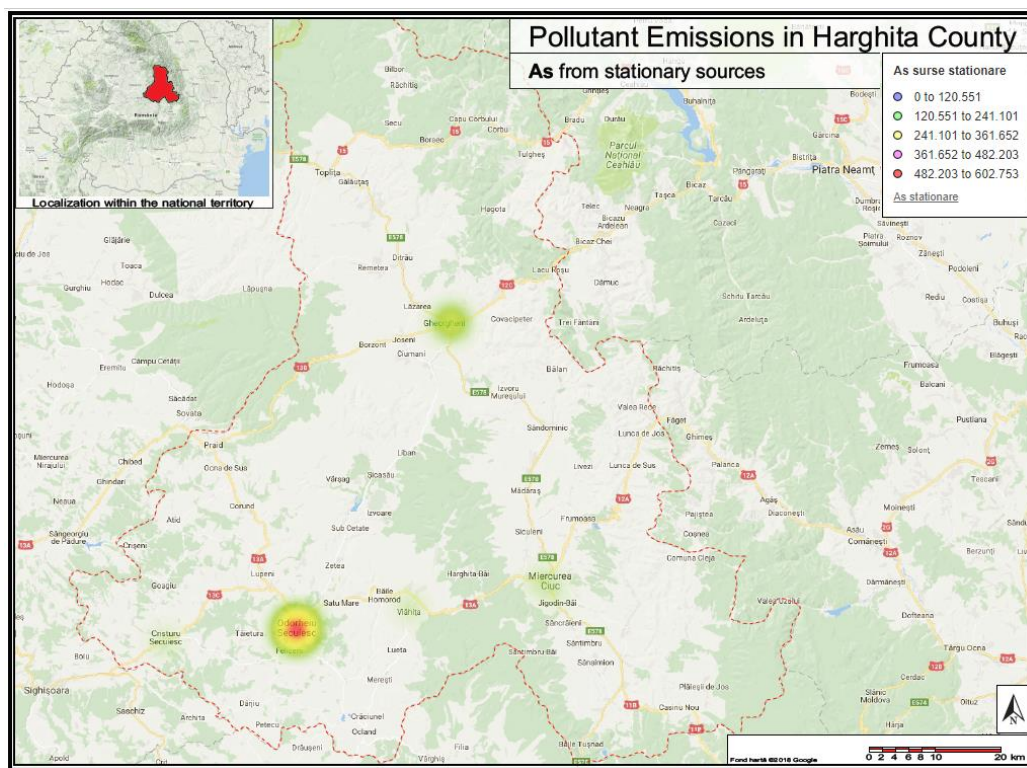


Figura 80. Distribuția concentrațiilor As provenit din surse staționare la nivelul județului Harghita

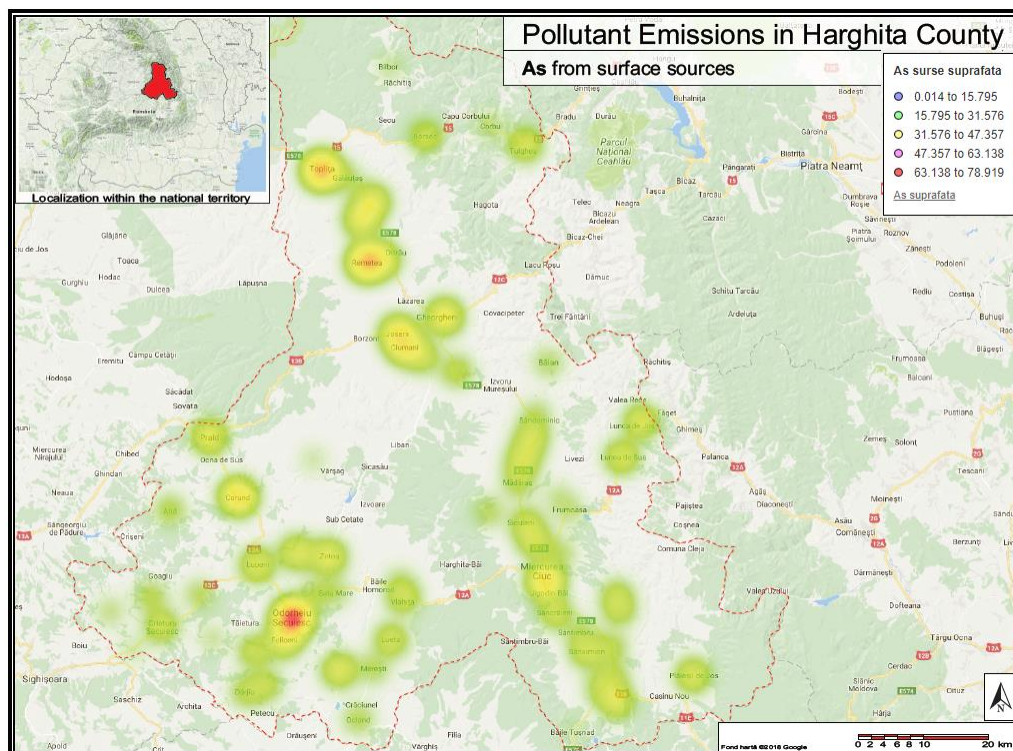


Figura 81. Distribuția concentrațiilor As provenit din surse de suprafață la nivelul județului Harghita

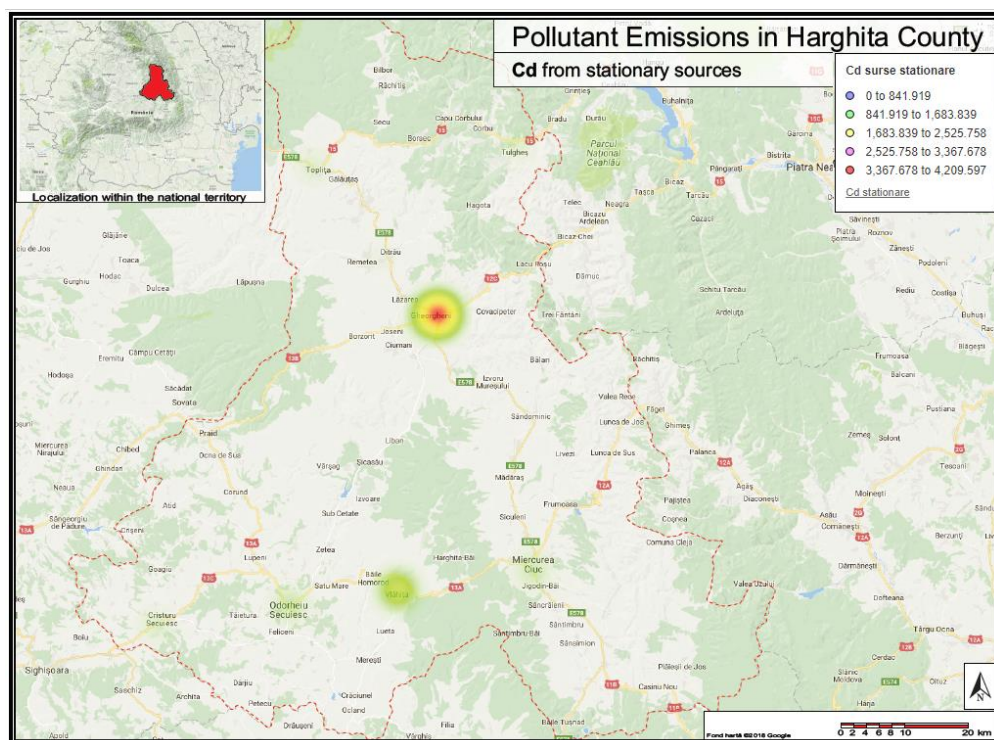


Figura 82. Distribuția concentrațiilor Cd provenit din surse staționare la nivelul județului Harghita

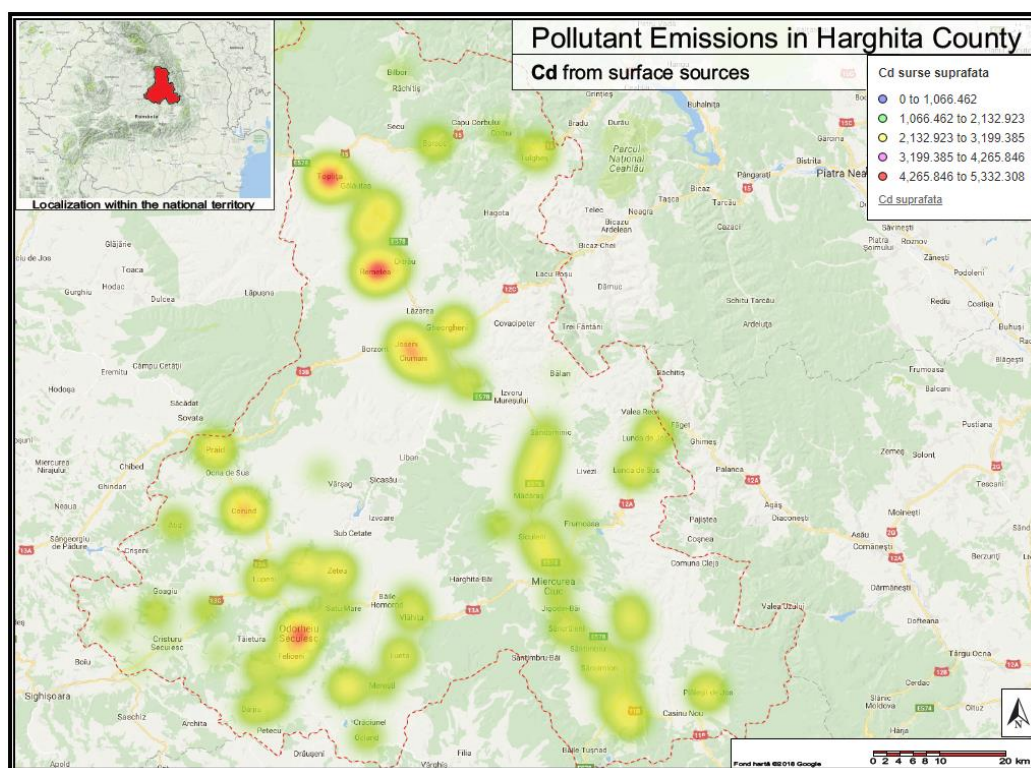


Figura 83. Distribuția concentrațiilor Cd provenit din surse de suprafață la nivelul județului Harghita

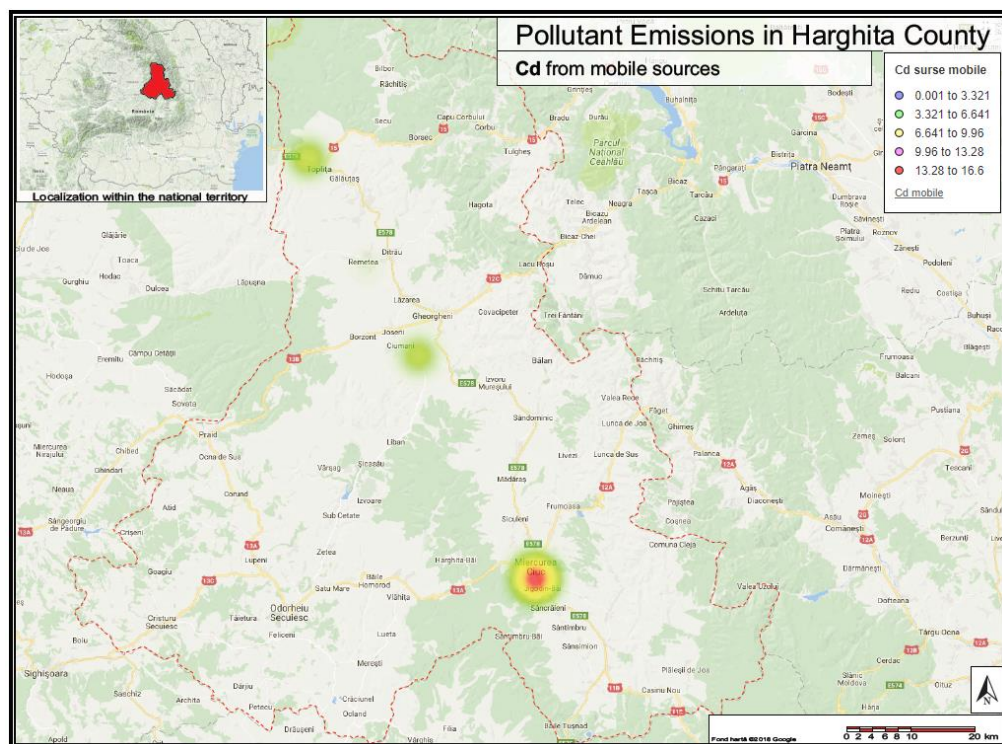


Figura 84. Distribuția concentrațiilor Cd provenit din surse mobile la nivelul județului Harghita

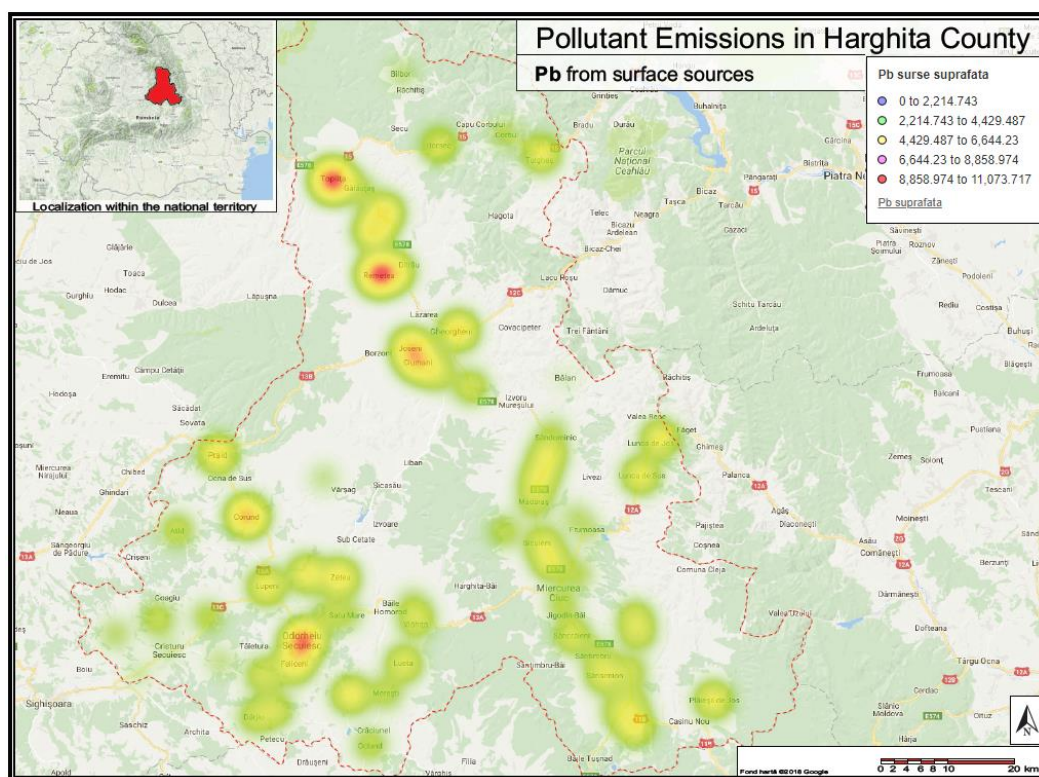


Figura 85. Distribuția concentrațiilor Pb provenit din surse de suprafață la nivelul județului Harghita

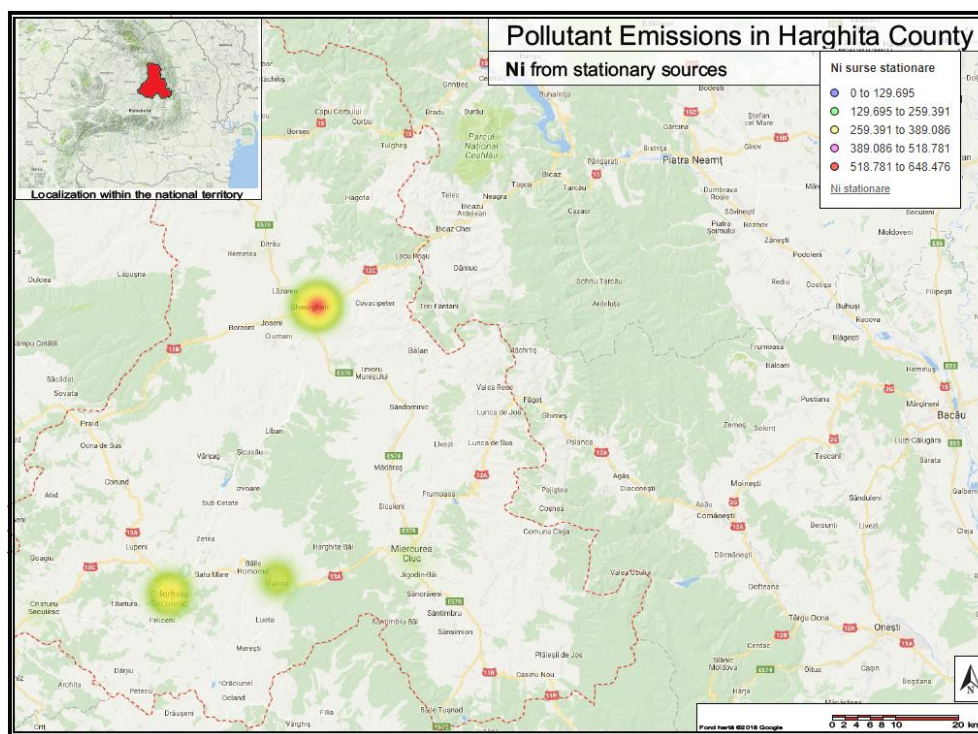


Figura 86. Distribuția concentrațiilor Ni provenit din surse staționare la nivelul județului Harghita

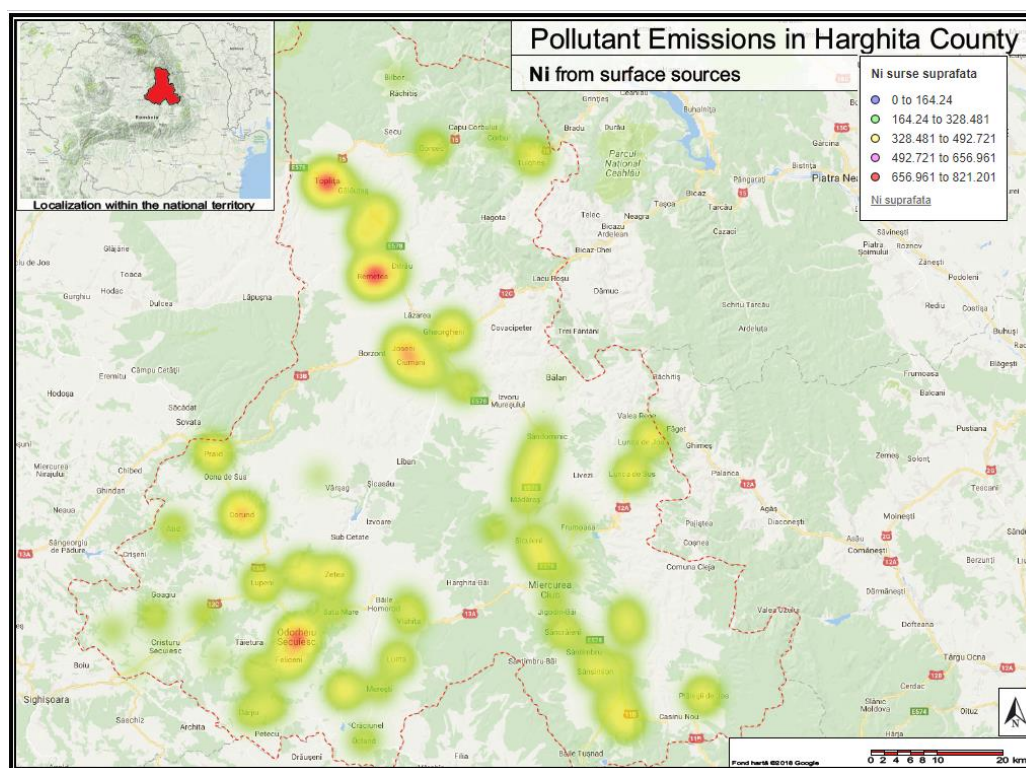


Figura 86. Distribuția concentrațiilor Ni provenit din surse de suprafață la nivelul județului Harghita

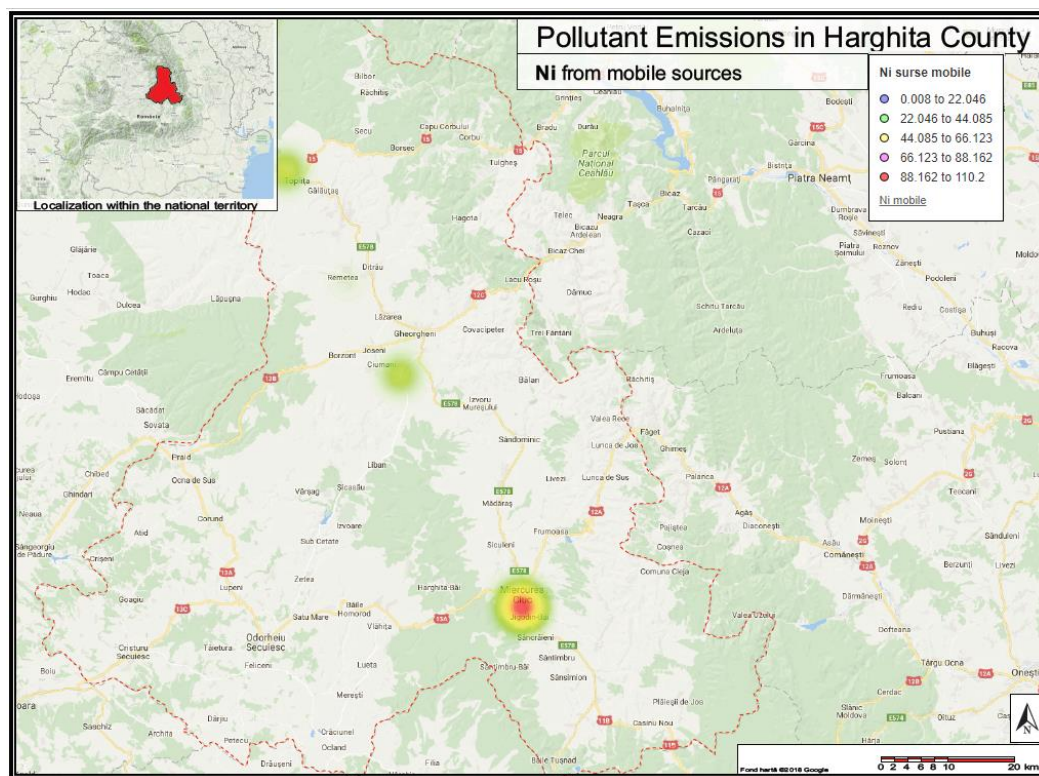


Figura 87. Distribuția concentrațiilor Ni provenit din surse mobile la nivelul județului Harghita

4.5. Niveluri ale concentrației/concentrațiilor raportate la valorile limită și/sau la valorile țintă în anul de referință

Pentru anul 2016 nu sunt depășiri ale valorilor limită orare, zilnice și anuale pentru protecția sănătății umane pentru poluanții monitorizați la stația automată de tip fond regional HR-01. În cursul anului 2016, pentru poluantul SO₂, nu au fost înregistrate depășiri ale valorii limită orare pentru protecția sănătății umane de 350 μg/m³ și ale valorii limită zilnice pentru protecția sănătății umane de 125 μg/m³. Concentrațiile medii orare de NO₂ s-au situat sub valoarea limită orară pentru protecția sănătății umane (200 μg/m³, a nu se depăși de peste 18 ori într-un an calendaristic, în vigoare de la 01.01.2010). Concentrația medie anuală a NO₂ nu a depășit VL anuală pentru protecția sănătății umane (40 μg/m³, în vigoare de la 01.01.2010). În cursul anului 2016 nicio concentrație medie orară a O₃ nu a atins pragul de informare (180 μg/m³, medie orară) sau pragul de alertă (240 μg/m³, medie orară, alerta declarându-se la depășirea pragului timp de trei ore consecutiv), și nicio valoare maximă zilnică a mediilor pe 8 ore înregistrată în anul 2016 nu a fost mai mare decât valoarea țintă pentru protecția sănătății umane (120 μg/m³, a nu se depăși în mai mult de 25 de zile dintr-un an calendaristic, mediat pe 3 ani). Cea mai mare valoare înregistrată a fost de 95,6 μg/m³ în data 02 noiembrie 2016. Pentru poluantul PM₁₀ media anuală nu depășește valoarea limită anuală pentru protecția sănătății umane de 40 μg/m³ conform Legii privind calitatea aerului nr. 104/15.06.2011. Pentru poluantul PM_{2,5}, valoarea țintă, conform Legii privind calitatea aerului înconjurător nr. 104/2011, pentru perioada de mediere de un an este de 25 μg/m³. Media calculată pentru anul 2016 este de 11,07

µg/m³. Pentru poluanții CO și benzen, din motive tehnice datele colectate sunt insuficiente pentru a respecta criteriile de calitate conform Legii 104/2011 (captură de date validate de minim 75%).

4.6. Descrierea scenariului privind emisiile totale în unitatea spațială relevantă în anul de proiecție

Pentru următorii cinci ani poate fi întrevăzut următorul scenariu referitor la sursele de emisii ale poluanților în atmosferă pentru județul Harghita.

Ceea ce privește evoluția surselor provenite din zonele rezidențiale, se poate spune că gazele naturale sunt combustibilul fosil cu potențialul poluant cel mai redus. Datorită conjuncturii economice, care presupune creșterea prețului gazelor naturale, populația se orientează spre utilizarea altor tipuri de combustibil, chiar și în zonele unde există rețea de distribuire a gazelor.

Pe raza județului Harghita privind emisiile provenite din transporturi, se întrevăd creșteri doar în cazul emisiilor de COV, Cu, Zn și NH₃. În cazul emisiilor PM_{2.5}, PM₁₀, Cr, NO_x și CO₂ datele analizate în perioada 2013-2016 arată o menținere a nivelului concentrațiilor acestor poluanți. În cazul emisiilor de Pb și CH₄ provenite din traficul rutier, concentrațiile prezintă o tendință de scădere. Analizând aceste date, la o situație mai defavorabilă se poate ajunge în orașele care nu au centuri ocolitoare pentru traficul greu, cum este și în cazul municipiului Miercurea Ciuc.

În ceea ce privește agricultura și zootehnia, emisiile prezintă o tendință de creștere a emisiilor de NH₃, o scădere a emisiilor de SO_x și de menținere cu ușoare fluctuații în cazul emisiilor de NO_x. Conjunctura actuală în care concurența pe plan european determinată de deschiderea piețelor în UE, eliminarea cotelor de producție și nu în ultimul rând de diferența de valoare a subvențiilor, nu va duce neapărat la dezvoltarea agriculturii. Agricultura din județul Harghita va trebui probabil să se eficientizeze (inclusiv din punct de vedere al eficienței energetice și gestionării deșeurilor), orientându-se către producții unde se vor scădea cantitățile de îngrășăminte chimice, pesticide și ierbicide. Astfel, se poate anticipa că emisiile de poluanți în atmosferă provenite din agricultură se vor reduce, însă trebuie acordată atenție special emisiilor care provin de la marile ferme care pot afecta calitatea aerului din vecinătatea lor.

Emisiile din industrie și prestări servicii în viitorul apropiat nu ar trebui să arate un trend ascendent. Obiectivele vechi la care s-au constatat probleme de emisii vor ajunge să fie nevoite să își prelungească autorizația de mediu, moment în care vor fi nevoite să demonstreze că emisiile lor se încadrează în VL, fiind obligate de situație să rezolve tehnic și investițional acest aspect. Noile investiții vor fi nevoite din start să se încadreze în VL și conform tendinței observate acestea nu se vor amplasa în imediata vecinătate a zonelor rezidențiale.

4.7. Niveluri ale poluanților și a numărului de depășiri ale valorilor limită și/sau a valorilor țintă în anul de proiecție

Este de așteptat ca nivelurile poluanților în aerul înconjurător pe teritoriul județului Harghita să se încadreze sub valorile limită și sub valorile țintă și considerăm că valorile limită

pot fi depășite temporar doar în caz de accidente (incendii). Fiind o zonă în care sursa de lemn este la îndemână, majoritatea gospodăriilor vor utiliza lemne și într-o mai mică măsură peleți sau brichete de rumeguș drept combustibil pentru producerea de energie. Factorii de emisie arată că o asemenea tendință poate duce la creșterea emisiilor de poluanți în zona rezidențială.

CAPITOLUL V

5. Măsuri sau proiecte adoptate în vederea menținerii calității aerului

5.2. Măsuri posibile pentru păstrarea nivelului poluanților sub valorile limită, respectiv sub valorile țintă și pentru asigurarea celei mai bune calități ale aerului înconjurător, în condițiile dezvoltării durabile

Pentru menținerea calității aerului în județ pot fi luate măsuri atât de către autoritățile administrației locale, cât și de operatorii economici poluatori din arealul studiat. Aceste măsuri vizează următoarele domenii: infrastructura de transport, rețeaua de distribuție a gazelor naturale, suprafețe verzi (inclusiv perdele forestiere) și titulari de activități, în principal măsuri pentru reducerea emisiilor de particule în suspensie.

Tipuri de măsuri care pot fi luate pentru a facilita menținerea calității aerului în județul Harghita:

- Refacerea străzilor din interiorul localităților unde s-au executat lucrări de modernizare/extindere a rețelelor de utilități
- Modernizarea străzilor cu macadam
- Realizarea centurilor ocolitoare pentru traficul greu
- Sistematizarea intersecțiilor pentru evitarea ambuteiajelor
- Creșterea suprafeței și a gradului de întreținere al spațiilor verzi pentru amplificarea beneficiilor aferente acestora
- Asigurarea salubrității străzilor (măturare și stropire)
- Promovarea energiilor regenerabile și eficienței energetice.
- Amplasarea și înțreținerea conformă a instalațiilor de ardere destinate utilizării casnice
- Identificarea operatorilor economici cu instalații de ardere improvizate și impunerea de măsuri în cadrul procedurilor de autorizare/reautorizare
- Realizarea de perdele forestiere unde este posibil
- Prevenirea incendiilor de vegetație
- Promovarea de măsuri pentru producerea de energie din biomasă, valorificarea potențialului de generare a biogazului din reziduuri rezultate în agricultură și în alte activități (dacă nu este valorificat acestea se constituie surse de emisie în atmosferă).

De asemenea incendierile de pășuni și arderile de miriști, respectiv eliminarea prin ardere necontrolată a deșeurilor provenite din produsele agricole de cele mai multe ori in situ, produc în perioada de primăvară și toamnă emisii de particule în suspensie și precursori ai acestora, gaze iritante și alergenice. Acumularea în atmosfera zonelor rurale ale județului este adesea accentuată mai ales în perioadele cu stabilitate statică accentuată.

O măsură în acest sens constă în elaborarea unor controale tematice de către Garda Națională de Mediu prin comisariatele județene, notificarea APIA pentru neconformități cu privire la modul de inițiere a terenurilor agricole, respectiv elaborarea unor programe de conștientizare inițiate de autoritățile publice locale. Investiții privind colectarea acestor deșeuri de pe zonele agricole, achiziționarea unor instalații de prelucrare a biomasei în brichete și utilizarea acestora pentru producerea energiei termice. Beneficiile acestora constă în tratarea acestor deșeuri în condiții controlate cu o ardere mult mai eficientă cu emisii cu impact mai scăzut asupra mediului.

Prin implementarea acestei măsuri de reducere a emisiilor provenite din arderile deșeurilor din produse agricole, modelul matematic elaborat a rezultat o scădere a emisiilor provenite din ardere de biomasă cu 3.64%.

Modelul matematic realizat pentru implementarea centurilor ocolitoare pentru traficului greu, arată o scădere a concentrației a particulelor în suspensie (PM_{10}) cu o valoare de 8.67%. Scăderea nivelului de gaze participante în stratul difuz al PM_{10} va scădea cu cca. 6%. Asta înseamnă că prin scoaterea traficului greu din municipiile Miercurea Ciuc, Odorheiu Secuiesc, Gheorgheni, respectiv Toplița scăderea concentrației particulelor în suspensie este semnificativă, ținând cont că vorbim despre un plan de menținere a calității aerului în județul Harghita. Totodată, susținerea unor programe de eficiență energetică, respectiv stimularea participării la programul de reabilitare termică a clădirilor de locuit atât în cazul blocurilor, cât și în cazul locuințelor familiale independente (case de locuit) duce la o scădere semnificativă a consumului de biomasă, respectiv arderea combustibililor solizi (lemn). Ținând cont de ritmul de reabilitare a clădirilor de locuit multietajate din județul Harghita, preconizăm că până în anul 2020 vor fi reabilitate termic un număr de 30 de blocuri, care duce la o scădere a consumului de energie pe întreg județul Harghita cu 0.08%.

Prin stimularea utilizării colectoarelor solare, prin implicarea autorităților publice locale în finanțarea sistemelor de energii regenerabile, și ținând cont de rata de creștere a folosirii acestora în județul Harghita, consumul de energie va scădea cu 0.3% prin economiile făcute în perioada de toamnă și primăvară, atunci când locuitorii pot utiliza aceste surse alternative, fără a necesita utilizarea combustibililor solizi, respectiv lemn. Implementarea colectoarelor solare, conduce la obținerea unei scăderi a consumului de energie în zona rezidențială, rezultând în scăderea emisiilor provenite din aceste surse.

Proiectele de reabilitare a clădirilor, respectiv subsolurilor clădirilor multietajate (blocuri de locuit) conduc la scăderea emisiilor de dioxid de sulf. Astfel, autoritățile publice au obligația să salubrizeze subsolurile blocurilor de locuit, respectiv să eficientizeze sistemele de canalizare a apele uzate.

Proiectele aflate în derulare privind gestionarea deșeurilor prin punerea în funcțiune a SMID-ului la nivelul județului Harghita, respectiv creșterea colectării selective a deșeurilor duce la scăderea emisiilor provenite din sursele de suprafață cu o valoare de 3.85%. Această valoare vine în sprijinul menținerii calității aerului în județul Harghita.

5.3. Calendarul aplicării planului de menținere a calității aerului:
perioada de valabilitate: 5 ani de la adoptare.

În cazul în care, în timpul implementării, după aplicarea măsurilor din planul de menținere a calității aerului, se constată că nu sunt obținute obiectivele propuse inițial, acesta se revizuieste înainte de terminarea perioadei de valabilitate a acestuia de 5 ani, cu parcurgerea aceluiași etape ca și a planului inițial.

6. Sursa de proveniență a datelor utilizate în prezentul studiu

Sursa de proveniență a datelor utilizate pentru realizarea prezentului studiu sunt prezentate în tabelul de mai jos:

Date folosite	Sursa
Date meteorologice	Agenția Națională de Meteorologie
Date privind concentrațiile și emisiile poluanților analizați	Agenția Națională pentru Protecția Mediului Agenția pentru Protecția Mediului Harghita
Date statistice	Institutul Național de Statistică
Date privind efectivul de animale	Direcția pentru Agricultură și Dezvoltare Rurală

7. BIBLIOGRAFIE

- Adams, P.J., Seinfeld, J.H., Koch, D.M., 1999. Global concentrations of tropospheric sulfate, nitrate, and ammonium aerosol simulated in a general circulation model. *J. Geophys. Res.* 104, 13791. doi:10.1029/1999JD900083
- Al-Momani, I.F., Tuncel, S., Eler, Ü., Örtel, E., Sirin, G., Tuncel, G., 1995. Major ion composition of wet and dry deposition in the eastern Mediterranean basin. *Sci. Total Environ.* 164, 75–85. doi:10.1016/0048-9697(95)04468-G
- Altimir, N., Kolari, P., Tuovinen, J.-P., Vesala, T., Bäck, J., Suni, T., Kulmala, M., Hari, P., 2006. Foliage surface ozone deposition: a role for surface moisture? *Biogeosciences Discuss.* 2, 1739–1793. doi:10.5194/bgd-2-1739-2005
- Amato, F., Cassee, F.R., Denier van der Gon, H.A.C., Gehrig, R., Gustafsson, M., Hafner, W., Harrison, R.M., Jozwicka, M., Kelly, F.J., Moreno, T., Prevot, A.S.H., Schaap, M., Sunyer, J., Querol, X., 2014. Urban air quality: The challenge of traffic non-exhaust emissions. *J. Hazard. Mater.* 275, 31–36. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.04.053
- Aneja, V.P., Chauhan, J.P., Walker, J.T., 2000. Characterization of atmospheric ammonia emissions from swine waste storage and treatment lagoons hog waste TKN of the surface lagoon water ranged from 7 to 8 pH units, and 500 to 750 mg N L⁻¹, decreased through the fall - •) to a minimum flux during the 105, 535–545.
- Balasubramanian, R., Victor, T., Chun, N., 2001. Chemical and statistical analysis of precipitation in Singapore. *Water. Air. Soil Pollut.* 130, 451–456. doi:10.1023/A:1013801805621
- Bates, D. V., Sizto, R., 1987. Air pollution and hospital admissions in Southern Ontario: The acid summer haze effect. *Environ. Res.* 43, 317–331. doi:10.1016/S0013-9351(87)80032-4
- Berhanu, T.A., Savarino, J., Bhattacharya, S.K., Vicars, W.C., 2012. NO excess transfer during the NO₂ + O₃ → NO₃ + O₂ reaction. *J. Chem. Phys.* 136, 44311. doi:10.1063/1.3666852
- Bogdan, O., Niculescu, E., 2004. Aspect climatice specifice ale depresiunilor Giurgeu, Ciuc,

Brasov.

- Britter, R.E., Hunt, J.C.R., Richards, K.J., 1981. Air flow over a two-dimensional hill: studies of velocity speed-up, roughness effects and turbulence. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 107, 91–110.
- Calvo, A.I., Pont, V., Olmo, F.J., Castro, A., Alados-Arboledas, L., Vicente, A.M., Fernández-Raga, M., Fraile, R., 2012. Air masses and weather types: A useful tool for characterizing precipitation chemistry and wet deposition. *Aerosol Air Qual. Res.* 12, 856–878. doi:10.4209/aaqr.2012.03.0068
- Cariolle, D., Evans, M.J., Chipperfield, M.P., Butkovskaya, N., Kukui, A., Le Bras, G., 2008. Impact of the new HNO₃-forming channel of the HO₂+NO reaction on tropospheric HNO₃, NO_x, HO_x and ozone. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 4061–4068. doi:doi:10.5194/acp-8-4061-2008
- Chang, C. Te, Wang, C.P., Chuan, J.H., Wang, L.J., Liu, C.P., Lin, T.C., 2017. Trends of two decadal precipitation chemistry in a subtropical rainforest in East Asia. *Sci. Total Environ.* 605–606, 88–98. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.06.158
- Charlson, R.J., Rodhe, H., 1982. Factors controlling the acidity of natural rainwater. *Nature* 295, 683–685. doi:10.1038/295683a0
- Chate, D.M., Devara, P.C.S., 2009. Acidity of raindrop by uptake of gases and aerosol pollutants. *Atmos. Environ.* 43, 1571–1577. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.06.031
- Chate, D.M., Rao, P.S.P., Naik, M.S., Momin, G.A., Safai, P.D., Ali, K., 2003. Scavenging of aerosols and their chemical species by rain. *Atmos. Environ.* 37, 2477–2484. doi:10.1016/S1352-2310(03)00162-6
- Chu, S.H., 2004. PM_{2.5} episodes as observed in the speciation trends network. *Atmos. Environ.* 38, 5237–5246. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.01.055
- Cieslik, S.A., Labatut, A., 1997. Ozone and heat fluxes over a Mediterranean pseudosteppe. *Atmos. Environ.* 31, 177–184. doi:10.1016/S1352-2310(97)00084-8
- Clapp, L.J., Jenkin, M.E., 2001. Analysis of the relationship between ambient levels of O₃, NO₂ and NO as a function of NO_x in the UK. *Atmos. Environ.* 35, 6391–6405. doi:10.1016/S1352-2310(01)00378-8
- Cohen, A.J., Anderson, H.R., Ostro, B., Pandey, K.D., Krzyzanowski, M., Künzli, N., Gutschmidt, K., Iii, C.A.P., Romieu, I., Samet, J.M., Smith, K.R., 2004. Urban Air Pollution. *Comp. Quantif. Heal. Risks* 77, 1353–1434. doi:10.1021/es304599g
- Convention, U., Range, L., Air, T., Revised, P., Emission, N., Directive, C., 2017. ROMANIA ' S I N F O R M A T I V E I N V E N T O R Y R E P O R T 2 0 1 7 Submission under.
- Cornell, S.E., Jickells, T.D., Thornton, C.A., 1998. Urea in rainwater and atmospheric aerosol. *Atmos. Environ.* 32, 1903–1910. doi:10.1016/S1352-2310(97)00487-1
- De Smet, P., Horálek, J., Conková, M., Kurfürst, P., De Leeuw, F., Denby, B., 2010. European air quality maps of ozone and PM₁₀ for 2008 and their uncertainty analysis 1–55.
- Dentener, F.J., Crutzen, P.J., 1994. A three-dimensional model of the global ammonia cycle. *J. Atmos. Chem.* 19, 331–369.
- Duan, F.K., Liu, X.D., He, K.B., Lu, Y.Q., Wang, L., 2003. Atmospheric aerosol concentration level and chemical characteristics of water-soluble ionic species in wintertime in Beijing, China. *J. Environ. Monit.* 5, 569–73. doi:10.1039/b303691j
- Evans, J., van Donkelaar, A., Martin, R. V., Burnett, R., Rainham, D.G., Birkett, N.J., Krewski, D., 2013. Estimates of global mortality attributable to particulate air pollution using satellite imagery. *Environ. Res.* 120, 33–42. doi:10.1016/j.envres.2012.08.005
- Fisher, G.W., Rolfe, K.A., Kjellstrom, P.T., Woodward, P.A., Hales, D.S., Sturman, P.A.P.,

- Kingham, D.S., Petersen, J., Shrestha, R., King, D., 2002. Health effects due to motor vehicle air pollution in New Zealand: Report to the Ministry of Transport 1–78.
- Fujita, E.M., Stockwell, W.R., Campbell, D.E., Keislar, R.E., Lawson, D.R., 2003. Evolution of the magnitude and spatial extent of the weekend ozone effect in California's south coast air basin, 1981–2000. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 53, 802–815. doi:10.1080/10473289.2003.10466225
- Geddes, J.A., Murphy, J.G., Wang, D.K., 2009. Long term changes in nitrogen oxides and volatile organic compounds in Toronto and the challenges facing local ozone control. *Atmos. Environ.* 43, 3407–3415. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.03.053
- Giri, D., Murthy, K. V., Adhikary, P.R., Khanal, S.N., 2007. Estimation of number of deaths associated with exposure to excess ambient PM 10 air pollution. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 4, 183–188.
- GRANAT, L., 1972. On the relation between pH and the chemical composition in atmospheric precipitation. *Tellus* 24, 550–560. doi:10.1111/j.2153-3490.1972.tb01581.x
- Han, S., Bian, H., Feng, Y., Liu, A., Li, X., Zeng, F., Zhang, X., 2011. Analysis of the relationship between O₃, NO and NO₂ in Tianjin, China. *Aerosol Air Qual. Res.* 11, 128–139. doi:10.4209/aaqr.2010.07.0055
- Hassan, S.K., El-Abssawy, A.A., Khoder, M.I., 2013. Characteristics of gas-phase nitric acid and ammonium-nitrate-sulfate aerosol, and their gas-phase precursors in a suburban area in Cairo, Egypt. *Atmos. Pollut. Res.* 4, 117–129. doi:10.5094/APR.2013.012
- He, H., Hembeck, L., Hosley, K.M., Canty, T.P., Salawitch, R.J., Dickerson, R.R., 2013. High ozone concentrations on hot days: The role of electric power demand and NO_x emissions. *Geophys. Res. Lett.* 40, 5291–5294. doi:10.1002/grl.50967
- Hieu, V. Van, Quynh, L.X., Ho, P.N., Hens, L., 2013. Health Risk Assessment of Mobility-Related Air Pollution in Ha Noi, Vietnam. *J. Environ. Prot. (Irvine, Calif.)* 4, 1165–1172. doi:10.4236/jep.2013.410133
- Hov, O., Hjøllø, B., 1994. Transport Distance of Ammonia and Ammonium in Northern Europe .2. Its Relation to Emissions of SO₂ and NO_x. *J. Geophys. Res.* 99, 18749–18755.
- Howell, W.E., Geiger, R., 1950. The Climate Near the Ground, *Annals of the Association of American Geographers*. doi:10.2307/2561152
- Huntzicker, J.J., Cary, R.A., Ling, C.S., 1980. Neutralization of Sulfuric Acid Aerosol by Ammonia. *Environ. Sci. Technol.* 14, 819–824. doi:10.1021/es60167a009
- Huo, M., Sun, Q., Bai, Y., Li, J., Xie, P., Liu, Z., Wang, X., 2012. Influence of airborne particles on the acidity of rainwater during wash-out process. *Atmos. Environ.* 59, 192–201. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.05.035
- Huryn, S.M., Gough, W.A., 2014. Impact of urbanization on the ozone weekday/weekend effect in Southern Ontario, Canada. *Urban Clim.* 8, 11–20. doi:10.1016/j.uclim.2014.03.005
- III, C Arden Pope, Dockery, D.W., 2006. Health Effects of Fine Particulate Air Pollution : Lines that Connect. *Air Waste Manag. Assoc.* 56, 709–742. doi:10.1080/10473289.2006.10464545
- Jawad Al Obaidy, A.H.M., Joshi, H., 2006. Chemical composition of rainwater in a tropical urban area of northern India. *Atmos. Environ.* 40, 6886–6891. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.01.031
- Jenkin, M.E., 2004. Analysis of sources and partitioning of oxidant in the UK - Part 1: The NO_x-dependence of annual mean concentrations of nitrogen dioxide and ozone. *Atmos. Environ.* 38, 5117–5129. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.05.056

- Jia, L., Xu, Y., 2014. Effects of relative humidity on ozone and secondary organic aerosol formation from the photooxidation of benzene and ethylbenzene. *Aerosol Sci. Technol.* 48, 1–12. doi:10.1080/02786826.2013.847269
- Jing, P., Lu, Z., Steiner, A.L., 2017. The ozone-climate penalty in the Midwestern U.S. *Atmos. Environ.* 170, 130–142. doi:10.1016/j.atmosenv.2017.09.038
- Kavouras, I.G., DuBois, D.W., Etyemezian, V., Nikolich, G., 2013. Spatiotemporal variability of ground-level ozone and influence of smoke in Treasure Valley, Idaho. *Atmos. Res.* 124, 44–52. doi:10.1016/j.atmosres.2012.12.005
- Kaya, G., Tuncel, G., 1997. Trace element and major ion composition of wet and dry deposition in Ankara, Turkey. *Atmos. Environ.* 31, 3985–3998. doi:10.1016/S1352-2310(97)00221-5
- Kukkonen, J., Pohjola, M., Sokhi, R.S., Luhana, L., Kitwiroon, N., Fragkou, L., Rantamäki, M., Berge, E., Ødegaard, V., Slørdal, L.H., Denby, B., Finardi, S., 2005. Analysis and evaluation of selected local-scale PM₁₀ air pollution episodes in four European cities: Helsinki, London, Milan and Oslo. *Atmos. Environ.* 39, 2759–2773. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.09.090
- Kulshrestha, U.C., Sarkar, A.K., Srivastava, S.S., Parashar, D.C., 1995. Wet-only and bulk deposition studies at New Delhi (India). *Water. Air. Soil Pollut.* 85, 2137–2142. doi:10.1007/BF01186150
- Kumar, S., 1986. Reactive scavenging of pollutants by rain: a modeling approach. *Atmos. Environ.* 20, 1015–1024. doi:10.1016/0004-6981(86)90287-8
- Künzli, N., Kaiser, R., Medina, S., Studnicka, M., Chanel, O., Filliger, P., Herry, M., Horak, F., Puybonnieux-Texier, V., Quénel, P., Schneider, J., Seethaler, R., Vergnaud, J.C., Sommer, H., 2000. Public-health impact of outdoor and traffic-related air pollution: A European assessment. *Lancet* 356, 795–801. doi:10.1016/S0140-6736(00)02653-2
- Kurpius, M.R., McKay, M., Goldstein, A.H., 2002. Annual ozone deposition to a Sierra Nevada ponderosa pine plantation. *Atmos. Environ.* 36, 4503–4515. doi:10.1016/S1352-2310(02)00423-5
- Laden, F., Schwartz, J., Speizer, F.E., Dockery, D.W., 2006. Reduction in fine particulate air pollution and mortality: Extended follow-up of the Harvard Six Cities Study. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 173, 667–672. doi:10.1164/rccm.200503-443OC
- Lagzi, I., Mészáros, R., Horváth, L., Tomlin, A., Weidinger, T., Turányi, T., Ács, F., Haszpra, L., 2004. Modelling ozone fluxes over Hungary. *Atmos. Environ.* 38, 6211–6222. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.07.018
- Lawrence, M.G., 2005. The relationship between relative humidity and the dewpoint temperature in moist air: A simple conversion and applications. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 86, 225–233. doi:10.1175/BAMS-86-2-225
- Leighton, P.A., 1961. photochemistry of Air pollution, Current opinion in pulmonary medicine. doi:10.1126/science.135.3502.427-b
- Llusià, J., Peñuelas, J., Gimeno, B.S., 2002. Seasonal and species-specific response of VOC emissions by Mediterranean woody plant to elevated ozone concentrations. *Atmos. Environ.* 36, 3931–3938. doi:10.1016/S1352-2310(02)00321-7
- Marr, L.C., Harley, R.A., 2002. Spectral analysis of weekday-weekend differences in ambient ozone, nitrogen oxide, and non-methane hydrocarbon time series in California. *Atmos. Environ.* 36, 2327–2335. doi:10.1016/S1352-2310(02)00188-7
- Matsumoto, K., Tanaka, H., 1996. Formation and dissociation of atmospheric particulate nitrate and chloride: An approach based on phase equilibrium. *Atmos. Environ.* 30, 639–648.

doi:10.1016/1352-2310(95)00290-1

- Mészáros, R., Horváth, L., Weidinger, T., Neftel, A., Nemitz, E., Dämmgen, U., Cellier, P., Loubet, B., 2009. Measurement and modelling ozone fluxes over a cut and fertilized grassland. *Biogeosciences* 6, 1987–1999. doi:10.1029/2002GL016785; Leuning, R., Source/sink distributions in plant canopies using Lagrangian dispersion analysis: corrections for atmospheric stability and comparison with a canopy model (2000) *Bound.-Lay. Meteorol.*, 96 (1-2), pp. 293-314; Massman, W.J., A simple method for estimating frequency response corrections for eddy covariance systems (2000) *Agr. Forest Meteorol.*, 104, pp. 185-198; Massman, W.J., Toward an ozone standard to protect vegetation based on effective dose: a review of depos
- Mikkelsen, T.N., Ro-Poulsen, H., Pilegaard, K., Hovmand, M.F., Jensen, N.O., Christensen, C.S., Hummelshøj, P., 2000. Ozone uptake by an evergreen forest canopy: Temporal variation and possible mechanisms, in: *Environmental Pollution*. pp. 423–429. doi:10.1016/S0269-7491(00)00045-2
- Millstein, D.E., Harley, R.A., Hering, S. V., 2008. Weekly cycles in fine particulate nitrate. *Atmos. Environ.* 42, 632–641. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.10.010
- Nishanth, T., Ojha, N., Satheesh Kumar, M.K., Naja, M., 2011. Influence of solar eclipse of 15 January 2010 on surface ozone. *Atmos. Environ.* 45, 1752–1758. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.12.034
- O'Neill, M.S., Veves, A., Zanobetti, A., Sarnat, J.A., Gold, D.R., Economides, P.A., Horton, E.S., Schwartz, J., 2005. Diabetes enhances vulnerability to particulate air pollution-associated impairment in vascular reactivity and endothelial function. *Circulation* 111, 2913–2920. doi:10.1161/CIRCULATIONAHA.104.517110
- Pateraki, S., Maggos, T., Michopoulos, J., Flocas, H.A., Asimakopoulos, D.N., Vasilakos, C., 2008. Ions species size distribution in particulate matter associated with VOCs and meteorological conditions over an urban region. *Chemosphere* 72, 496–503. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.02.061
- Perrino, C., Catrambone, M., Pietrodangelo, A., 2008. Influence of atmospheric stability on the mass concentration and chemical composition of atmospheric particles: A case study in Rome, Italy. *Environ. Int.* 34, 621–628. doi:10.1016/j.envint.2007.12.006
- Pope, C.A., Burnett, R.T., Thun, M.J., Calle, E.E., Krewski, D., Ito, K., Thurston, G.D., 2002. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *J. Am. Med. Assoc.* 287, 1132–1141. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.03.017
- Pun, B.K., Seigneur, C., White, W., 2003. Day-of-week behavior of atmospheric ozone in three u.s. cities. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 53, 789–801. doi:10.1080/10473289.2003.10466231
- Roberts, J.M., 1990. The atmospheric chemistry of organic nitrates. *Atmos. Environ.* 24A, 243–287. doi:0004-6981/90
- Roy, A., Chatterjee, A., Tiwari, S., Sarkar, C., Das, S.K., Ghosh, S.K., Raha, S., 2016. Precipitation chemistry over urban, rural and high altitude Himalayan stations in eastern India, *Atmospheric Research*. Elsevier B.V. doi:10.1016/j.atmosres.2016.06.005
- Seinfeld, J., Pandis, S., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics*. *Atmos. Chem. Phys.*
- Sharma, S.K., Datta, A., Saud, T., Mandal, T.K., Ahammed, Y.N., Arya, B.C., Tiwari, M.K., 2010. Study on concentration of ambient NH₃ and interactions with some other ambient trace gases. *Environ. Monit. Assess.* 162, 225–235. doi:10.1007/s10661-009-0791-2
- Simpson, D., Guenther, A., Hewitt, C.N., Steinbrecher, R., 1995. Biogenic emissions in Europe: 1. Estimates and uncertainties. *J. Geophys. Res.* 100, 22875. doi:10.1029/95JD02368

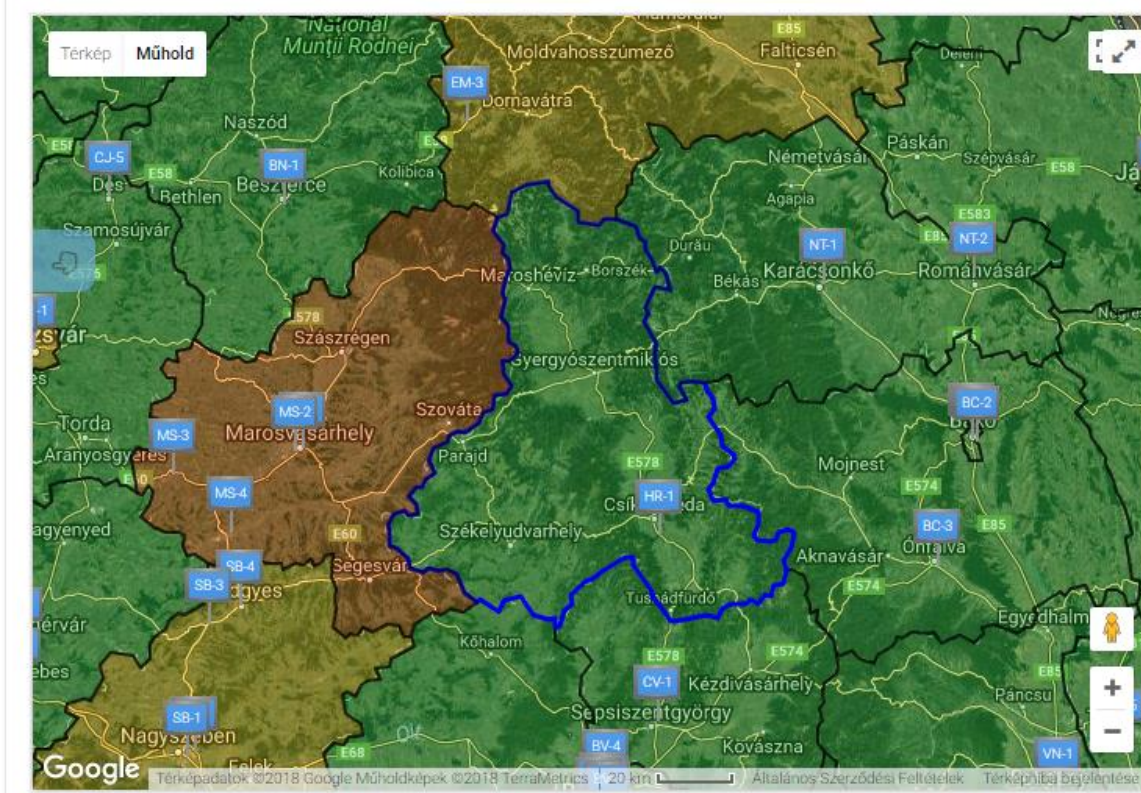
- Singh, D.K., Gupta, T., 2017. Role of ammonium ion and transition metals in the formation of secondary organic aerosol and metallo-organic complex within fog processed ambient deliquescent submicron particles collected in central part of Indo-Gangetic Plain. *Chemosphere* 181, 725–737. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.04.080
- Singh, S., Elumalai, S.P., Pal, A.K., 2016. Rain pH estimation based on the particulate matter pollutants and wet deposition study. *Sci. Total Environ.* 563–564, 293–301. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.04.066
- Singh, S., Kulshrestha, U.C., 2012. Abundance and distribution of gaseous ammonia and particulate ammonium at Delhi, India. *Biogeosciences* 9, 5023–5029. doi:10.5194/bg-9-5023-2012
- Steiner, A.L., Davis, A.J., Sillman, S., Owen, R.C., Michalak, A.M., Fiore, A.M., 2010. Observed suppression of ozone formation at extremely high temperatures due to chemical and biophysical feedbacks. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 107, 19685–19690. doi:10.1073/pnas.1008336107
- Sun, W. yi, Ding, S. lan, Zeng, S. shan, Su, S. jun, Jiang, W. ju, 2011. Simultaneous absorption of NO_x and SO₂ from flue gas with pyrolusite slurry combined with gas-phase oxidation of NO using ozone. *J. Hazard. Mater.* 192, 124–130. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.04.104
- Szép, R., Keresztes, R., Tonk, Sz., Korodi, A., Craciun, M.A., 2017. The Examination of the Effects of Relative Humidity on the Changes of Tropospheric Ozone Concentrations in the Ciuc Basin, Romania. *Rev. Chim.* 2–5.
- Szép, R., Keresztes, R., Constantin, L., 2016a. Multi-model assessment of tropospheric ozone pollution indices of risk to human health and crops, and ozone deposition in Ciuc Depression – Romania. *Rev. Chim.* 67, 1–6.
- Szép, R., László, M., Keresztes, R., Ghimpusan, M., 2016b. Tropospheric Ozone Concentrations - Seasonal and Daily Analysis and its Association with NO and NO₂ as a Function of NO_x in Ciuc Depression – Romania. *Rev. Chim.* 67, 205–213.
- Szép, R., Mátyás, L., 2014. the Role of Regional Atmospheric Stability in High-Pm 10 Concentration Episodes in Miercurea Ciuc (Harghita). *Carpathian J. Earth Environ. Sci.* 9, 241–250.
- Tang, I.N., 1980. On the equilibrium partial pressures of nitric acid and ammonia in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 14, 819–828. doi:10.1016/0004-6981(80)90138-9
- Tiwari, S., Chate, D.M., Bisht, D.S., Srivastava, M.K., Padmanabhamurty, B., 2012. Rainwater chemistry in the North Western Himalayan Region, India. *Atmos. Res.* 104–105, 128–138. doi:10.1016/j.atmosres.2011.09.006
- Tiwari, S., Hopke, P.K., Thimmaiah, D., Dumka, U.C., Srivastava, A.K., Bisht, D.S., Rao, P.S.P., Chate, D.M., Srivastava, M.K., Tripathi, S.N., 2016. Nature and sources of ionic species in precipitation across the indo-gangetic plains, India. *Aerosol Air Qual. Res.* 16, 943–957. doi:10.4209/aaqr.2015.06.0423
- UNEP, U.N.E.P.-, 2014. UNEP year book 2014: Emerging issues in our global environment.
- USEPA, 2014. Air Quality Index (AQI). A Guid. to Air Qual. Your Heal. 12.
- USEPA, 2004. Air Quality Criteria for Particulate Matter. Air Qual. Criteria Part. Matter I, 900. doi:EPA 600/P-99/002aF-bF
- Vecchi, R., Marcazzan, G., Valli, G., 2007. A study on nighttime-daytime PM₁₀ concentration and elemental composition in relation to atmospheric dispersion in the urban area of Milan (Italy). *Atmos. Environ.* 41, 2136–2144. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.10.069
- Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Gangoiti, G., Menéndez, M., 2003. PM levels in the Basque

- Country (Northern Spain): Analysis of a 5-year data record and interpretation of seasonal variations. *Atmos. Environ.* 37, 2879–2891. doi:10.1016/S1352-2310(03)00292-9
- Wang, S., Feng, X., Zeng, X., Ma, Y., Shang, K., 2009. A study on variations of concentrations of particulate matter with different sizes in Lanzhou, China. *Atmos. Environ.* 43, 2823–2828. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.02.021
- Wang, Z., Li, Y., Chen, T., Zhang, D., Sun, F., Wei, Q., Dong, X., Sun, R., Huan, N., Pan, L., 2015. Ground-level ozone in urban Beijing over a 1-year period: Temporal variations and relationship to atmospheric oxidation. *Atmos. Res.* 164–165, 110–117. doi:10.1016/j.atmosres.2015.05.005
- WHO, 2014. Air quality guidelines. Global update 2005. Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide [WWW Document]. World Heal. Organ. WHO. URL <http://www.euro.who.int/en/health-topics/environment-and-health/air-quality/publications/pre2009/air-quality-guidelines.-global-update-2005.-particulate-matter,-ozone,-nitrogen-dioxide-and-sulfur-dioxide>
- Wieser, G., Häslér, R., Götz, B., Koch, W., Havranek, W., 2000. Role of climate, crown position, tree age and altitude in calculated ozone flux into needles of *Picea abies* and *Pinus cembra* : a synthesis. *Environ. Pollut.* 109, 415–422. doi:10.1016/S0269-7491(00)00044-0
- Wu, Y., Xu, Z., Liu, W., Zhao, T., Zhang, X., Jiang, H., Yu, C., Zhou, L., Zhou, X., 2016. Chemical compositions of precipitation at three non-urban sites of Hebei Province, North China: Influence of terrestrial sources on ionic composition. *Atmos. Res.* 181, 115–123. doi:10.1016/j.atmosres.2016.06.009
- Xu, Z., Wu, Y., Liu, W.J., Liang, C.S., Ji, J., Zhao, T., Zhang, X., 2015. Chemical composition of rainwater and the acid neutralizing effect at Beijing and Chizhou city, China. *Atmos. Res.* 164–165, 278–285. doi:10.1016/j.atmosres.2015.05.009
- Zhang, M., Wang, S., Wu, F., Yuan, X., Zhang, Y., 2007. Chemical compositions of wet precipitation and anthropogenic influences at a developing urban site in southeastern China. *Atmos. Res.* 84, 311–322. doi:10.1016/j.atmosres.2006.09.003
- Zufall, M.J., Davidson, C.I., Caffrey, P.F., Ondov, J.M., 1998. Airborne concentrations and dry deposition fluxes of particulate species to surrogate surfaces deployed in southern Lake Michigan. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1623–1628. doi:10.1021/es9706458

8. ANEXE

Planurile de evaluare a calității aerului pentru poluanții care fac obiectul studiului

Plan de evaluare a calității aerului pentru poluantul monoxid de carbon CO⁹



- regim de evaluare C
- regim de evaluare A
- regim de evaluare B

⁹ www.calitateaer.ro

Plan de evaluare a calității aerului pentru poluantul benzen¹⁰



 regim de evaluare A

 regim de evaluare B

¹⁰ www.calitateaer.ro

Plan de evaluare a calității aerului pentru poluantul particule in suspensie PM₁₀¹¹



- regim de evaluare A
- regim de evaluare B

¹¹ sursa: www.calitateaer.ro

Plan de evaluare a calității aerului pentru poluantul particule in suspensie $PM_{2,5}$ ¹²

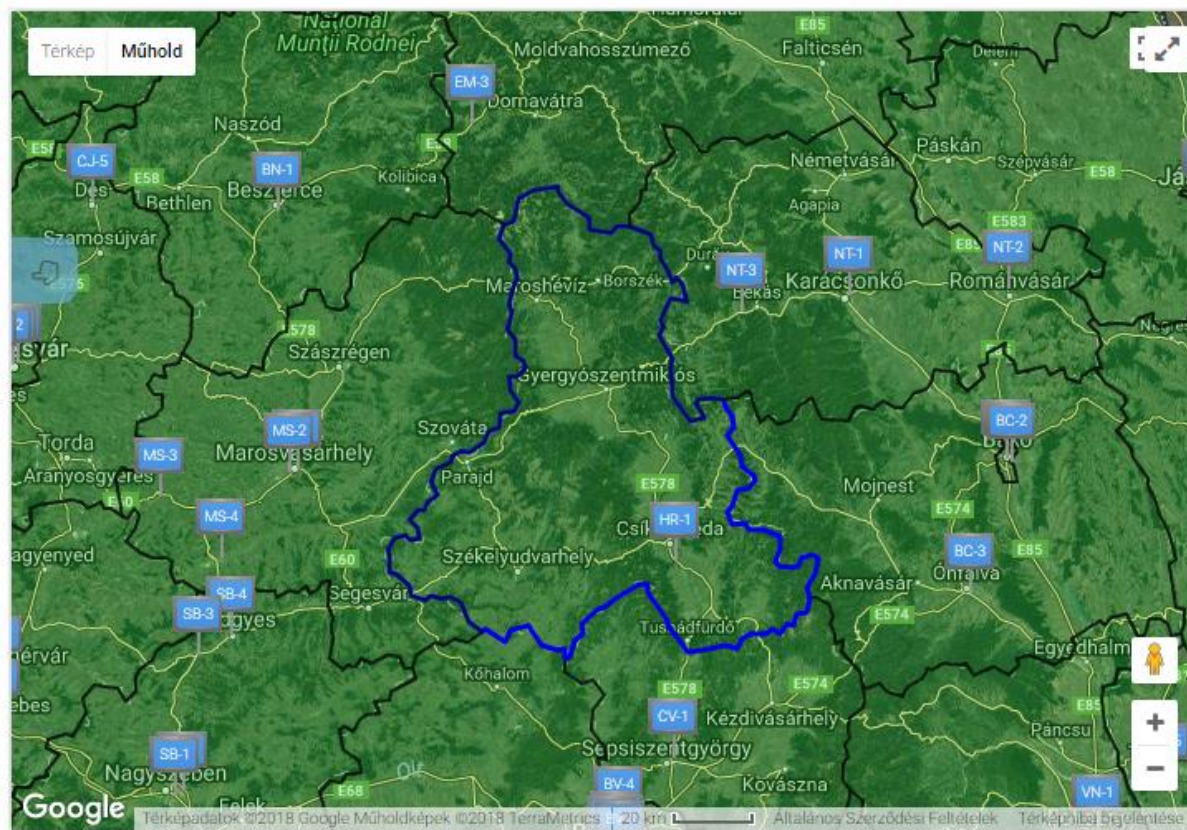


 regim de evaluare A

 regim de evaluare B

¹² sursa: www.calitateair.ro

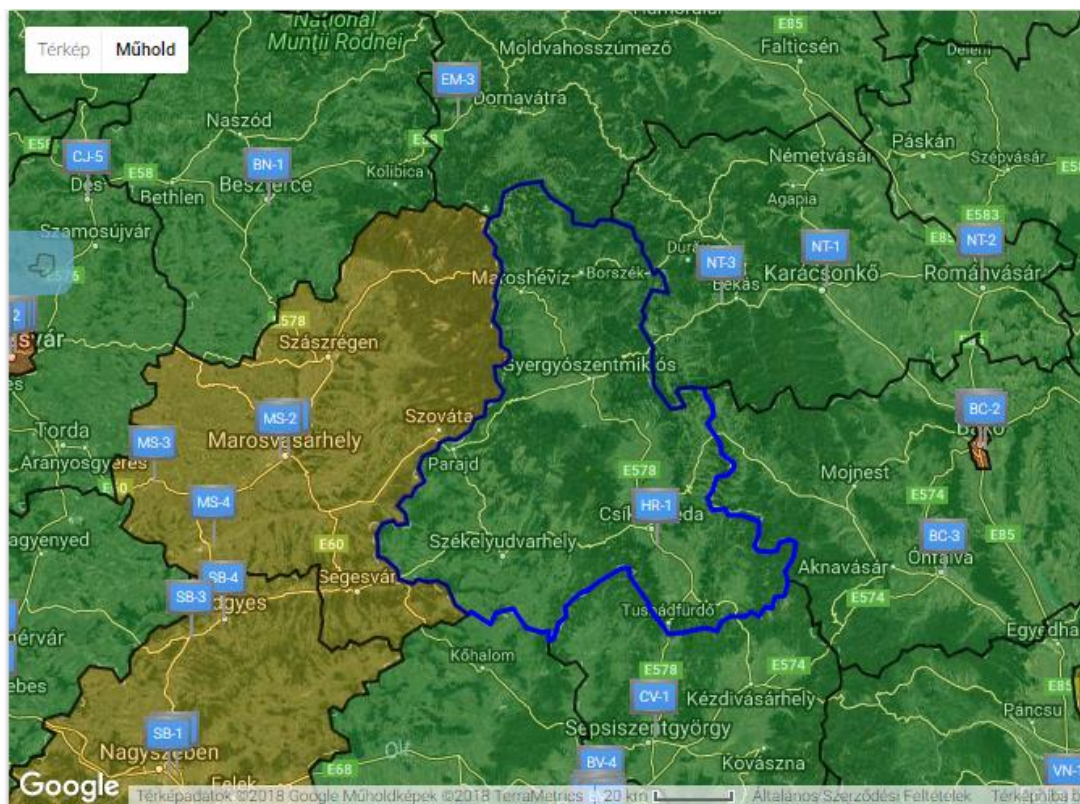
Plan de evaluare a calității aerului pentru poluantul dioxid de sulf SO_2 ¹³



 regim de evaluare C

¹³ sursa: www.calitateair.ro

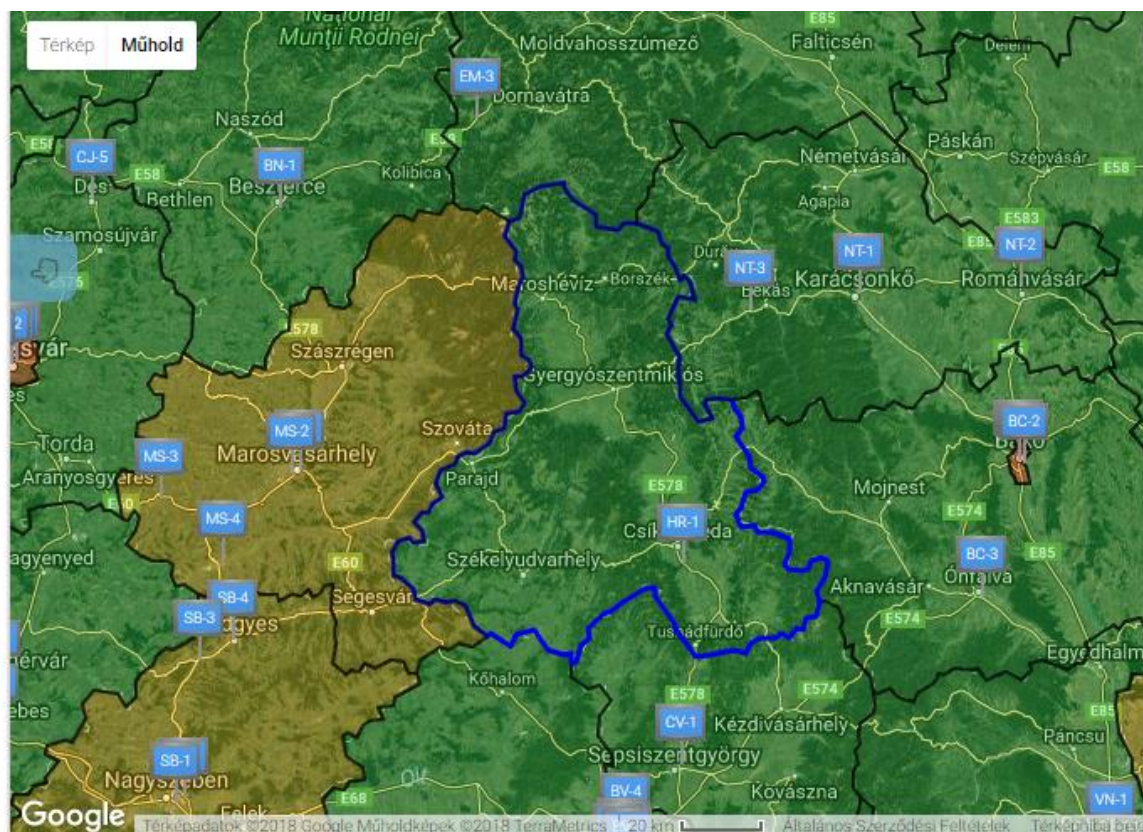
Plan de evaluare a calității aerului pentru poluantul oxizi de azot NO_x ¹⁴



- regim de evaluare C
- regim de evaluare B

¹⁴ sursa: www.calitateair.ro

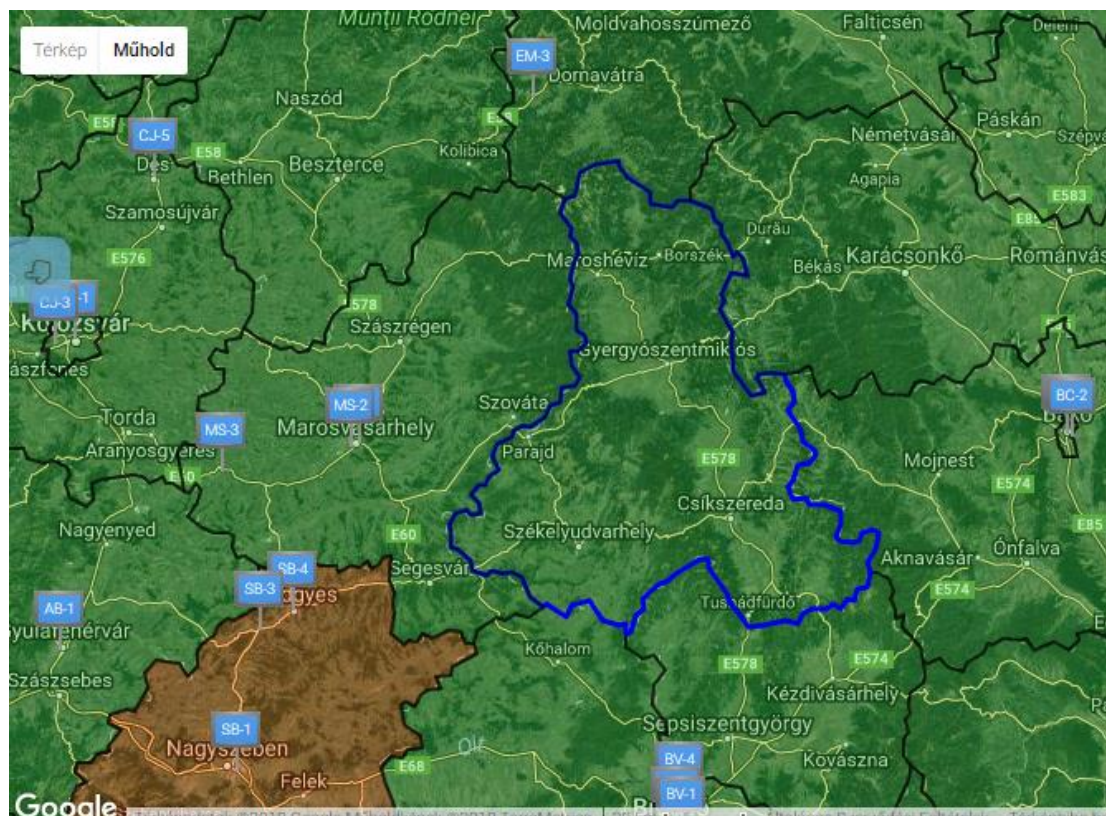
Plan de evaluare a calității aerului pentru poluantul dioxid de azot NO₂¹⁵



- regim de evaluare C
- regim de evaluare B

¹⁵ sursa: www.calitateaer.ro

Plan de evaluare a calității aerului pentru poluantul plumb Pb^{16}



- regim de evaluare C
- regim de evaluare A

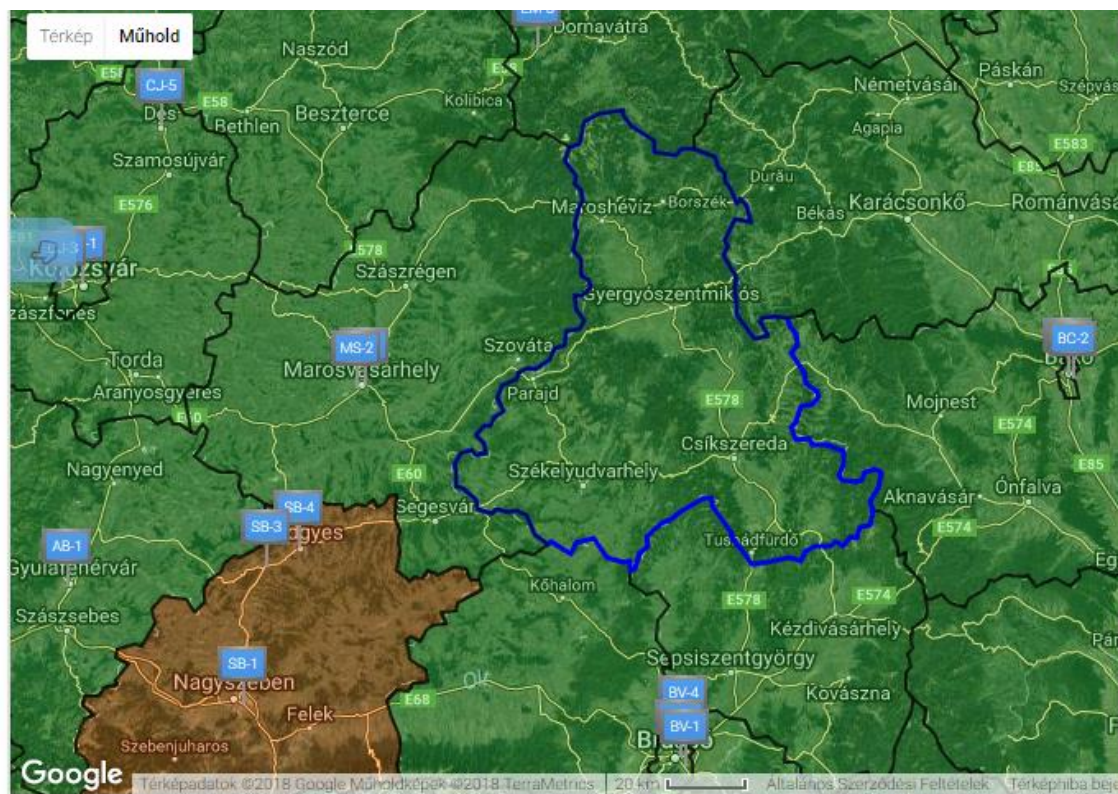
¹⁶ sursa: www.calitateair.ro

Plan de evaluare a calității aerului pentru poluantul arsen As¹⁷



regim de evaluare C

¹⁷ sursa: www.calitateaer.ro

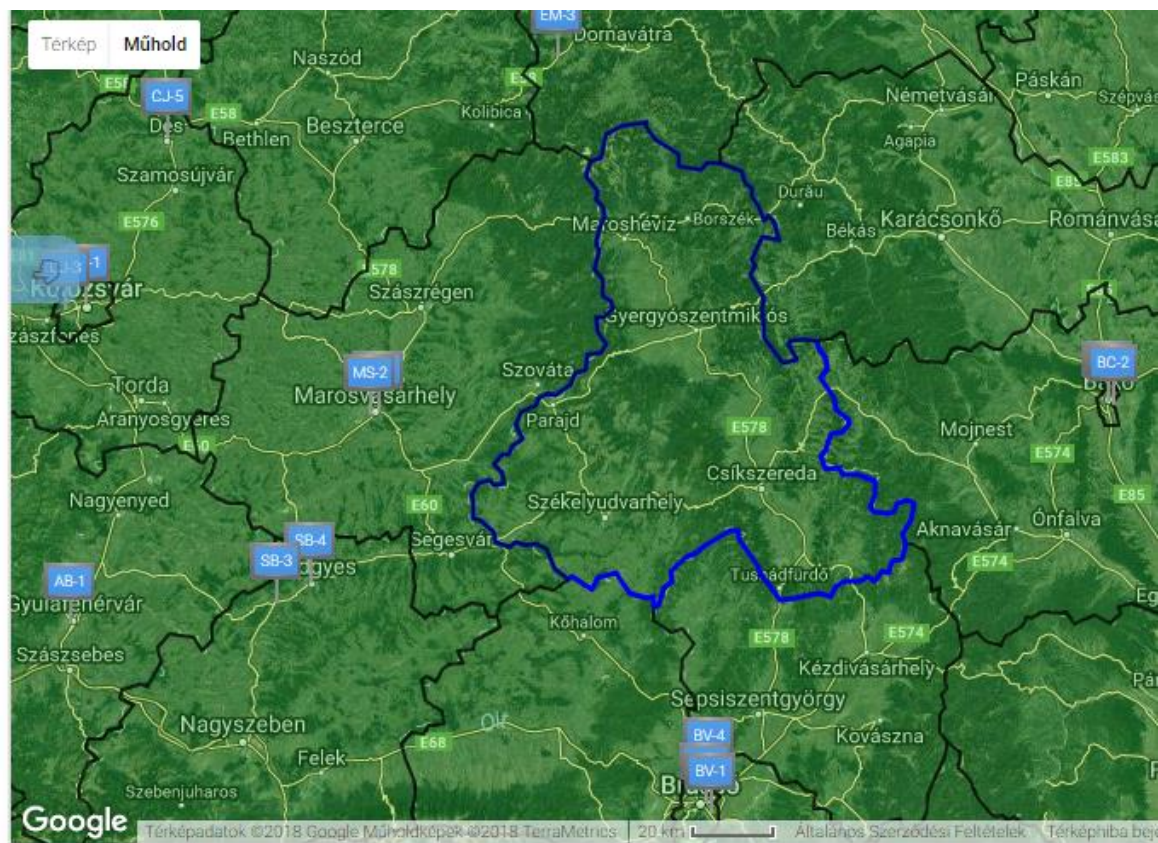
Plan de evaluare a calității aerului pentru poluantul cadmiu Cd^{18} 

 regim de evaluare C

 regim de evaluare A

¹⁸ sursa: www.calitateaer.ro

Plan de evaluare a calității aerului pentru poluantul nichel Ni ¹⁹



 regim de evaluare C

¹⁹ sursa: www.calitateair.ro