

**UNIVERSITATEA „BABEȘ-BOLYAI”-CLUJ-NAPOCA
FACULTEA DE ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MEDIULUI
INSTITUTUL DE STUDII DOCTORALE
ȘCOALA DOCTORALĂ DE ȘTIINȚA MEDIULUI**

**INVESTIGAREA SURSELOR DE METAN ÎN MEDIUL URBAN:
STUDIU DE CAZ CLUJ-NAPOCA**

***Teză de Doctorat
(Rezumat)***

Coordonator Științific:
Prof. dr. Laurențiu-Călin BACIU

Doctorand:
HMOUDAH Mustafa

**Cluj-Napoca
2026**

Cuprins

Cuprins	2
Cuprinsul Tezei	3
Capitolul 1. Introducere.....	6
Capitolul 2. Analiza Literaturii de Specialitate	7
2.1. Metanul ca Gaz cu Efect de Seră (GES)	7
2.2. Bilanțul Global al Metanului	9
2.3. Urbanizarea și Studiile privind Metanul în Mediul Urban	11
Capitolul 3. Materiale și Metode	12
3.1. Descrierea studiului	12
3.2. Instrumente.....	13
3.3. Metodologie.....	13
3.3.1. Măsurători ale Metanului Bazate pe Sistem (Punct-Sursă)	13
3.3.2. Cuantificarea Emisiilor de Metan	16
Capitolul 4. Rezultate	20
4.1. Măsurători ale Metanului la Nivelul de Sisteme (Punct-Sursă)	20
4.1.1. Sisteme Acvatice (AQ)	20
4.1.2. Punctele de Utilizare Finală a Gazelor Naturale (NG).....	21
4.1.3. Guri de Vizitare ale Sistemului de Canalizare (SE).....	21
4.1.4. Subsolurile Clădirilor (BS).....	22
4.1.5. Emisiile Generate de Trafic (TE)	22
4.2. Măsurători de Metan la Nivelul Străzii	22
4.2.1. Primul Studiul la Nivelul Stăzii.....	22
4.2.2. Al Doilea Studiul la Nivelul Străzii	24
4.3. Cuantificarea Emisiilor de Metan	25
4.3.1. Emisiile din Sistemul Acvatic (Un Iaz Artificial).....	25
4.3.2. Scurgere Individuală de Gaz Natural	25
4.3.3. Emisiile din Sistemul de Canalizare	25
Capitolul 5. Discuții	26
5.1. Măsurători ale Metanului Bazate pe Sisteme (Punct-Sursă)	26
5.1.1. Sisteme Acvatice (AQ)	26
5.1.2. Puncte de Utilizare Finală a Gazelor Naturale (NG)	27
5.1.3. Guri de Canalizare (SE).....	27
5.1.4. Subsolurile Clădirilor (BS).....	28
5.1.5. Emisii Generate din Trafic (TE)	28
5.2. Măsurători ale Metanului la Nivelul Străzii	29
5.2.1. Primul Studiu la Nivelul Străzii	29
5.2.2. Al Doilea Studiu la Nivelul de Stradă.....	29
5.3. Cuantificarea Emisiilor de Metan	30
5.3.1. Emisiile din Ssistemele Acvatice (Un Iaz Artificial).....	30

5.3.2. Emisiile din Sistemul de Canalizare	30
Capitolul 6. Concluzii and Implicații.....	31
Bibliografie	33

Cuprinsul Tezei

<i>Cuprins</i>	2
<i>Lista Figurilor</i>	5
<i>Lista Tabelelor</i>	9
<i>Lista Abrevierilor</i>	10
<i>Declarație privind Autorul</i>	14
<i>Rezumat</i>	15
<i>Abstract</i>	17
Capitolul 1. Introducere și Obiectivele Tezei	19
1.1. Context	19
1.2. Lacune în cercetare	20
1.3. Obiectivele Tezei	21
1.3.1. Obiectivul General	21
1.3.2. Obiective Specifice	22
1.4. Întrebări de Cercetare	23
1.5. Structura Tezei.....	24
Capitolul 2. Analiza Literaturii de Specialitate	26
2.1. Metanul ca Gaz cu Efect de Seră (GES)	26
2.2. Consecințele Climatice ale GES și impactul de CH ₄	28
2.3. Colaborări și Acorduri Internaționale privind schimbările Climatice	28
2.4. Bilanțul Global al Metanului.....	29
2.4.1. Surse.....	29
2.4.2. Pătrunderi	31
2.4.3. Incertitudine și Dezechilibru în Bilanțul Global al Metanului.....	32
2.5. Inventarul Național al Metanului – România.....	34
2.6. Urbanizarea și Studii de CH ₄ Urban	35
2.6.1. Sisteme Acvatice Urbane (AQ).....	40
2.6.2. Rețele de Distribuție a Gazelor Naturale (NG)	42
2.6.3. Sistemul de Canalizare (SE)	43
2.6.4. Emisii Generate de Trafic (TE).....	45
2.7. Caracterizarea Surselor de Metan.....	47
2.7.1. Raportul Etan-Metan (C ₂ H ₆ :CH ₄).....	47
2.7.2. Analiza Isotopică pentru Atribuirea Surselor de Metan	48

Capitolul 3. Metode și Materiale.....	52
3.1. Descierea Zonei de Studiu	52
3.2. Instrumente.....	53
3.2.1. The Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS)	53
3.2.2. The Mid-Infrared Laser Absorption Spectroscopy (MILAS)	54
3.2.3. Isotopic Ratio Mass Spectrometry (IRMS).....	55
3.2.4. Calibrarea Instrumentelor și Asigurarea Calității/Controlul Calității (QA/QC)	56
3.3. Metodologie.....	57
3.3.1. Măsurarea Metanului Bazată pe Sisteme	57
3.3.2. Măsurători ale Metanului la Nivelul Străzii.....	76
3.3.3. Cuantificarea Emisiilor de Metan	85
3.4. Analiza Statistică	100
3.5. Determinarea Incertitudinii	100
Capitolul 4. Rezultate	102
4.1. Măsurători ale Metanului Bazate pe Sisteme	103
4.1.1. Sisteme Acvatice (AQ).....	103
4.1.2. Punctele de Utilizare Finală a Gazelor Naturale(NG).....	114
4.1.3. Guri de Vizitare ale Sistemului de Canalizare(SE)	117
4.1.4. Subsolurile Clădirilor (BS)	119
4.1.5. Emisiile Generate de Trafic (TE).....	121
4.2. Măsurători ale Metanului la Nivelul Străzii	128
4.2.1. Primul Studiu la Nivelul Străzii	128
4.2.2. Al Doilea Studiu la Nivelul Străzii	134
4.3. Cuantificarea Emisiilor de Metan.....	142
4.3.1. Emisii din Sistemele Acvatice (Un Iaz Artificial).....	142
4.3.2. Scurgerea Individuală de Gaze Naturale	143
4.3.3. Emisii din Sistemul de Canalizare	144
Capitolul 5. Discuție	149
5.1. Măsurători ale Metanului Bazate pe Sisteme	150
5.1.1. Sisteme Acvatice (AQ).....	150
5.1.2. Puncte de Utilizare Finală a Gazelor Naturale (NG)	156
5.1.3. Guri de Vizitare ale Sistemului de Canalizare (SE).....	159
5.1.4. Subsolurile Clădirilor (BS)	162
5.1.5. Emisiile Generate de Trafic (TE).....	163
5.2. Măsurători de Metan la Nivelul Străzii	167
5.2.1. Primul Studiu la Nivel Străzii	167
5.2.2. Al Doilea Studiu la Nivelul Străzii	175
5.3. Cuantificarea Emisiilor de Metan.....	181
5.3.1. Emisii din Sistemele Acvatice (Un Iaz Artificial).....	181
5.3.2. Emisiile din Sistemul de Canalizare	182
5.4. Oportunități de Atenuare	191
Capitolul 6. Concluzii și Implicații	192
6.1. Concluzii Generale	192
6.2. Contribuții Originale	194

6.3.	Răspunsuri la Întrebările de Cercetare	195
6.4.	Limitări	199
6.5.	Recomandări pentru Cercetări Viitoare	200
6.6.	Publicații și Conferințe	202
6.6.1.	Publicații	202
6.6.2.	Conferințe.....	203
<i>Bibliografie</i>		<i>205</i>

Capitolul 1. Introducere

Această teză de doctorat se concentrează pe detectarea și caracterizarea emisiilor de metan (CH_4) din surse naturale și antropice în mediul urban din Cluj-Napoca, Romania. Metanul este un gaz cu efect de seră (GES) puternic, cu un potențial de încălzire globală de aproximativ 86 de ori mai mare decât cel al dioxidului de carbon (CO_2) pe un orizont de 20 de ani și o durată de viață în atmosferă de aproximativ un deceniu (IPCC, 2014; Saunio et al., 2025).

Începând cu era preindustrială, emisiile atmosferice de CH_4 s-au dublat, în principal cu urmare a activităților antropice (IPCC, 2013a, 2023b), ceea ce evidențiază metanul ca o țintă critică pentru atenuarea schimbărilor climatice pe termen scurt.

Zonele urbane joacă un rol cheie în bilanțul global al metanului. Deși acoperă mai puțin de 2% din suprafața Pământului, ele găzduiesc mai mult de jumătate din populația globală și concentrează o gamă largă de surse de emisii (Crippa et al., 2021; UN DESA, 2019). Acestea include sisteme antropice, cum ar fi rețelele de distribuție a gazelor naturale, infrastructura de apă uzată și canalizare, depozitele de deșeuri și traficul, precum și surse naturale și seminaturale, cum ar fi mediile acvatice urbane. Datorită eterogenității spațiale și variabilității temporale a acestor surse, emisiile de metan din zonele urbane rămân extrem de incerte atât în ceea ce privește amploarea, cât și distribuția spațială (Crippa et al., 2021; Satterthwaite, 2008).

La nivelul mondial, emisiile de metan sunt de obicei clasificate în mai multe categorii de surse, printre care agricultura, sistemele care utilizează combustibili fosili, gestionarea deșeurilor și a apelor uzate, precum și ecosistemele naturale. În mediul urban, principalele surse potențiale de CH_4 includ: (i) sistemele acvatice (râuri, lacuri, zone umede); (ii) rețelele de distribuție a gazelor naturale; (iii) sistemele de canalizare și stațiile de epurare a apelor uzate; (iv) depozitele de deșeuri; (v) emisiile generate de trafic; și (vi) activitățile industriale.

Prezentul studiu se concentrează asupra a cinci surse urbane majore de metan din Cluj-Napoca: (i) sistemele acvatice (AQ); (ii) rețelele de distribuție a gazelor naturale (NG); (iii) sistemele de canalizare (SE); (iv) emisiile generate de trafic (TE); și (v) subsolurile clădirilor (BS), care pot acționa ca zone de acumulare a metanului provenit din scurgeri ale conductelor de gaze naturale sau activitatea microbiană.

Cluj-Napoca este al doilea oraș ca mărime din România, cu o populație de aproximativ 286,000 de locuitori (National Institute of Statistics, 2021), și a cunoscut o creștere economică și demografică rapidă în ultimi decenii. În ciuda acestei dezvoltări, emisiile de metan din România au fost investigate în principal în contexte ne-urban, inclusive în zone umede (de exemplu, Delta Dunării), sisteme agricole și surse legate de combustibilii fosili (Baciu et al., 2018; Cuna et al., 2008; Etiope et al., 2009; Popa et al., 2016). Studiile privind metanul urban rămân limitate.

Studiul are ca obiectiv să (i) identifice tiparele spațiale ale concentrațiilor ridicate de metan, (ii) atribuie emisiile surselor potențiale ale acestora și (iii) evalueze contribuția lor la poluarea atmosferică. În plus, această lucrare include una dintre primele cuantificări directe ale fluxului de emisii de metan provenite din rețele de canalizare urbane din România, utilizând măsurători efectuate în camere de acumulare combinate cu analize geostatistice.

În concluzie, această teză contribuie la o mai bună înțelegere a emisiilor de metan în medii urbane complexe și oferă o bază științifică pentru strategii de atenuare specifice, aliniate la obiectivele climatice internaționale, inclusiv Acordul de la Paris și Pactul verde european.

Capitolul 2. Analiza Literaturii de Specialitate

2.1. Metanul ca Gaz cu Efect de Seră (GES)

Metanul (CH_4) este unul dintre principalii gaze cu efect de seră, care contribuie în mod substanțial la echilibrul radiativ al Pământului și al sistemului climatic. Emisiile globale de GES au crescut în general, în special începând cu perioada preindustrială, ca urmare a activităților antropice din acea perioadă. Dioxidul de carbon (CO_2) reprezintă aproximativ 72% din totalul emisiilor de GES, urmat de CH_4 cu circa 21%, oxidul de azot (N_2O) cu 5%, și gaze fluorurate cu aproape 2% (EC-JRC & IEA, 2024; IPCC, 2013a, 2023b).

Metanul este al doilea cel mai important GES după dioxidul de carbon în ceea ce privește contribuția sa la forțarea radiativă. În ciuda concentrației sale atmosferice mai scăzute în comparație cu CO_2 , metanul are o eficiență radiativă semnificativ mai mare. Pe un orizont de timp de 20 de ani, metanul are un potențial de încălzire globală de aproximativ 86 de ori mai mare decât CO_2 , și 28 de ori mai mare pe un orizont de 100 de ani (IPCC, 2023b; Saunio et al., 2016, 2020).

O caracteristică cheie care distinge metanul de alte gaze cu efect de seră cu durată lungă de viață este durata sa de viață relativ scurtă în atmosferă, estimată la aproape 9-12 ani. Această durată de viață scurtă, combinată cu forțarea radiativă, face din metan o țintă atractivă pentru strategiile de atenuare a schimbărilor climatice pe termen scurt, deoarece reducerile emisiilor de metan pot genera beneficii climatice tangibile (Nisbet et al., 2020; Saunio et al., 2025; UNEP, 2021)—o reducere cu 45% a emisiilor de metan până în 2030, ar putea duce la o scădere pe termen scurt în temperatură medie globală cu aproximativ 0.3 °C (UNEP, 2021).

Concentrațiile atmosferice de metan au crescut dramatic față de perioada preindustrială. Înregistrările măsurătorilor de aer din carote de gheață indică concentrații de 722 părți per miliard în volum (ppbv) în jurul anului 1750, comparativ cu observațiile recente care arată aproximativ 1896 în 2021 (IPCC, 2023b) și 1946 ppbv în 2025 (NOAA, 2026), reprezentând o creștere de peste 160%. Această creștere fără precedent reflectă influența crescândă a surselor antropice, precum exploatarea combustibililor fosili, agricultura și gestionarea deșeurilor (IPCC, 2001, 2013a; Saunio et al., 2025).

Pentru eliminarea acestor efecte ale schimbărilor climatice globale, au fost stabilite mai multe colaborări, angajamente și acorduri la nivelul internațional. De exemplu, la scară globală, legislațiile Convenției-cadru a Națiunilor Unite privind Schimbările Climatice (UNFCCC), Protocoloalele de la Kyoto, Acordul de Paris, Cadrul de la Sendai pentru Reducerea Riscului de Dezastre (2015-2030) și Agenda pentru dezvoltare durabilă (2015-2030) au contribuit la creșterea unei colaborări în elaborarea anumitor politici de combatere a schimbărilor climatice și de atenuare a acestor emisii la nivel național și regional (IPCC, 2023b).

La nivelul UE, Pactul verde al Uniunii Europene și Legea europeană privind clima stipulează că toate statele membre ar trebui să reducă emisiile de GES cu 50% până în 2030, așa-numit „Fit to 55”, și să devină neutre din punct de vedere al emisiilor până în 2050, luând ca an de referință 1990 (European Commission. Joint Research Centre., 2023). Prin urmare, politici de reducere a emisiilor de GES nu reprezintă doar o responsabilitate morală, ci și un angajament legislativ pentru statele membre.

2.2. Bilanțul Global al Metanului

Emisiile de metan pot fi clasificate atât în funcție de procesul de formare, cât și de origine (naturală vs. antropică), așa cum se arată în **Figura 2.1**. Pe baza mecanismelor de formare, metanul este clasificat în principal în surse pirogenice, biogenice, și temogenice. Metanul pirogenic este emis în urma arderii incomplete a biomasei și a combustibililor fosili. Metanul termogenic provine din descompunerea materiei organice la temperaturi și presiuni ridicate în straturile adânci ale Pământului și este eliberat în mod natural prin scurgeri geologice (de exemplu, scurgerile de la Sarmasel (Ghiorghiu et al., 2025)) sau antropogen în timpul extracției și utilizării combustibililor fosili. Metanul biogenic este produs prin metanogeneză microbială în condiții anaerobe, în principal în zone umede, corpuri de apă și alte medii lipsite de oxigen (IPCC, 2013a; Saunio et al., 2016, 2025).

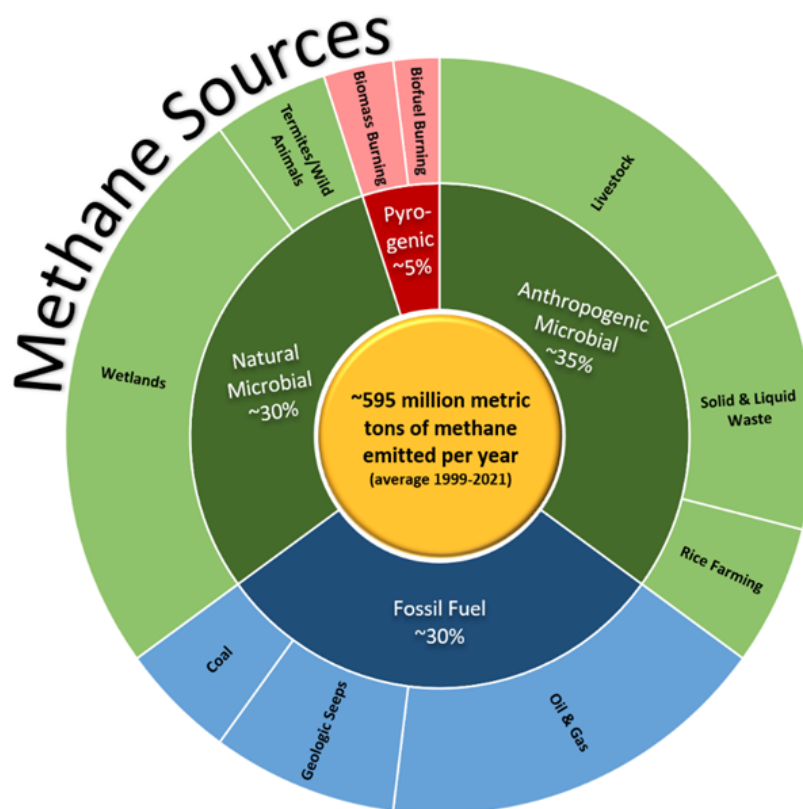


Figura 2.1. Emisiile medii globale de metan (în Mt CH₄ an⁻¹) în perioada 1999–2021, provenite din surse microbiene naturale, combustibili fosili, surse pirogenice și surse microbiene antropice; sursă: (Oh et al., 2023).

Aceste categorii se pot suprapune cu clasificarea mai largă a surselor de metan în emisii naturale și antropice. Sursele antropice sunt responsabile pentru peste 60% din emisiile globale de CH₄, în timp ce sursele naturale contribuie cu rezultat de 40%, deși aceste estimări pot fi supuse unui grad ridicat de incertitudine (IPCC, 2001, 2013b; Saunio et al., 2020, 2025). Sursele antropice provin în principal din producția și utilizarea combustibililor (exploatarea cărbunelui, extracția și distribuția petrolului și a gazelor naturale), din sectorul agricol și cel al deșeurilor, în special din activitățile de creștere a animalelor, din câmpurile de orez și din gestionarea deșeurilor, precum și din arderea biomasei și a biocombustibililor. Dintre aceste surse, sectorul agricol și cel al deșeurilor dețin cea mai mare pondere, urmate de combustibilii fosili. Emisiile naturale de metan sunt dominante de zonele umede, care prezintă aproximativ 30–40% din totalul emisiilor.

Metanul este eliminat din atmosferă în principal prin procese de oxidare chimică, care îi reglează durata de viață și concentrația în atmosferă. Principalul rezervor de absorbție este reacția cu radicalii hidroxil (OH) din troposferă, care reprezintă aproximativ 80–90% din eliminarea totală a metanului. Acest proces transformă metanul în dioxid de carbon și vapori de apă printr-o serie de reacții fotochimice (IPCC, 2023a; Saunio et al., 2020, 2025). Alte surse de absorbție atmosferică includ oxidarea în stratosferă și troposferă care implică clor (Cl) și atomi de oxigen (O), deși acestea contribuie doar cu o fracțiune minoră la sursa globală de absorbție a metanului (IPCC, 2023a; Saunio et al., 2020, 2025).

Emisiile de metan sunt estimate în mod obișnuit folosind două abordări: estimări de jos în sus (bottom-up; BU) și de sus în jos (top-down; TD). Estimări de jos în sus se bazează pe agregarea emisiilor din sectoare individuale, folosind date privind activitatea și factori de emisie, și sunt raportate de obicei prin inventarele naționale de gaze cu efect de seră în cadrul acordurilor internaționale. Cu toate acestea, aceste estimări sunt asociate cu nivel semnificativ de incertitudine din cauza datelor incomplete privind activitatea, a variabilității factorilor de emisie și a ipotezele metodologice. În schimb estimările de sus în jos determină emisiile de metan pe baza observațiilor atmosferice, inclusiv măsurători la suprafață, campanii aeriene și date satelitare. Aceste metode oferă constrângeri solide asupra emisiilor totale la scară regională și globală, dar nu sunt capabile să distingă sursele de metan (IPCC, 2019; Saunio et al., 2020, 2025).

2.3. Urbanizarea și Studiile privind Metanul în Mediul Urban

Zonele urbane ocupă doar o mică parte din suprafață Pământului (aproximativ 2%), dar găzduiesc mai mult de jumătate din populația mondială (Crippa et al., 2021; UN DESA, 2019), și sunt responsabile pentru o parte substanțială din emisiile de gaze cu efect de seră, asociate de obicei cu un grad ridicat de incertitudine în ceea ce privește ampolarea și distribuția spațială (Crippa et al., 2021; Satterthwaite, 2008). Concentrarea populației, a infrastructurii și a activității economice în orașe are ca rezultat intensificarea consumului de energie și a cererii de resurse, ceea ce face ca zonele urbane să fie principalii factori care contribuie la emisiile antropice.

Pe măsură ce urbanizarea globală se accelerează, peste 76% din populația României trăiește în zonele urbane- se estimează că această va ajunge la 83% din populația Europei până în 2050 (UN DESA, 2019)- iar cererea de energie, infrastructură și resurse va intensifica probabil emisiile de CH₄. Sursele urbane potențiale de CH₄ include rețelele de distribuție a gazelor (NG), depozitele de deșeuri, sistemele de canalizare, stațiile de epurare a apelor uzate (WWTP) și sistemele acvatice urbane. Cu toate acestea, complexitatea și variabilitatea spațială a acestor surse, coroborate cu datele de observare limitate, contribuie la incertitudinea privind bilanțul de CH₄ (IPCC, 2023b; Saunio et al., 2025).

Studiile privind metanul urban se bazează din ce în ce mai mult pe abordări de măsurare integrate, inclusiv monitorizarea in situ, măsurare mobile și analize izotopice, pentru a îmbunătăți atribuirea surselor și a reduce incertitudinea (Gallagher et al., 2015; Plant et al., 2022; Vogel et al., 2024; Xu et al., 2023). Aceste metode sunt deosebit de importante în mediile urbane complexe, unde coexistă și interacționează multiple surse de emisii.

În ansamblu, literatura de specialitate demonstrează că zonele urbane reprezintă componente esențiale ale bilanțului global de metan, dar insuficient caracterizate, în special în regiunile cu date de observare limitate; de exemplu Cluj-Napoca. Pentru a remedia această lacună sunt necesare studii bazate pe măsurători, de înaltă rezoluție, capabile să surprindă variabilitatea spațială și complexitatea surselor emisiilor de metan.

Capitolul 3. Materiale și Metode

3.1. Descrierea studiului

Cluj-Napoca (punct central aproximativ: 46° 46'N; 23° 35'E) este situat în centrul Transilvaniei, în regiunea de nord-vest a României, într-o zonă de vale între Platoul Transilvaniei și Munții Apuseni (**Fig. 3.1**). Orașul este al doilea ca mărime din România din punct de vedere al populației și al serviciilor industriale, comerciale și educaționale, cu 286,598 de locuitori în 2021, ocupând o suprafață de 179.2 km² și reprezentând 1.5% din populația totală a țării, conform Institutului Național de Statistică (INS, 2023).

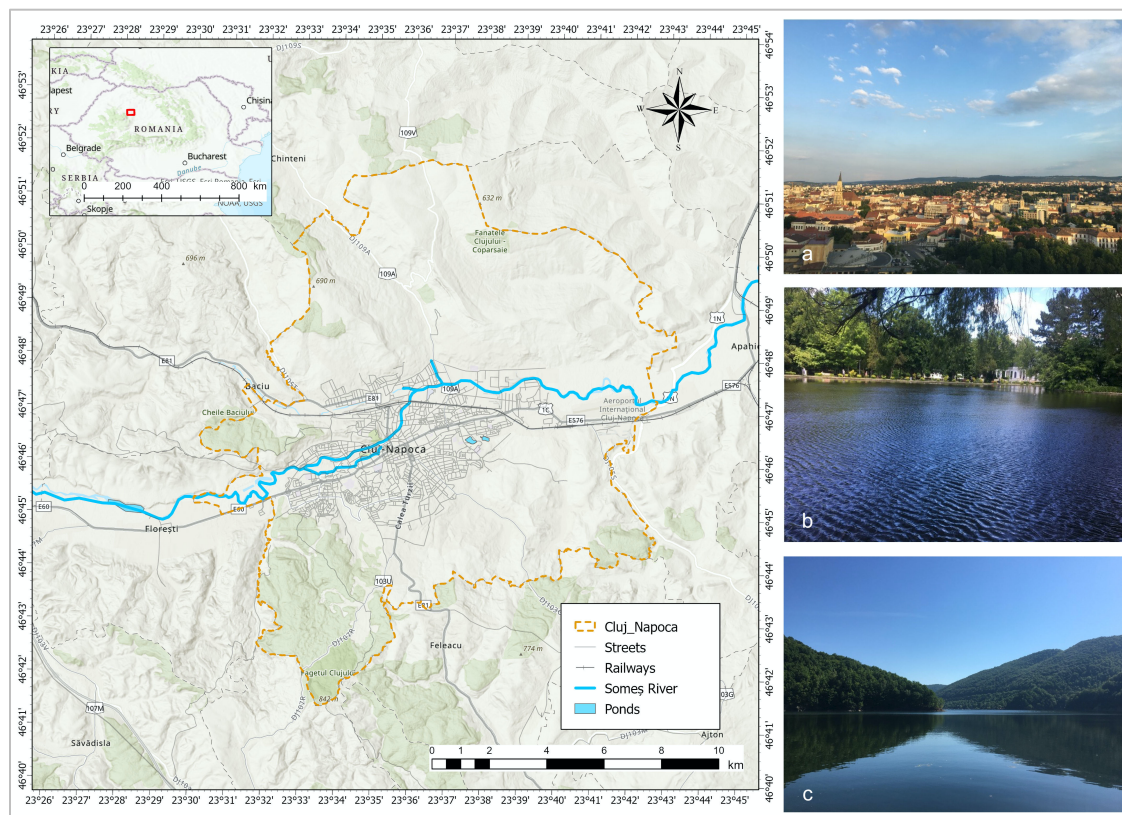


Figura 3.1. Zona de studiu din Cluj-Napoca, situată în nord-vestul României. Fotografii:: a. O priveliște a orașului dinspre nord; b. Iazul din parcul central; și c. Lacul Tarnița la vest de oraș.

Râul Someșul Mic River (SMR) traversează orașul de la vest la est (**Fig. 3.1**). În plus, orașul are două lacuri artificiale majore: lacul Iulius Mall și parcul central (**Fig. 3.1-b**). De asemenea, la periferia orașului, a fost creat un lac de acumulare artificial numit Tarnița, care a rezultat din

construirea barajului Tarnița pentru producerea de energie electrică (**Fig. 3.1-c**). Aceste bazine de apă și lacuri pot fi o sursă potențială de metan și vor fi studiate în cadrul categoriei „sisteme acvatică” (AQ).

3.2. Instrumente

În cadrul acestui studiu au fost utilizați doi senzori principali de detectare, care permit determinarea concentrației de CH_4 în atmosferă; the Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS; Gazomat, Franța), care permite o limită de detectare scăzută (LDL) de 0,1 ppmv cu un interval de măsurare de la 0 la 100%, precizie și rezoluție de 0,1 ppmv p, frecvența de eșantionare de 1 Hz și sensibilitate la metan de 1 ppmv/s methane sensitivity (West Systems, Italia, 2016), și Mid-infrared Laser Absorption Spectroscopy (MILAS) măsoară CH_4 de la 10 ppbv la 10000 ppmv, cu o precizie de 1 ppbv precision și o frecvență de 1 Hz, și etanul (C_2H_6) de la 1 ppbv la 1000 ppmv, cu o precizie de 0,5 ppbv și o frecvență de 1 Hz (AERIS Technologies, CA, SUA, 2024).

3.3. Metodologie

3.3.1. Măsurători ale Metanului Bazate pe Sistem (Punct-Sursă)

Pe baza surselor urbane potențiale de CH_4 descrise în literatura de specialitate, așa cum s-a explicat în introducere, au fost investigate cinci sisteme principale din Cluj-Napoca: sistemul acvatic (AQ), rețeaua de distribuție a gazelor naturale (NG), sistemul de canalizare (SE), subsolurile clădirilor (BS) și emisiile generate de trafic (TE), ilustrate în **Figura 3.2**. Subsolurile clădirilor (BSs) au fost incluse în acest studiu individual, deoarece pot prezenta un mediu favorabil pentru producția microbiană de metan sau un volum de acumulare a scurgerilor în caz în care există instalațiile de gaz.

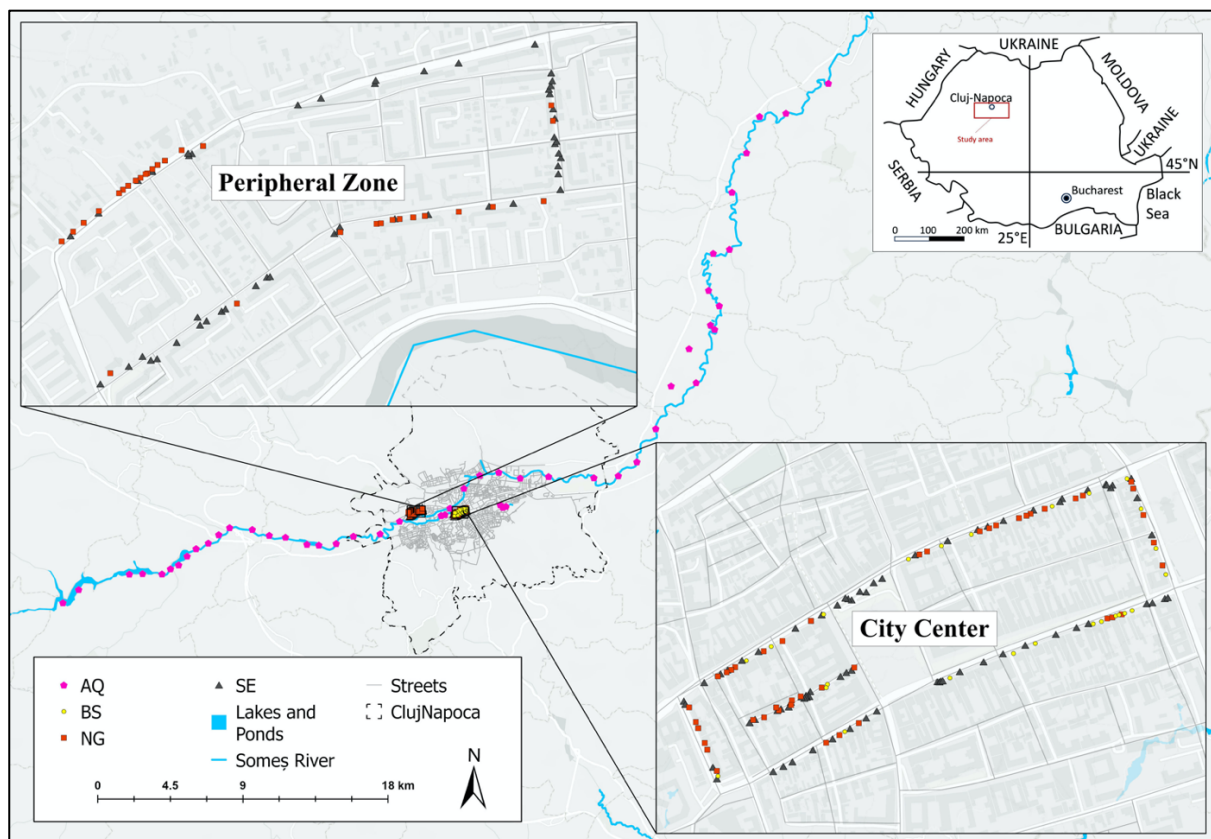


Figura 3.2. Zona de studiu din Cluj-Napoca, nord-vestul României, prezentând distribuția spațială a punctelor de măsurare. Punctele de prelevare din sistemul acvatic (AQ) sunt indicate de-a lungul râului, lacurilor de acumulare și iazurilor artificiale. Punctele de măsurare pentru locațiile de utilizare finală a gazelor naturale (NG), rețeaua de canalizare (SE), și subsolurile clădire (BSs) sunt afișate atât în centrul orașului (CC) cât și în zona periferică (PZ).

3.3.1.1. Sisteme Acvatice (AQ)

Metanul a fost analizat în faza dizolvată (dCH_4) în sistemul acvatic al orașului Cluj-Napoca (râu, lacuri, și iazuri). Râul Someșul Mic (SMR), care face parte din sistemul acvatic al orașului, se formează la confluența râului Someșul Rece River (SRR), cu o lungime de 49 km, și râul Someșul Cald River (SCR), cu o lungime de 70 km, în apropierea muntelui Gilău.

Pentru a obține o reprezentare temporală și spațială a metanului dizolvat în sistemul acvatic, probele de apă au fost luate în anotimpurile rece și cald. Un total de 196 de probe distribuite în 50 de puncte de prelevare, în cadrul a patru campanii de prelevare cu variații sezoniere. Apa de

suprafață a fost colectată de la adâncimi de Surface water was gathered from 0,10 and 0,30 metri lângă mal. Pentru evaluarea schimbărilor temporale dCH_4 , urmărind în mod corespunzător sursele sale, au fost luate în considerare anotimpurile reci și calde. Concentrația de metan dizolvat a fost măsurată prin metoda spațiului de echilibrare; equilibration headspace (Capasso and Inguaggiato, 1998; Jahangir et al., 2012).

3.3.1.2. *Sisteme de Infrastructură Urbană*

La sfârșitul lunii ianuarie 2023, în condiții de cer înnorat, cu temperaturi cuprinse între 2 și 7 °C și viteze ale vântului între 7 și 11 km/h din sud-vest (meteostat.net) prin intermediul TDLAS, s-au efectuat măsurători în 74 de locuri la puncte de utilizare finală a rețelei de distribuție a gazelor naturale (**NG**), 126 de probe la gurile de vizitare ale sistemului de canalizare (**SE**), în două zone urbane: periferia și zona centrală, în urma studiului privind concentrația de CH_4 , și 25 de probe la subsolurile clădirilor (**BS**) din centrul orașului. În plus, emisiile generate de trafic (**TE**) au fost determinate prin introducerea unui tub de admisie de 1/8-inch conectate la AERIS Mira-Pico, echipat cu un flitru 1/4-inch Zemoner montat în linie pentru a reduce poluarea din fumul de eșapament și a proteja senzorul, între 0,10 și 0.15 metri în interiorul țevii de eșapament pentru a determina variațiile de CH_4 și C_2H_6 în timpul ce motorul funcționează în mod de staționare și apoi accelerează. Ulterior, în cadrul studiului urban, valorile > 2,2 ppmv au fost considerate ca zone afectate de surse de CH_4 .

3.3.1.3. *Măsurători de Metan la Nivelul Străzii*

Măsurătorile de metan la nivelul străzii au fost efectuate folosind o abordare de mers pe jos, care este ușor de realizat în coridoare și mai flexibilă în cazul aglomerării traficului pentru a menține aproximativ aceeași viteză de măsurare. În al doilea rând, studiile efectuate cu mașina pot afecta detectarea gazului, care ar putea fi influențat de emisiile proprii ale mașinii de studiu. În al treilea rând, viteza redusă la care se desfășoară acest studiu de mers pe jos permite detectarea și procesarea cât mai multor nori de gaz, precum și identificarea surselor potențiale, oferind și timp suficient pentru observarea factorilor care îi determină. Traseele de mers pe jos au fost concepute astfel încât să acopere cartiere reprezentative pentru diferite tipuri de utilizare a terenurilor și de infrastructură.

În cadrul acestei abordări, concentrațiile atmosferice de metan au fost înregistrate continuu (în ppmv) la o frecvență de 1 Hz, în timpul ce un tub de admisie de un metru, cu diametrul de 1/8-inch atașat la senzor West System sau la AERIS Mira-Pico, a fost poziționat la at 1,5 m deasupra nivelului străzii. Au fost adăugate întârzieri de cinci, respectiv trei secunde pentru a corecta măsurătorile efectuate prin intermediul West System și AERIS Mira-Pico. Timpul de întârziere a fost determinat prin expunerea intrării senzorului la o sursă de gaz și calcularea întârzierii dintre prelevare și afișarea valorii de către analizor.

3.3.2. Cuantificarea Emisiilor de Metan

3.3.2.1. Camera Statică și Cea Flotantă

Metoda camerei statice a fost aplicată pe sacă largă pentru cuantificarea emisiilor de gaze cu efect de seră din diferite ecosisteme urbane (de exemplu, [Cardellini et al. \(2002\)](#); [Collier et al. \(2014\)](#); [Herrero Ortega et al. \(2019\)](#); [Hu et al. \(2016\)](#); [Lesmeister & Koschorreck, \(2017\)](#); [Mu et al., 2022](#); [Wu et al. \(2018\)](#)).

Camera statică utilizată în studiul nostru a fost fabricată de West System în Italia, având o greutate de aproximativ 2,5 kg weight, o înălțime de 0,10 m, și diametru de 0,30 m. Cantitatea de gaz eliberată în timp este cunoscută sub denumirea de flux de gaz. Fluxul este reprezentat de variația medie a concentrației de gaz din interiorul camerei în timp, înmulțită cu volumul camerei, așa cum este exprimat în **Ecuția 1**.

$$F_{CH_4} = k \times V \times S_p \quad (1)$$

unde F_{CH_4} = fluxul de metan ($g \cdot d^{-1}$), $k = 10^{-6} \times 86400 \times \frac{16.04}{24.45}$ convertește ppmv $s^{-1} \times L$ to $g \cdot d^{-1}$ ($24.45 L \cdot mol^{-1}$ for $25^\circ C$, at 1 atm), V = volumul camerei (cameră statică= 7.07L, și cameră flotantă = 21.21L), S_p = panta creșterii concentrației de CH_4 în cameră ($\frac{\Delta CH_4 \text{ ppmv}}{\Delta t (s)}$), unde 10^{-6} convertește ppmv în fracție molară, 86400 convertește secrete în zile, $16.04 g \cdot mol^{-1}$ este masa molară a metanului, și $24.45 L \cdot mol^{-1}$ este volumul molar al unui gaz ideal la $25^\circ C$, la 1 atm bar. Această formulă transformă ratele de acumulare a metanului exprimate în ppmv s^{-1} în interiorul volumului camerei în fluxuri de masă zilnice ($g \cdot d^{-1}$).

3.3.2.2. Emisii din Sistemul Acvatic (Un Iaz Artificial)

Măsurătorile efectuate la un iaz artificial au fost realizate cu ajutorul camerei flotantă în patru locații selectate de pe suprafața iazului, la mijlocul lunii noiembrie 2023. În perioada de prelevare a probelor, condițiile atmosferice au fost relative stabile, cu o temperatură de aproximativ 5°C și o viteză medie a vântului de 4 m s⁻¹ din nord-est (**Figura 3.3**).

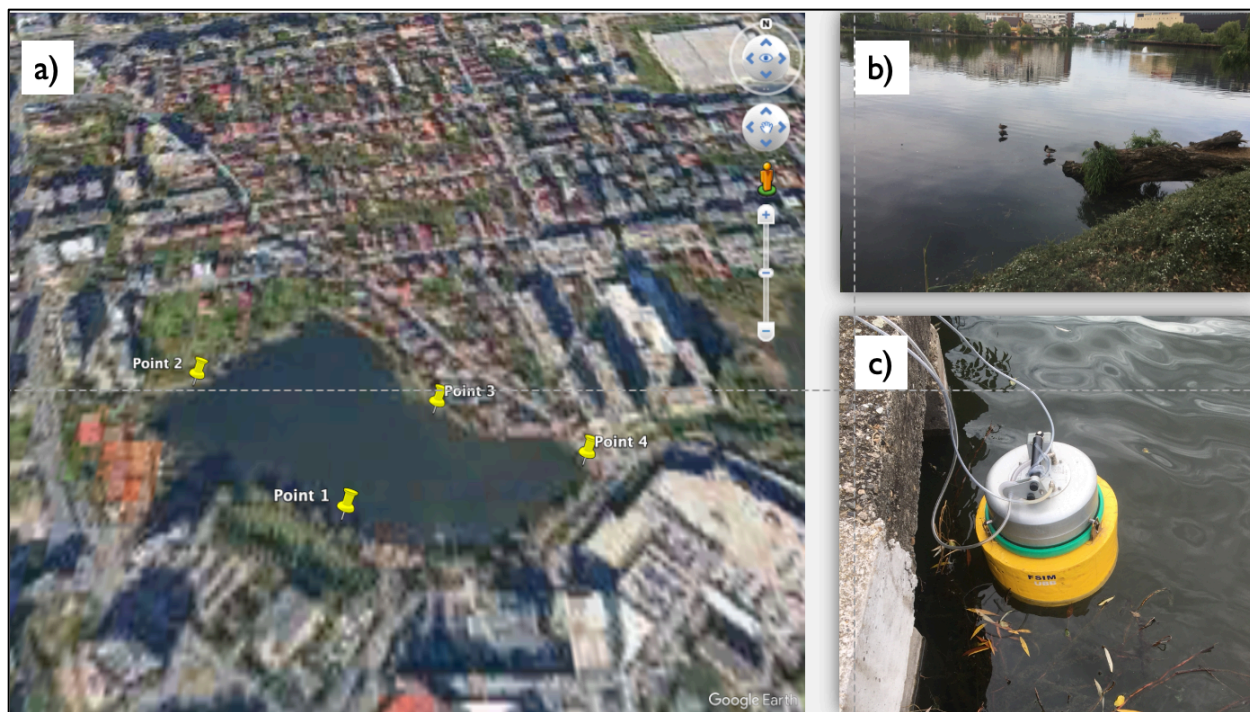


Figura 3.3. Cuantificarea emisiilor de metan dintr-un lac artificial. (a) Amplasarea celor patru puncte de prelevare în care a fost amplasată camera flotantă, (b) o fotografie a lacului din sud-vest, (c) camera flotantă amplasată la punctul 1.

3.3.2.3. Scurgere Individuală de Gaze Naturale

În timpul pregătirii instrumentelor, au fost detectate creșteri localizate ale fracției molare de CH₄ în apropierea unei stații de conducte de gaze naturale (NG) (46° 46' 06" N; 23° 33' 08" E). Pentru a identifica cu precizie sursa scurgerii, s-a aplicat o soluție de spumă (detergent de vase și apă aplicate cu un burete) pentru a acoperi îmbinările și conexiunile conductelor. Formarea de bule a indicat locația scurgerii (**Figura 3.4**). Pentru a estima emisiile, s-a plasat o pâlnie etanșă conectată

la un tub de 1/4 -inch peste scurgere și s-a cuplat la un sistem cu cameră închisă (volum = 7.07 L), etanșat la bază.



Figura 3.4. Stația de compresoare a conductei de gaze naturale (NG) (a), punctul de scurgere identificat prin bule observate (b), și tehnica de etanșare a scurgerilor în cameră statică izolată de partea inferioară (c).

3.3.2.4. Emisiile din Rețeaua de Canalizare

Pentru a obține o imagine uniformă a rețelei de canalizare a orașului, camera statistică a fost amplasată deasupra unor guri de vizitare distribuite uniform în timpul studiului de teren, care a luat în considerare distanța dintre guri de vizitare, accesibilitatea acestora și faptul dacă erau sau nu complet izolate de atmosferă (capacul fără gauri de ventilare). În multe cazuri, gurile de vizitare erau situate în centrul străzilor aglomerate, iar unele erau complet izolate de atmosferă. După cum se arată în **Figura 3.5**, studiul omogen a fost realizat în 228 de puncte.

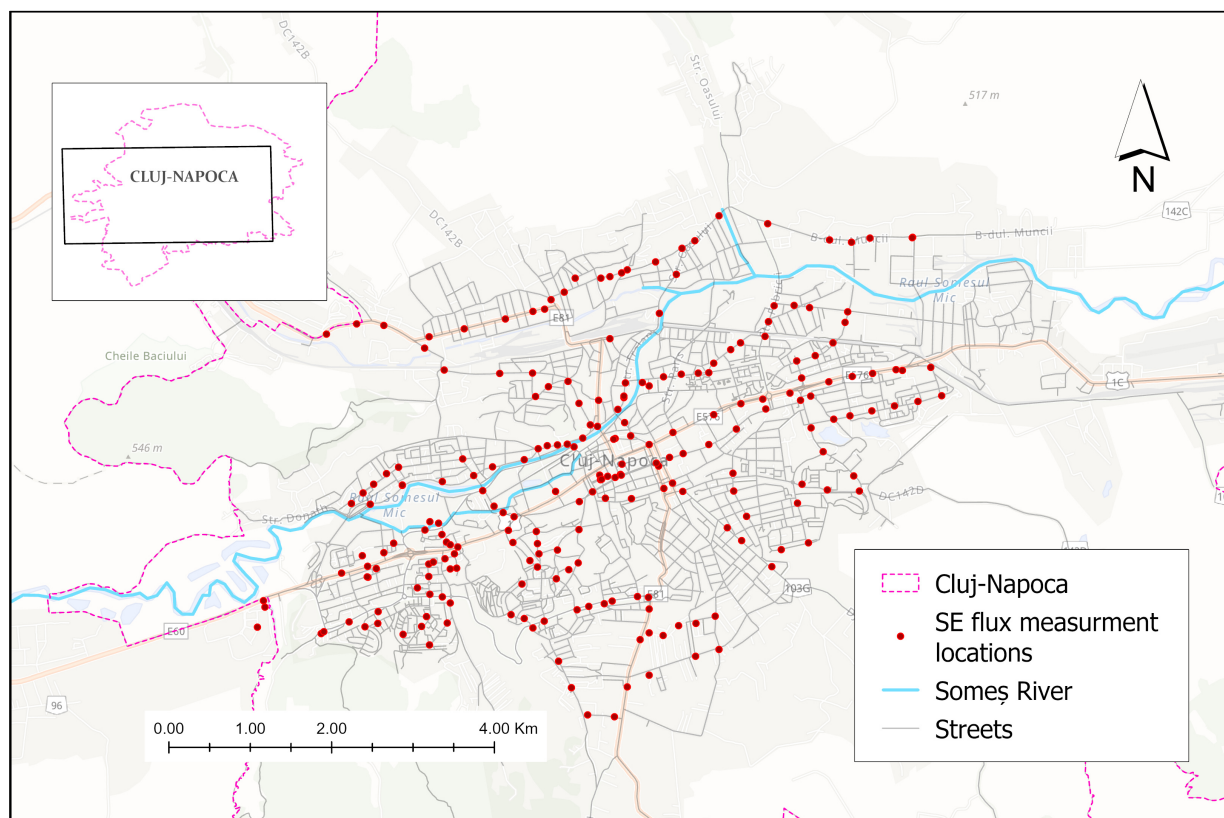


Figura 3.5. Distribuția spațială a punctelor de măsurare din SE unde fluxurile CH_4 și C_2H_6 au fost determinate.

Ulterior, analiza izotopică stabilită ($\delta^{13}C$) și, în principal, raporturile etan-metan mainly ($C_2:C_1$) au fost utilizate în studiile de măsurători mobile pentru a separa sursele termogene de cele biogene.

Fluxurile de metan măsurate în punctele legate de canalizare au fost interpolate spațial folosind metoda Empirical Bayesian Kriging (EBK) implementată în ArcGIS Pro. 3.2 (Esri Inc., 2022). Înainte de interpolare, datele privind fluxul au fost transformate în $\log_{10}$ pentru a reduce asimetria și a îmbunătăți normalitatea.

Capitolul 4. Rezultate

4.1. Măsurători ale Metanului la Nivelul de Sisteme (Punct-Sursă)

4.1.1. Sisteme Acvatice (AQ)

Variabilitatea spațială și sezonieră a concentrațiilor de metan izolat (dCH_4) este prezentată în **Figura 4.1** pentru 50 de puncte de prelevare situate în cadrul sistemului acvatic, care include lacuri de acumulare, un curs de apă și iazuri artificiale. Pentru claritate analitică, sistemul a fost clasificat în două componente principale: (1) lacurile de acumulare și cursul de apă conectate hidrologi și (2) iazuri artificiale izolate.

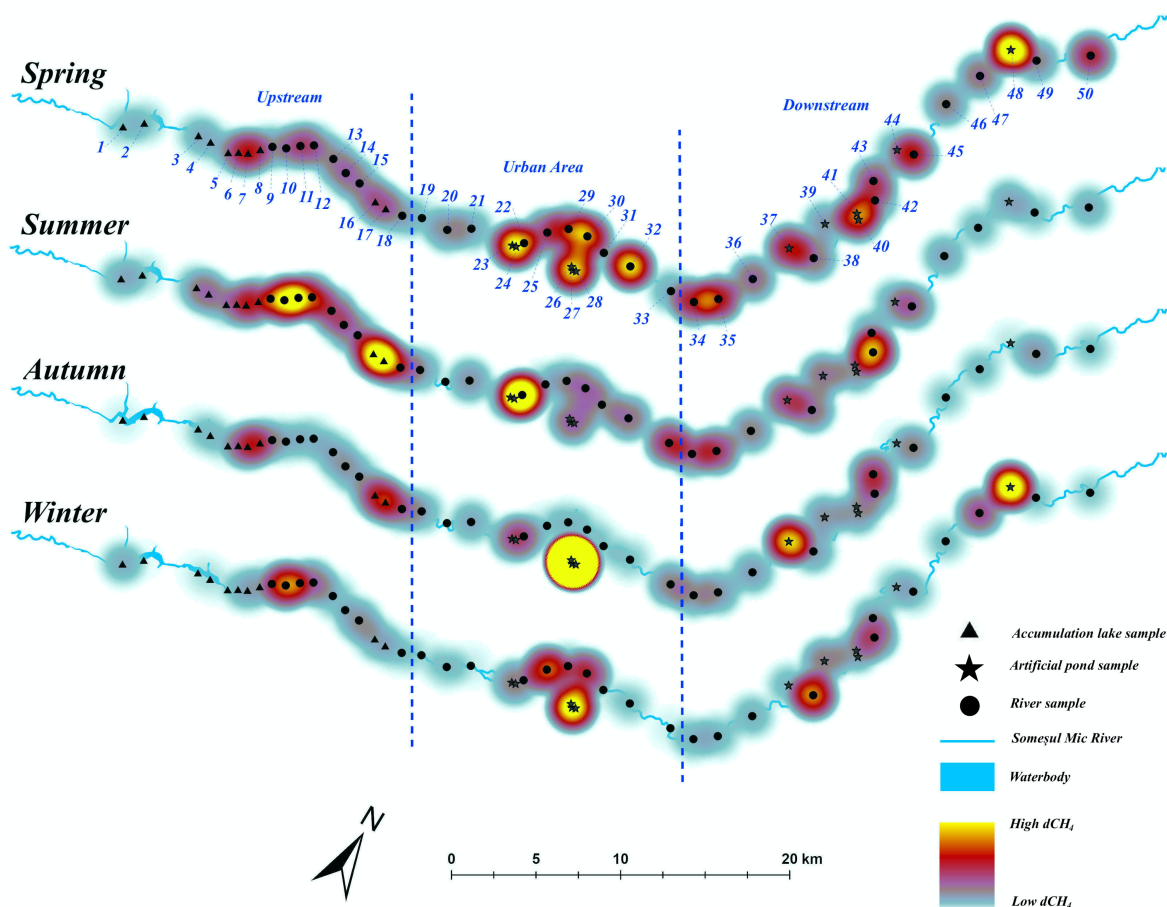


Figura 4.1. Distribuția sezonieră a metanului dizolvat (dCH_4) în sistemul acvatic urban. Triunghiurile reprezintă probele prelevate din lacul de acumulare, patratele probele din iazurile artificiale, iar cercurile reprezintă probele din râu.

În toate locațiile și anotimpurile, concentrațiile de dCH_4 au fost în mod constant suprasaturate în raport cu echilibrul atmosferic (apă saturată cu aer, $ASW = 0,003 \mu\text{mol L}^{-1}$). Concentrațiile măsurate au variat între 0,028 și 10,495 $\mu\text{mol L}^{-1}$, corespunzând unor niveluri de saturație de la aproximativ 900% la peste 300,000%. Supra-saturația generalizată indică producție persistentă clară de CH_4 în cadrul sistemului acvatic.

În ansamblu, s-au observat valori mai ridicate ale dCH_4 în lunile mai calde, cu o scădere distinctă în timpul iernii. În primăvară (temperatură medie $\sim 15^\circ\text{C}$) și vară ($\sim 27^\circ\text{C}$), concentrațiile mediane de dCH_4 au fost de 0,580 și, respectiv, 0,660 $\mu\text{mol L}^{-1}$, cu valori medii $\pm$ deviația standard corespunzătoare de $0,769 \pm 0,660$ și $0,884 \pm 0,751 \mu\text{mol L}^{-1}$. În schimb, în timpul toamnei (10°C) și iernii (-2°C), concentrațiile mediane au scăzut la 0,337 și 0,264 $\mu\text{mol L}^{-1}$, iar valori medii $\pm$ deviația standard au fost $0,409 \pm 0,274$ și, respectiv, $0,464 \pm 0,594 \mu\text{mol L}^{-1}$. Modelul sezonier și corelația pozitivă dintre valorile dCH_4 și temperatură sugerează activități de metenogeneză microbiană în perioadele mai calde sau o dinamica lentă a schimbului de gaze între sistemul acvatic și atmosferă.

4.1.2. Punctele de Utilizare Finală a Gazelor Naturale (NG)

Concentrațiile de metan au fost măsurate la 74 de puncte de interfață între sistemul de distribuție a gazelor naturale (NG) (punctele de utilizare finală la consumatori) și atmosferă, în două zone urbane: centrul orașului (CC, $n = 44$), și zona periferică (PZ, $n = 30$). În toate locațiile, concentrațiile de CH_4 au variat între 1,5 și 482,0 ppmv, cu o valoare medie de $15,4 \pm 60,5$. Concentrațiile din CC au acoperit întregul interval (1,5–482,0 ppmv), în timp ce valorile din PZ au fost semnificativ mai scăzute, variind între 1,8 și 15,2 ppmv.

4.1.3. Guri de Vizitare ale Sistemului de Canalizare (SE)

Concentrațiile de metan au fost măsurate în 126 de puncte la guri de vizitare al canalizării, inclusiv 75 de probe în centrul orașului (CC) și 51 de probe în zona periferică (PZ). Selectarea gurilor de canalizare de canalizare s-a bazat pe accesibilitatea și disponibilitate în rețeaua urbană de canalizare. Concentrațiile de CH_4 au variat între 1,5 și 1222,0 ppmv, cu o medie generală de $16,4 \pm 109,1$ ppmv, indicând o variabilitate largă determinată probabil de posibile aporturi de gaz provenite din activități microbiene.

4.1.4. Subsolvurile Clădirilor (BS)

Au fost prelevate în total 25 de probe de aer în centrul oraşului (CC). Însă nu au fost identificate locuri de prelevare de probe din subsoluri în zona periferică (PZ); prin urmare, toate rezultatele se referă exclusiv la CC. Concentraţiile de metan din aceste subsoluri au variat între 1,8 şi 12,0 ppmv, cu o medie $\pm$ deviaţie standard de $3,9 \pm 2,7$ ppmv. Aproximativ 68% dintre punctele de prelevare au prezentat concentraţiile între 1,8 şi 4,0 ppmv, în timp ce 32% au prezentat valori ridicate între 4,0 şi 12,0 ppmv.

4.1.5. Emisiile Generate de Trafic (TE)

Măsurătorile directe ale concentraţiei de CH_4 din gazele de eşapament ale vehiculelor, efectuate la intervale de 3–5-minute pentru fiecare vehicul, au evidenţiat concentraţii ridicate care contribuie la nivelurile de CH_4 din atmosferă. Concentraţiile de CH_4 au atins până la 162,2 ppmv, cu o medie $\pm$ abatere standard $18,6 \pm 32$ ppmv, în timp ce concentraţiile de C_2H_6 au ajuns la 23.250 ppbv, with a mean of $2.563,3 \pm 5.597,1$ ppbv. Toate cele cinci vehicule testate au prezentat concentraţii mai ridicate de CH_4 şi C_2H_6 în timpul accelerării motorului, comparativ cu staţionare (adică modul de parcare cu motorul pronit).

Pe baza constatărilor noastre, sursele pirogenice de CH_4 din gazele de eşapament ale vehiculelor pot avea un raport $\text{C}_2:\text{C}_1$ cuprins între 0,003 şi 0,228, ceea ce poate ajuta la atribuirea concentraţiilor de CH_4 surselor legate de combustie.

4.2. Măsurători de Metan la Nivelul Străzii

4.2.1. Primul Studiul la Nivelul Stăzii

Au fost colectate în total 3.912 măsurători de metan atmosferic (CH_4) folosind o abordare de studiu pe jos, care a utilizat (TDLAS) pentru a identifica concentraţiile de CH_4 la nivelul străzii în trei zone urbane separate: centrul oraşului (CC), parcul central (CP), şi zona periferică (PZ). Acest studiu a avut ca scop surprinderea variabilităţii spaţiale a concentraţiilor de CH_4 din mediul ambiant şi identificarea creşterilor localizate care ar putea indica surse de emisii (**Figura 4.2.**).

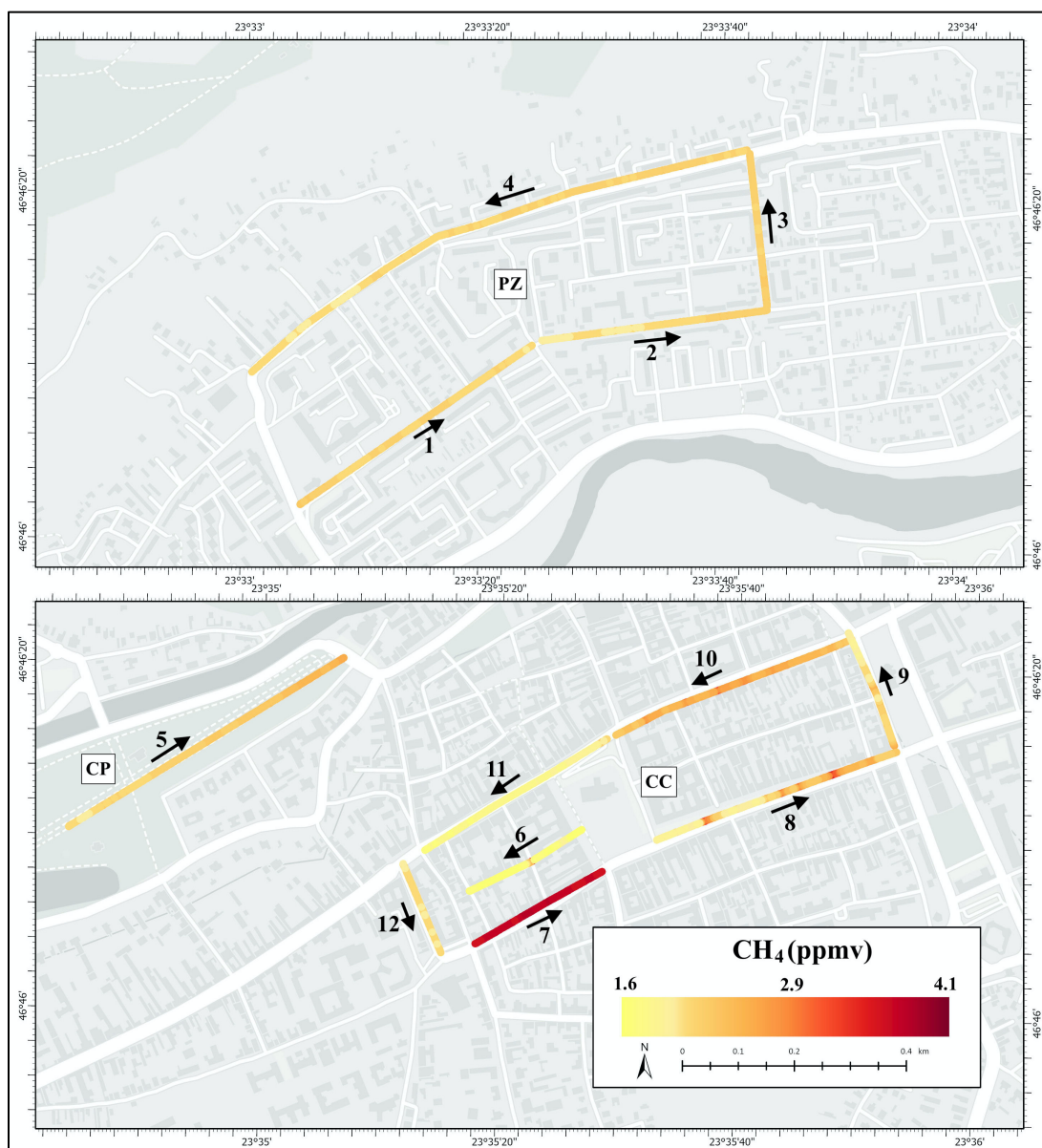


Figura 4.2. Concentrațiile de CH₄ (ppmv) măsurate la 1.5 m deasupra străzii în zona periferică (PZ), parcul central (CP), și centrul orașului (CC). Sunt indicate codurile atribuite străzilor și direcțiile de măsurare.

Din punct de vedere spațial, s-au observat concentrații ridicate de CH₄ în centrul orașului (CC) în mai multe locații discrete de pe stradă, după cum indică valorile ridicate de-a lungul acestor segmente. În schimb, CH₄ a părut mai uniform pe segmentele studiate din parcul central (CP) și zona periferică (PZ). Datele cartografiate relevă diferențe clare de concentrație între cele trei zone, precum și variabilitate spațială în cadrul fiecărei zone.

4.2.2. Al Doilea Studiul la Nivelul Străzii

Au fost realizate în total 29.849 de măsurători ale aerului ambiant pentru concentrațiile de CH_4 și C_2H_6 . Concentrațiile de metan a variat între 1,999 to 5,542 ppmv (**Figura 4.3**), iar C_2H_6 a înregistrat de la sub pragul de detectare (0,0 ppbv) la 15,1 ppbv. Media $\pm$ deviația standard pentru CH_4 a fost de $2,124 \pm 0,152$ ppmv, și $2,8 \pm 3,2$ ppbv pentru C_2H_6 .

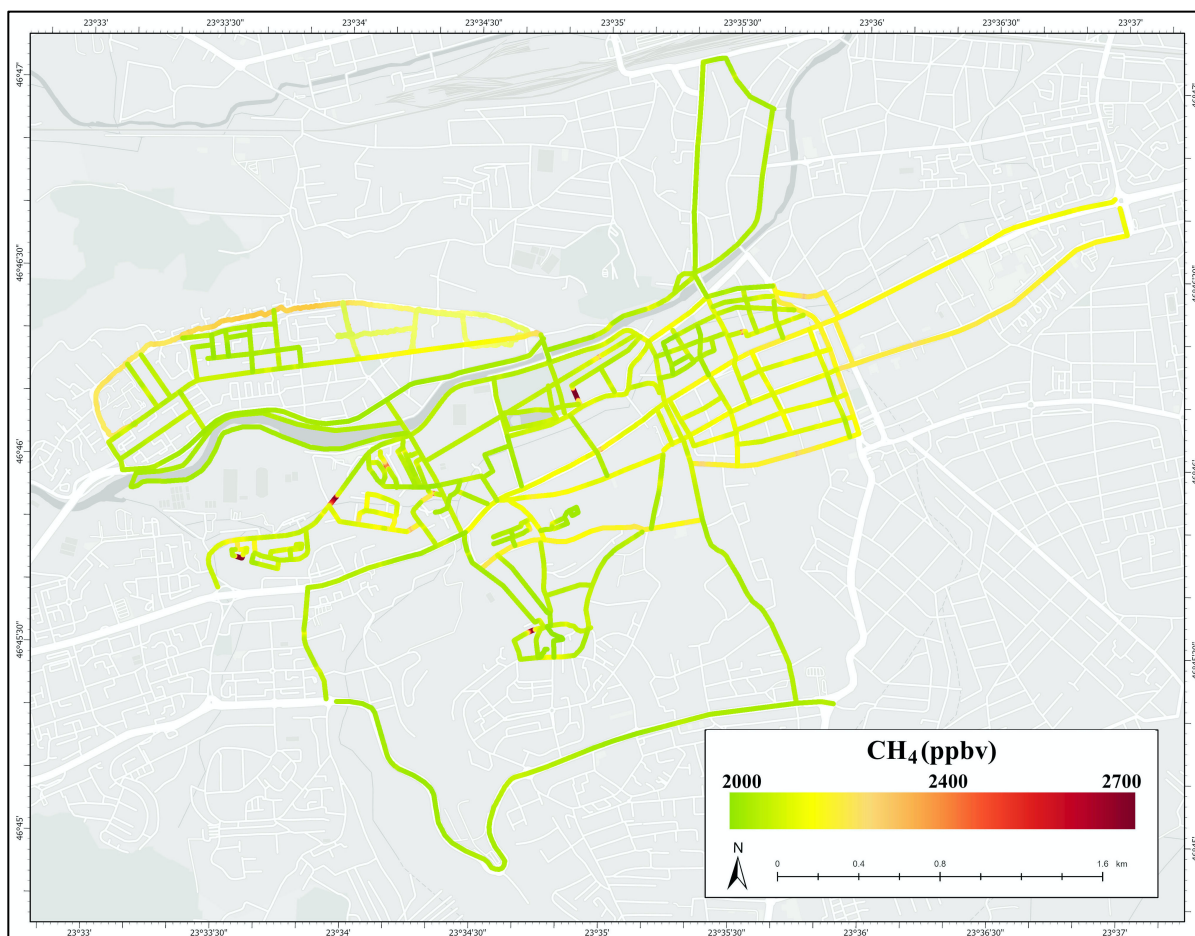


Figura 4.3. Distribuția spațială a măsurătorilor de metan efectuate în timpul studiului de teren și valorile acestora exprimate în ppbv.

Rtele de emisie de metan ale fiecărui nor de emisie au variat între 0,07 și $14,40 \text{ L min}^{-1}$, cu o medie de $2,04 \text{ L min}^{-1}$ pentru cele 14 vârfuri identificate. Aceste rate reprezintă intensitățile locale ale scurgerilor din rețeaua stradală studiată (64.2 km). Pentru a estima emisiile la nivelul întregului oraș, fuxurile au fost scalate la rețeaua totală de străzi identificată pe OpenStreetMap (1122 km).

Încertitudinea asociată a fost propagată folosind reeșantionarea Monte Carlo, iar emisiile totale scalate au fost exprimate ca $176,5 \text{ t CH}_4 \text{ an}^{-1}$ (95% CI: $131,0 - 228,4 \text{ t an}^{-1}$).

4.3. Cuantificarea Emisiilor de Metan

4.3.1. Emisiile din Sistemul Acvatic (Un Iaz Artificial)

În toate cele patru locații, variațiile temporale ale concentrațiilor de metan din interiorul camerei flotantă nu au înregistrat o creștere liniară constantă în timp. În consecință, fluxurile de metan nu au putut fi calculate pentru niciunul dintre punctele de măsurare.

4.3.2. Scurgere Individuală de Gaz Natural

Variația temporală a fracțiunilor molare de CH_4 în interiorul camerei închise a prezentat o regresie liniară, care a fost utilizată pentru a determina că scurgerea identificată la conducta de gaz este responsabilă pentru eliberarea a $10,22 \text{ kg an}^{-1}$.

4.3.3. Emisiile din Sistemul de Canalizare

Pe baza caracterizării acestor surse, șapte locații (~ 3% of total measurements) were din totalul măsurătorilor au fost indentificate ca surse de CH_4 legate de gazul natural. Aceste site-uri au prezentat fluxuri de CH_4 anormale, cuprinse între $0,022$ și $1,310 \text{ g zi}^{-1}$. Pentru a se asigura că analizele ulterioare se concentrează exclusiv pe emisiile antropice CH_4 de origine microbiană din sistemul de canalizare, aceste puncte de date atribuite gazelor naturale au fost exculse din evaluarea statistică ulterioară bazată pe fluxuri.

Dintre cele 221 de site-uri de guri de vizitare eșantionate, 84 locații (reprezentând 38%) au prezentat fluxuri de CH_4 măsurabile, cu o medie $0,0144 \text{ g zi}^{-1}$ ($\pm 0,0018 \text{ g zi}^{-1}$), variind de la $0,0001$ la $1,305 \text{ g zi}^{-1}$, în timp ce restul de 137 de locații (62%) nu au prezentat fluxuri.

Interpolarea EBK a relevat o eterogenitate spațială a fluxurilor de CH_4 în întregul oraș (Figura 4.4). Evaluarea la nivel de oraș a indicat un flux total de CH_4 de $101,25 \text{ g zi}^{-1}$, cu un interval de încredere de 95% de $[96.56, 107.31] \text{ g zi}^{-1}$, corespunde unei valori de $0,037 [0,035, 0,039] \text{ t CH}_4 \text{ an}^{-1}$.

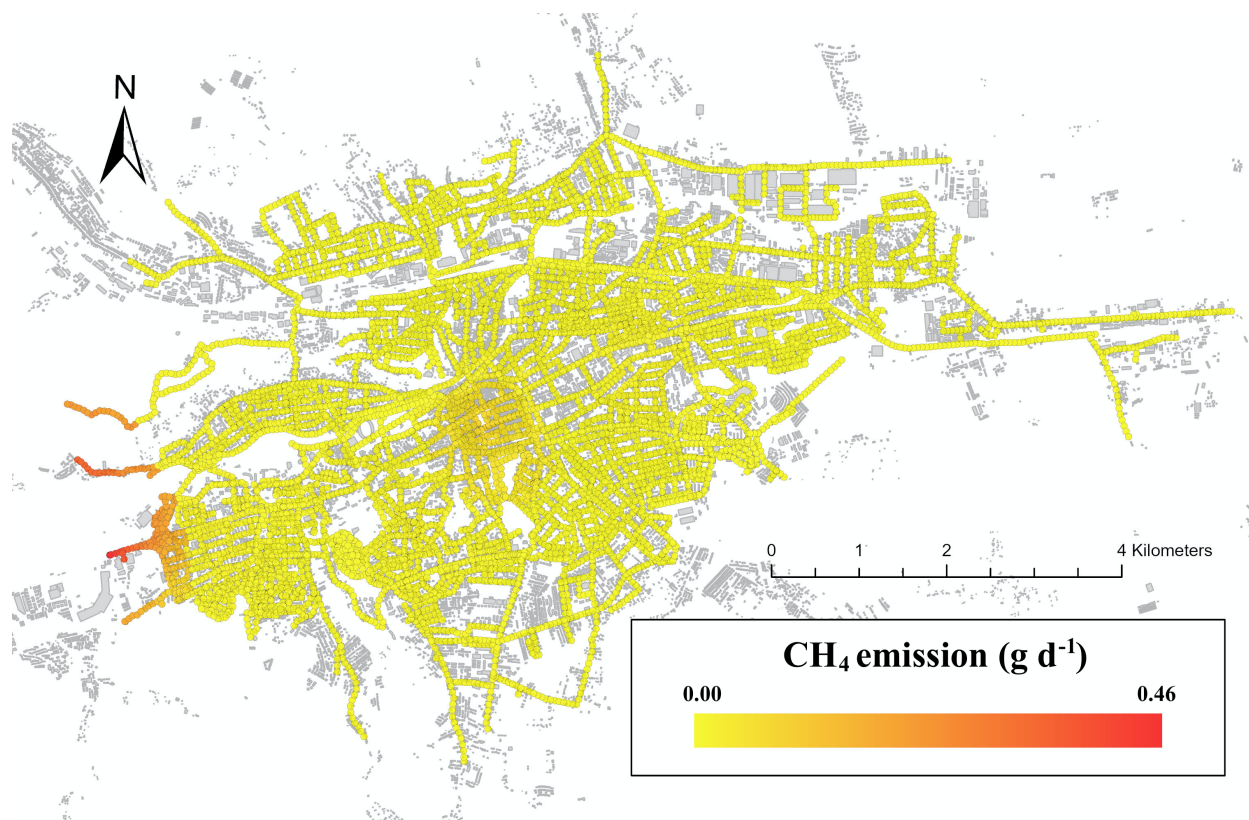


Figura 4.4. Fluxurile de CH_4 la scara oraşului provenite din reţeaua de canalizare din Cluj-Napoca, pentru 8801 de puncte de guri de canalizare, ale căror valori au fost obţinute prin interpolarea spaţială a setului de date colectate, utilizand metoda Empirical Bayesian kriging (Krivoruchko, 2012).

Capitolul 5. Discuţii

5.1. Măsurători ale Metanului Bazate pe Sisteme (Punct-Sursă)

5.1.1. Sisteme Acvatice (AQ)

Toate probele de apă prelevate în cadrul celor patru campanii sezoniere au indicat o suprasaturaţie semnificativă a dCH_4 , în raport cu nivelul de saturaţie aer-apă (AWS) de $0,003 \mu\text{mol L}^{-1}$. Saturaţia măsurată a variat de la 900% la peste 300.000%, sugerând o producţie activă de metan in situ. Rezultate comparabile au fost raportate în diverse medii acvaticeurbane din întreaga lume. De exemplu, nivelurile de saturaţie au atins aproximative, 6.000.000% în râul tropical Krishna, China (Patel et al., 2023), 900.000% în râul Xiaoyue din Beijing, China (Wang

et al., 2020), și 560.000% în iazurile urbane din Bruxelles, Olanda (Bauduin et al., 2025). Alte valori ridicate au fost raportate, de până 92.000% saturație atât în râul Cauvery (CR), India (Premke et al., 2020), cât și în râul Clyde, Scotland (Brown et al., 2023), și de până la up to 18.000% în râul Yangtze, China (Leng et al., 2023). Aceste tendințe evidențiază prevalența globală a suprasaturării cu CH₄ în sistemele acvatice urbane.

În studiul nostru, concentrațiile medii și mediane de dCH₄ din vară și primăvară au fost aopape duble față de cele înregistrate în timpul iernii și toamnei, în concordanță cu constatările lui Tang et al. (2023) în condiții de sezon uscat. Bauduin et al. (2025) au raportat, de asemenea, niveluri ridicate de dCH₄ în timpul anotimpurilor mai calde în iazurile urbane din Bruxelles, cu variații diurne minore determinate de viteza vântului, care sunt neglijabile în comparație cu variabilitatea sezonieră.

5.1.2. Puncte de Utilizare Finală a Gazelor Naturale (NG)

S-a constatat că măsurătorile au fost efectuate direct la potențialele puncte de utilizare finală (conducte, robinete, contoare), la o distanță de aproape 0 cm de punctele respective. Această proximitate sporește precizia identificării scurgerilor și reduce în mod eficient incertitudinile cauzate de dispersia și diluarea atmosferică, care afectează adesea măsurătorile la nivelul străzii sau cele mobile (de exemplu, Lamb et al. 2015).

Într-adevăr, dispersia provocată de vânt și zgomotul de fond pot masca scurgerile atunci când se utilizează măsurători indirecte (de exemplu, studi mobile) la distanțe mar. În schimb, măsurătorile individuale directe la punctele de utilizare finală permit o localizare precisă a emisiilor la sursă și reduc riscurile de subestimare. Acest lucru este în concordanță cu concluziile lui Xu et al. (2023), care au demonstrat că măsurătorile directe efectuate la 1.495 de puncte de utilizare finală a gazului natural din China (unități rezidențiale și comerciale) au relevat emisii de 0,008–0,192 kg CH₄/unitate, valori care ar putea fi ușor trecute cu vederea prin simpla prelevare de probe atmosferice.

5.1.3. Guri de Canalizare (SE)

Măsurătorile noastre de CH₄ sunt comparabile cu concluziile altor rețele urbane de SE. De exemplu, Fries et al. (2018) au măsurat concentrații de CH₄ cuprinse între 2,1 și 68,8 ppmv în 104

guri de canal din Cincinnati, Ohio, sursele microbiene reprezentând aproape jumătate din emisiile observate. În mod similar, studiile atmosferice urbane care utilizează abordări mobile au atribuit o proporție semnificativă din scurgerile de CH₄ detectate sistemelor SE, cu 33% în Paris (Defratyka et al., 2021) și 63% în Bucharest (Fernandez et al., 2022), dar nu au beneficiat de o validare specifică sursei din partea infrastructurii. Studiul nostru extinde aceste eforturi prin validarea emisiilor de CH₄ prin eșantionare directă, oferind o certitudine mai mare în comparație cu metodele atmosferice. În districtul Gwanak, Seoul, South Korea, Joo et al. (2023) au raportat că majoritatea emisiilor de CH₄ (573 t an⁻¹) proveneau din procese microbiene din rețeaua de canalizare, susținută de raporturi scăzute C₂H₆:CH₄ (<0.0005).

5.1.4. Subsolvurile Clădirilor (BS)

Concentrațiile de metan măsurate în subsolvurile clădirilor sugerează contribuții atât din scurgerile de gaz natural (NG), cât și din producția microbială anaerobă. Această origine cu sursă dublă a fost confirmată prin analiza izotopică (van Es et al., 2025), care a indicat absența contaminărilor legate de trafic, susținând astfel ipoteza unei contribuții directe din partea NG și a surselor microbiene. Dintre cele 25 de probe măsurate în centrul orașului (CC), 68% de locații ($n=17$) au prezentat concentrații de CH₄ cuprinse între 1,8 și 4,0 ppmv, iar restul de 32% au variat între 4,0 și 12,0 ppmv. Concentrațiile ridicate au fost observate cel mai frecvent în subsolvurile mai vechi, abandonate, expuse direct la scurgerile de apă pe stradă și la apa de ploaie. Aceste locații erau slab ventilate, creând un mediu favorabil activităților microbiene de producere a CH₄.

5.1.5. Emisii Generate din Trafic (TE)

La cele două locații de trafic diferite din Cluj-Napoca, concentrația de CH₄ a variat proporțional cu densitatea traficului, deși toate concentrațiile măsurate au fost sub pragul de fond urban de 2,2 ppmv. Această variație, în special între locațiile cu densitate de trafic ridicată și scăzută, sugerează o influență locală a activității vehiculelor. Cu toate acestea, nu putem determina sursa reală a gazului din cauza absenței semnăturii sursei și este probabil ca emisiile de CH₄ să fie determinate de vântul provenit de la surse îndepărtate.

Mai multe studii au evidențiat contribuția activităților rutiere la emisiile urbane de metan. De exemplu, Nakagawa et al. (2005) au arătat că densitățile ridicate de trafic pot contribui cu

până 30% la bilanțul urban de metan Nagoya, Japan. De asemenea, Venturi et al. (2021) a atribuit până 14% din emisiile de CH₄ din Florența unui amestec de trafic și energie casnică, în timp ce în București, Fernandez et al. (2022) au raportat că 5% din CH₄ atmosferic urban provine din surse pirogenice, utilizând o abordare bazată pe date mobile.

5.2. Măsurători ale Metanului la Nivelul Străzii

5.2.1. Primul Studiu la Nivelul Străzii

Concentrațiile atmosferice de CH₄ la nivelul străzii au evidențiat o variație spațială în mediul urban, acestea fiind semnificativ mai ridicate în centrul orașului (CC) comparativ cu zona periferică (PZ), în concordanță cu profilurile de emisi de CH₄ raportate în centrele urbane (Plant et al., 2019; Zazzeri et al., 2016).

Creșterile de CH₄ identificate în zonele centrale (CC și CP) au fost de patru ori mai frecvente decât în PZ, probabil determinate de activități antropice mai intense precum traficul dens. Încălzirea și scurgerile din rețeaua de distribuție a gazelor naturale. Remarcabil este faptul că rezultatele noastre sunt în concordanță cu observațiile anterioare raportate de Haiduc și Beldean (2011) într-o locație apropiată de CC, unde concentrațiile de CH₄ au atins aproximativ 7,1 ppmv mai mult decât valoarea maximă detectată de noi (4,1 ppmv). Studiul lor a remarcat, de asemenea, o scădere semnificativă a concentrațiilor atmosferice de CH₄ după precipitații.

5.2.2. Al Doilea Studiu la Nivelul de Stradă

Concentrații ridicate de CH₄ au fost detectate în principal de-a lungul străzilor principale din centrul orașului (CC) și din zona periferică (PZ), unde s-au observat și niveluri concomitente de C₂H₆. Coemisii susține probabilitatea emisiilor legate de combustibili fosili. Raportul C₂H₆:CH₄ a fost utilizat pentru a distinge între sursele biogene și cele nebiogene (terogene sau pirogene).

În concordanță cu studiile anterioare, Lamb et al. (2016) au constatat că raportul C₂:C₁ ≥ 0,046 este tipic pentru NG (surse termogenice), 0,017 pentru surse de ardere/pirogenice și raporturi < 0,001 pentru surse biogene, cum ar fi canalizările. Plant et al. (2019) au afirmat că, în șase orașe din SUA, emisiile legate de NG au avut raportul C₂:C₁ între 0,015 și 0,071, presupunând că nu există C₂H₆ în sursele non-NG.

Emisiile estimate de CH₄ provenite de la infrastructura de NG din Cluj-Napoca, corespunzând unei populații de ~400.000 de locuitori; 1,8 % din totalul de 21,7 milioane de locuitori ai României, conform Institutului Național de Statistică (INS, 2025), indică o cantitate de 47,30 t CH₄ an⁻¹ (IC 95%). În schimb, estimarea noastră la scara orașului, derivată din campanie de mers pe jos, a fost de 176,5 t CH₄ an⁻¹ (CI 95%; 130,7 – 229,0 t an⁻¹), de aproape patru ori mai mare decât valoarea bazată pe inventarul național.

5.3. Cuantificarea Emisiilor de Metan

5.3.1. Emisiile din Ssitemele Acvaticce (Un Iaz Artificial)

Absența fluxurilor măsurabile de metan din iazul artificial la mijlocul lunii noiembrie, în ciuda suprasaturării cu metan dizolvat, se poate datora utilizării pe termen scurt a camerelor de măsurare, precum și temperaturii scăzute și turbulenței reduse a apei de suprafață în condiții atmosferice stabile, care au împiedicat estimarea fluxurilor, chiar și atunci când concentrațiile de metan dizolvat erau ridicate. Herrero Ortega et al. (2019) au cuantificat fluxurile de metan în mai multe corpuri de apă urbane din Berlin (Germania) utilizând camera flotantă și au raportat o variabilitate sezonieră pronunțată. Emisiile de metan au fost cele mai ridicate în lunile de vară, coincidând cu temperaturi ridicate și o producție mivrobiană crescută de metan, în timp ce iarna a prezentat fluxuri scăzute sau neglijabile, ceea ce corespunde constatărilor noastre, unde au fost detectate emisii minime de metan în condiții de temperaturi scăzute. Prin urmare, monitorizarea pe termen lung și diurnă ar putea rezolva această problemă și ar putea oferi o evaluare mai reprezentativă a dinamicii emisiilor de metan.

5.3.2. Emisiile din Sistemul de Canalizare

Interpolarea spațială a fluxurilor de CH₄ a arătat că emisiile au fost, în general, reduse pe întreg teritoriul orașului în perioada rece de măsurare (–3 până la 7 °C), ceea ce corespunde dependenței de temperatură a metanogenezei microbene, întrucât temperaturile scăzute ale mediului înconjurător pot inhiba activitățile biogenice și reduce formarea de metan în biofilmele și sedimentele din canalizare (Beelen & Parker, 2022; Guisasola et al., 2008; L. Liu et al., 2025; Zhao et al., 2019).

Deși modeste la scară urbană, aceste fluxuri reprezintă o sursă de metan biogen care nu poate fi neglijată, în special având în vedere că măsurătorile au fost efectuate în condiții de sezon rece, când se preconizează că activitatea microbiană este inhibată (Beelen & Parker, 2022; Foley et al., 2009; Y. Liu et al., 2015).

Capitolul 6. Concluzii and Implicații

Prezentul studiu prezintă o analiză cuprinzătoare, pe mai multe scări, a dinamicii metanului (CH_4) în Cluj-Napoca, România, integrând observații atmosferice de înaltă rezoluție cu măsurători directe, specifice surselor. Metodologia aplicată combină observații mobile pe jos cu măsurători directe in situ în cinci sisteme urbane cheie: medii acvatice (AQ), puncte de utilizare finală a distribuției de gaze naturale (NG), sisteme de canalizare (SE), subsoluri de clădiri (BS), și emisiile generate de trafic (TE). În plus, s-a efectuat o cuantificare țintită folosind abordări cu camere statice și plutitoare pentru sisteme selectate, inclusiv un iaz artificial, o scurgere individuală dintr-o conductă de gaze naturale și rețeaua de canalizare.

Abordarea prin studii mobile a permis o acoperire spațială extinsă și detectarea în timp real a creșterilor de metan, identificând 31 de indicii de scurgere (LI) în primul studiu la nivelul străzii (bazat pe TDLAS) și 37 de LI în al doilea studiu (bazat pe MILAS) peste nivelurile de fond ($>2,2$ ppmv), cel din urmă aplicând un fond cu fereastră mobilă. Analiza raportului de hidrocarburi ($\text{C}_2:\text{C}_1$) a relevat un profil mixt de emisii în zona de studiu. Măsurătorile directe au confirmat în continuare prezența pe scară largă a CH_4 în toate sistemele investigate, inclusiv o suprasaturare constantă în mediile acvatice, indicii frecvente de scurgere la punctele de utilizare finală a gazelor naturale (81%) și la gurile de vizitare ale canalizării (48%), metan detectabil în toate probele de gaze de eșapament ale vehiculelor și concentrații ridicate în majoritatea măsurătorilor efectuate în subsoluri.

O concordanță spațială puternică (aproximativ 80%) între detectările din cadrul studiului mobile și măsurătorile directe la sursă—de obicei în limita a 160 m—demonstrează robustețea combinării abordărilor atmosferice cu cele bazate direct pe sistem. Acest cadru multiscalar îmbunătățește atribuirea surselor specifice de emisii, abordând o provocare cheie în mediile urbane complexe.

Rezultatele cuantificării emisiilor de metan au evidențiat comportamente contrastante între surse. Nu s-au detectat emisii măsurabile provenind de la iazul artificial investigat în condițiile studiului, în timp ce canalizarea a prezentat dovezi clare ale unei producții microbiene active de CH₄, în ciuda faptului că măsurătorile au fost efectuate în sezonul rece. Un total de 221 de măsurători ale fluxului, realizate cu ajutorul metodei Empirical Bayesian kriging (EBK) pentru a genera o suprafață spațială continuă a emisiilor de CH₄ pe teritoriul orașului Cluj-Napoca, a fost extins la 8.801 de guri de canalizare virtuale. Fluxul total estimat de CH₄ la nivelul orașului a fost de 101,3 g zi⁻¹ (0.037 t an⁻¹; IC 95%: 96.6-107.3 g zi⁻¹), revelând o eterogenitate spațială pronunțată. Emisiile ridicate s-au concentrat în centrul istoric al orașului și de-a lungul colectoarelor principale de canalizare, unde infrastructura învechită și timpii lungi de retenție hidraulică favorizează metanogeneza anaerobă.

În schimb, cuantificarea unei scurgeri individuale dintr-o conductă de gaze naturale a indicat emisii de $10,22 \pm 1,06$ kg CH₄ an⁻¹ (IC 95%), ilustrând contribuția disproporțională a „emitorilor majori” localizați la bilanțul urban de metan.

Un rezultat cheie al acestui studiu este indentificarea unor discrepante semnificative între observațiile bazate pe măsurători și estimările bazate pe inventare. Rezultatele sugerează că emisiile de metan în medii urbane precum Cluj-Napoca pot fi subestimate cu un factor de trei până la patru în inventarele convenționale de tip jos în sus (bottom-up). Această constatare este în concordanță cu studii recente care subliniază „metanul lipsă” din sistemele urbane, în special din rețelele de canalizare și infrastructura de gaze naturale, subliniind importanța integrării datelor observaționale de înaltă rezoluție în inventarele naționale de gaze cu efect de seră.

La nivelul de sisteme, rezultatele demonstrează că mediile urbane funcționează ca sisteme hibride de metan. Mediile acvatice acționează ca surse persistente de CH₄, determinate în principal de procese biogene. Rețelele de distribuție a gazelor naturale reprezintă sursa antropică dominantă, în timp ce sistemele de canalizare prezintă o puternică eterogenitate spațială legată de infrastructură și de condițiile hidraulice. Subsolurile clădirilor pot reflecta influențe suprapuse ale scurgerilor de gaze naturale și ale activității microbiene în condiții de ventilație redusă. Emisiile generate de trafic contribuie la creșteri localizate și de scurtă durată ale concentrației CH₄, în special în condiții specifice de funcționare, cum ar fi pornirile la rece.

În general, această teză demonstrează că dinamica metanului urban este determinată de interacțiunea complexă dintre procesele bigene și antropogene la multiple scări spațiale. Prin integrarea studiilor mobile, a observațiilor la surse punctuale și a cuantificării țintite a emisiilor, această cercetare oferă un cadru solid pentru îmbunătățirea atribuirii surselor de metan, perfecționarea inventarelor de emisii și identificarea obiectivelor prioritare de atenuare.

Este important de menționat că această lucrare reprezintă una dintre primele evaluări cuprinzătoare multisistemice ale metanului urban din Europa de Est, abordând o lacună critică în cercetarea geografică. Rezultatele contribuie la dezvoltarea de strategii de atenuare țintite și susțin obiective climatice mai ample, aliniate la Pctul verde al UE și la Acordul de la Paris.

Bibliografie

- AERIS Technologies, (USA). (2024). *Locate Natural Gas Leaks with Unmatched Sensitivity, Ease-of-Use, and Thermogenic vs. Biogenic Discrimination*. https://aerissensors.com/wp-content/uploads/2024/12/Aeris_Look-Book-Brochure_NoBleed.pdf (accessed on: 04.01.2025)
- Baciu, C., Ionescu, A., & Etiope, G. (2018). Hydrocarbon seeps in Romania : Gas origin and release to the atmosphere. *Marine and Petroleum Geology*, 89, 130-143. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2017.06.015>
- Bauduin, T., Gypens, N., & Borges, A. V. (2025). Sub-daily variability of carbon dioxide, methane, and nitrous oxide emissions from two urban ponds in Brussels (Belgium). *Journal of Environmental Management*, 373, 123627. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.123627>
- Beelen, B., & Parker, W. (2022). A probabilistic approach to the quantification of methane generation in sewer networks. *Journal of Environmental Management*, 320, 115775. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115775>
- Brown, A. M., Bass, A. M., Skiba, U., MacDonald, J. M., & Pickard, A. E. (2023). Urban landscapes and legacy industry provide hotspots for riverine greenhouse gases : A source-to-sea study of the River Clyde. *Water Research*, 236, 119969. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.119969>

- Capasso, G., & Inguaggiato, S. (1998). A simple method for the determination of dissolved gases in natural waters. An application to thermal waters from Vulcano Island. *Applied Geochemistry*, 13(5), 631-642. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(97\)00109-1](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(97)00109-1)
- Cardellini, C., Chiodini, G., Frondini, F., Granieri, D., Lewicki, J., & Peruzzi, L. (2002). Accumulation chamber measurements of methane fluxes: Application to volcanic-geothermal areas and landfills. *Applied Geochemistry*, 18, 45-54.
- Collier, S. M., Ruark, M. D., Oates, L. G., Jokela, W. E., & Dell, C. J. (2014). Measurement of Greenhouse Gas Flux from Agricultural Soils Using Static Chambers. *Journal of Visualized Experiments*, (90), 52110. <https://doi.org/10.3791/52110-v>
- Crippa, M., Guizzardi, D., Pisoni, E., Solazzo, E., Guion, A., Muntean, M., Florczyk, A., Schiavina, M., Melchiorri, M., & Hutfilter, A. F. (2021). Global anthropogenic emissions in urban areas: Patterns, trends, and challenges. *Environmental Research Letters*, 16(7), 074033. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ac00e2>
- Cuna, S., Pendall, E., Miller, J. B., Tans, P. P., Dlugokencky, E., & White, J. W. C. (2008). Separating contributions from natural and anthropogenic sources in atmospheric methane from the Black Sea region, Romania. *Applied Geochemistry*, 23(10), 2871-2879. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.04.019>
- Defratyka, S. M., Paris, J.-D., Yver-Kwok, C., Fernandez, J. M., Korben, P., & Bousquet, P. (2021). Mapping Urban Methane Sources in Paris, France. *Environmental Science & Technology*, 55(13), 8583-8591. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c00859>
- EC-JRC, E. Commission. J. R. Centre., & IEA, I. E. A. (2024). *GHG emissions of all world countries*. Publications Office. <https://data.europa.eu/doi/10.2760/0115360>
- Etiope, G., Feyzullayev, A., & Baci, C. L. (2009). Terrestrial methane seeps and mud volcanoes: A global perspective of gas origin. *Marine and Petroleum Geology*, 26(3), 333-344. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2008.03.001>
- European Commission. Joint Research Centre. (2023). *GHG emissions of all world countries: 2023*. Publications Office. <https://data.europa.eu/doi/10.2760/953322>
- Fernandez, J. M., Maazallahi, H., France, J. L., Menoud, M., Corbu, M., Ardelean, M., Calcan, A., Townsend-Small, A., van der Veen, C., Fisher, R. E., Lowry, D., Nisbet, E. G., & Röckmann, T. (2022). Street-level methane emissions of Bucharest, Romania and the

- dominance of urban wastewater. *Atmospheric Environment: X*, 13, 100153. <https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2022.100153>
- Foley, J., Yuan, Z., & Lant, P. (2009). Dissolved methane in rising main sewer systems : Field measurements and simple model development for estimating greenhouse gas emissions. *Water Science and Technology*, 60(11), 2963-2971. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.718>
- Fries, A. E., Schiffman, L. A., Shuster, W. D., & Townsend-Small, A. (2018). Street-level emissions of methane and nitrous oxide from the wastewater collection system in Cincinnati, Ohio. *Environmental Pollution*, 236, 247-256. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.076>
- Gallagher, M. E., Down, A., Ackley, R. C., Zhao, K., Phillips, N., & Jackson, R. B. (2015). Natural Gas Pipeline Replacement Programs Reduce Methane Leaks and Improve Consumer Safety. *Environmental Science & Technology Letters*, 2(10), 286-291. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.5b00213>
- Ghiorghiu, E., Ajtai, I., Martonos, I. M., Hmoudah, M., Orban, A., Lupulescu, A., Spulber, L., Cozma, A. I., Șfabu, Ștefan, Moga, R., Baci, C., & Etiope, G. (2025). Long-term emission of methane and ethane to the atmosphere from hybrid natural seepage and well leakage in the Sărmășel gas field (Romania). *Applied Geochemistry*, 195, 106614. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2025.106614>
- Guisasola, A., de Haas, D., Keller, J., & Yuan, Z. (2008). Methane formation in sewer systems. *Water Research*, 42(6-7), 1421-1430. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.014>
- Haiduc, I., & Beldean, M. S. (2011). Variation of Greenhouse Gases in Urban Areas-Case Study : CO₂, CO and CH₄ in Three Romanian Cities. In *Air Quality-Models and Applications*. InTech. <https://doi.org/10.5772/17985>
- Herrero Ortega, S., Romero González-Quijano, C., Casper, P., Singer, G. A., & Gessner, M. O. (2019). Methane emissions from contrasting urban freshwaters : Rates, drivers, and a whole-city footprint. *Global Change Biology*, 25(12), 4234-4243. <https://doi.org/10.1111/gcb.14799>
- Hu, Z., Wu, S., Ji, C., Zou, J., Zhou, Q., & Liu, S. (2016). A comparison of methane emissions following rice paddies conversion to crab-fish farming wetlands in southeast China. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(2), 1505-1515. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5383-9>

- INS. (2023, janvier). *Recensământul Populației și Locuințelor, runda 2021—Date provizorii în profil teritorial. National Institute of Statistics (INS).*
<https://insse.ro/cms/ro/content/recensământul-populației-și-locuințelor-runda-2021-date-provizorii-în-profil-teritorial> (access date 13.02.2024)
- INS. (2025). <https://insse.ro/cms>
- IPCC. (2001). *Climate Change 2001 : Synthesis Report. A Contribution of Working Groups I, II, and III to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Watson, R.T. and the Core Writing Team (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, and New York, NY, USA.*
- IPCC. (2013a). *Carbon and Other Biogeochemical Cycles. In : Climate Change 2013 : The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.*
- IPCC. (2013b). *Observations : Atmosphere and Surface. In : Climate Change 2013 : The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.*
- IPCC. (2014). *Climate Change 2014 : Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland.*
https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/SYR_AR5_FINAL_full.pdf
- IPCC. (2019). *2019 Refinement to the 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Chapter3 : Uncertainties.*
- IPCC. (2023a). *Climate Change 2021 – The Physical Science Basis : Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (1^{re} éd.). Cambridge University Press.* <https://doi.org/10.1017/9781009157896>
- IPCC. (2023b). *Synthesis Report on the IPCC Sixth Assessment Report (AR6). Longer Report : Geneva, Switzerland. IPCC AR6 SYR.*
- Jahangir, M. M. R., Johnston, P., Khalil, M. I., Grant, J., Somers, C., & Richards, K. G. (2012). Evaluation of headspace equilibration methods for quantifying greenhouse gases in

- groundwater. *Journal of Environmental Management*, 111, 208-212.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.06.033>
- Joo, J., Jeong, S., Shin, J., & Chang, D. Y. (2023). Missing methane emissions from urban sewer networks. *Environmental Pollution*, 342, 123101.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.123101>
- Krivoruchko, K. (2012). *Empirical Bayesian Kriging*.
<https://www.esri.com/news/arcuser/1012/empirical-byesian-kriging.html>
- Lamb, B. K., Cambaliza, M. O. L., Davis, K. J., Edburg, S. L., Ferrara, T. W., Floerchinger, C., Heimburger, A. M. F., Herndon, S., Lauvaux, T., Lavoie, T., Lyon, D. R., Miles, N., Prasad, K. R., Richardson, S., Roscioli, J. R., Salmon, O. E., Shepson, P. B., Stirm, B. H., & Whetstone, J. (2016). Direct and Indirect Measurements and Modeling of Methane Emissions in Indianapolis, Indiana. *Environmental Science & Technology*, 50(16), 8910-8917. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01198>
- Lamb, B. K., Edburg, S. L., Ferrara, T. W., Howard, T., Harrison, M. R., Kolb, C. E., Townsend-Small, A., Dyck, W., Possolo, A., & Whetstone, J. R. (2015). Direct Measurements Show Decreasing Methane Emissions from Natural Gas Local Distribution Systems in the United States. *Environmental Science & Technology*, 49(8), 5161-5169.
<https://doi.org/10.1021/es505116p>
- Leng, P., Li, Z., Zhang, Q., Koschorreck, M., Li, F., Qiao, Y., & Xia, J. (2023). Deciphering large-scale spatial pattern and modulators of dissolved greenhouse gases (CO₂, CH₄, and N₂O) along the Yangtze River, China. *Journal of Hydrology*, 623, 129710.
<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2023.129710>
- Lesmeister, L., & Koschorreck, M. (2017). A closed-chamber method to measure greenhouse gas fluxes from dry aquatic sediments. *Atmospheric Measurement Techniques*, 10(6), 2377-2382. <https://doi.org/10.5194/amt-10-2377-2017>
- Liu, L., Kawaike, K., Wada, K., Koshiba, T., Chen, X., Han, C., & Matsui, H. (2025). Environmental drivers of sediment accumulation in urban sewer systems : A case study of Kyoto City, Japan. *Water Research*, 268, 122721.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.122721>
- Liu, Y., Ni, B.-J., Sharma, K. R., & Yuan, Z. (2015). Methane emission from sewers. *Science of The Total Environment*, 524-525, 40-51. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.029>

- Mu, J., Qi, J., Yu, H., Hu, C., Mu, Y., & Qu, J. (2022). Dynamic chamber as a more reliable technique for measuring methane emissions from aquatic ecosystems. *Science of The Total Environment*, 851, 158147. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158147>
- Nakagawa, F., Tsunogai, U., Komatsu, D. D., Yamada, K., Yoshida, N., Moriizumi, J., Nagamine, K., Iida, T., & Ikebe, Y. (2005). Automobile exhaust as a source of ¹³C- and D-enriched atmospheric methane in urban areas. *Organic Geochemistry*, 36(5), 727-738. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2005.01.003>
- National Institute of Statistics, (INS). (2021). *Romanian Population and Housing Census*. <https://www.recensamantromania.ro/rezultate-rpl-2021/rezultate-definitive/> (date of access 14.11.2023)
- Nisbet, E. G., Fisher, R. E., Lowry, D., France, J. L., Allen, G., Bakkaloglu, S., Broderick, T. J., Cain, M., Coleman, M., Fernandez, J., Forster, G., Griffiths, P. T., Iverach, C. P., Kelly, B. F. J., Manning, M. R., Nisbet-Jones, P. B. R., Pyle, J. A., Townsend-Small, A., al-Shalaan, A., ... Zazzeri, G. (2020). Methane Mitigation : Methods to Reduce Emissions, on the Path to the Paris Agreement. *Reviews of Geophysics*, 58(1), e2019RG000675. <https://doi.org/10.1029/2019RG000675>
- NOAA, N. O. & A. A. (2026). *Global Monitoring Laboratory, Carbon Cycle Greenhouse Gases, Trends in CO₂, CH₄, N₂O, SF₆*. <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/> (accessed on 10.04.2026)
- Oh, Y., Bruhwiler, L., Lan, X., Basu, S., Schuldt, K., Thoning, K., Michel, S. E., Clark, R., Miller, J. B., Andrews, A., Sherwood, O., Etiope, G., Crippa, M., Liu, L., Zhuang, Q., Randerson, J., van der Werf, G., Aalto, T., Amendola, S., ... Xueref-Remy, I. (2023). *CarbonTracker CH₄ 2023*. <https://doi.org/10.25925/40JT-QD67>
- Patel, L., Singh, R., & Thottathil, S. D. (2023). Land use drivers of riverine methane dynamics in a tropical river basin, India. *Water Research*, 228, 119380. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119380>
- Plant, G., Kort, E. A., Floerchinger, C., Gvakharia, A., Vimont, I., & Sweeney, C. (2019). Large Fugitive Methane Emissions From Urban Centers Along the U.S. East Coast. *Geophysical Research Letters*, 46(14), 8500-8507. <https://doi.org/10.1029/2019GL082635>
- Plant, G., Kort, E. A., Murray, L. T., Maasakkers, J. D., & Aben, I. (2022). Evaluating urban methane emissions from space using TROPOMI methane and carbon monoxide

- observations. *Remote Sensing of Environment*, 268, 112756. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2021.112756>
- Popa, D., Popa, R., Vidu, L., & Nicolae, C. (2016). Emission of Methane from Enteric Fermentation of Cattle and Buffaloes in Romania between 1989-2014. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, 10, 289-298. <https://doi.org/10.1016/j.aaspro.2016.09.066>
- Premke, K., Dharanivasan, G., Steger, K., Nitzsche, K. N., Jayavignesh, V., Nambi, I. M., & Seshadri, S. (2020). Anthropogenic Impact on Tropical Perennial River in South India : Snapshot of Carbon Dynamics and Bacterial Community Composition. *Water*, 12(5), 1354. <https://doi.org/10.3390/w12051354>
- PwC, P. M. C. S. (2023, mai). *Long Term Strategy of Romania*.
- Satterthwaite, D. (2008). Cities' contribution to global warming : Notes on the allocation of greenhouse gas emissions. *Environment and Urbanization*, 20(2), 539-549. <https://doi.org/10.1177/0956247808096127>
- Saunois, M., Bousquet, P., Poulter, B., Peregon, A., Ciais, P., Canadell, J. G., Dlugokencky, E. J., Etiope, G., Bastviken, D., Houweling, S., Janssens-Maenhout, G., Tubiello, F. N., Castaldi, S., Jackson, R. B., Alexe, M., Arora, V. K., Beerling, D. J., Bergamaschi, P., Blake, D. R., ... Zhu, Q. (2016). The global methane budget 2000–2012. *Earth System Science Data*, 8(2), 697-751. <https://doi.org/10.5194/essd-8-697-2016>
- Saunois, M., Martinez, A., Poulter, B., Zhang, Z., Raymond, P. A., Regnier, P., Canadell, J. G., Jackson, R. B., Patra, P. K., Bousquet, P., Ciais, P., Dlugokencky, E. J., Lan, X., Allen, G. H., Bastviken, D., Beerling, D. J., Belikov, D. A., Blake, D. R., Castaldi, S., ... Zhuang, Q. (2025). Global Methane Budget 2000–2020. *Earth System Science Data*, 17(5), 1873-1958. <https://doi.org/10.5194/essd-17-1873-2025>
- Saunois, M., Stavert, A. R., Poulter, B., Bousquet, P., Canadell, J. G., Jackson, R. B., Raymond, P. A., Dlugokencky, E. J., Houweling, S., Patra, P. K., Ciais, P., Arora, V. K., Bastviken, D., Bergamaschi, P., Blake, D. R., Brailsford, G., Bruhwiler, L., Carlson, K. M., Carrol, M., ... Zhuang, Q. (2020). The Global Methane Budget 2000–2017. *Earth System Science Data*, 12(3), 1561-1623. <https://doi.org/10.5194/essd-12-1561-2020>
- Tang, W., Xu, Y. J., Ni, M., & Li, S. (2023). Land use and hydrological factors control concentrations and diffusive fluxes of riverine dissolved carbon dioxide and methane in

- low-order streams. *Water Research*, 231, 119615. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.119615>
- UN DESA. (2019). *World Urbanization Prospects: The 2018 Revision*. UN. <https://doi.org/10.18356/b9e995fe-en>
- UNEP. (2021). *Emissions Gap Report 2011: The Heat Is On—A world of climate promises not yet delivered*. Nairobi.
- van Es, J., van Der Veen, C., Baciú, C., Hmoudah, M., Menoud, M., Henne, S., & Röckmann, T. (2025). Methane Sources in Cluj-Napoca, Romania: Insights From Isotopic Analysis. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 130(18), e2024JD043015. <https://doi.org/10.1029/2024JD043015>
- Venturi, S., Cabassi, J., Tassi, F., Maioli, G., Randazzo, A., Capecchiacci, F., & Vaselli, O. (2021). Near-surface atmospheric concentrations of greenhouse gases (CO₂ and CH₄) in Florence urban area: Inferring emitting sources through carbon isotopic analysis. *Urban Climate*, 39, 100968. <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2021.100968>
- Vogel, F., Ars, S., Wunch, D., Lavoie, J., Gillespie, L., Maazallahi, H., Röckmann, T., Neçki, J., Bartyzel, J., Jagoda, P., Lowry, D., France, J., Fernandez, J., Bakkaloglu, S., Fisher, R., Lanoiselle, M., Chen, H., Oudshoorn, M., Yver-Kwok, C., ... Calcan, A. (2024). Ground-Based Mobile Measurements to Track Urban Methane Emissions from Natural Gas in 12 Cities across Eight Countries. *Environmental Science & Technology*, acs.est.3c03160. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c03160>
- Wang, R., Zhang, H., Zhang, W., Zheng, X., Butterbach-Bahl, K., Li, S., & Han, S. (2020). An urban polluted river as a significant hotspot for water–atmosphere exchange of CH₄ and N₂O. *Environmental Pollution*, 264, 114770. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114770>
- West Systems. (2016). *High resolution Methane and Carbon Dioxide diffuse flux meter*. West group news. Portable Fluxmeter. https://www.westgroupnews.com/wp-content/uploads/2016/02/12_Portable_fluxmeter.pdf (access date: 03.02.2024)
- Wu, S., Hu, Z., Hu, T., Chen, J., Yu, K., Zou, J., & Liu, S. (2018). Annual methane and nitrous oxide emissions from rice paddies and inland fish aquaculture wetlands in southeast China. *Atmospheric Environment*, 175, 135-144. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.12.008>

- Xu, X., Zhong, X., Dong, J., Xie, D., & Lu, W. (2023). Measuring methane emissions during the installation of residential and commercial natural gas meters in China. *Science of The Total Environment*, 904, 166629. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166629>
- Zazzeri, G., Lowry, D., Fisher, R. E., France, J. L., Lanoisellé, M., Kelly, B. F. J., Necki, J. M., Iverach, C. P., Ginty, E., Zimnoch, M., Jasek, A., & Nisbet, E. G. (2016). Carbon isotopic signature of coal-derived methane emissions to the atmosphere:from coalification to alteration. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(21), 13669-13680. <https://doi.org/10.5194/acp-16-13669-2016>
- Zhao, X., Jin, X. K., Guo, W., Zhang, C., Shan, Y. L., Du, M. X., Tillotson, M. R., Yang, H., Liao, X. W., & Li, Y. P. (2019). China's Urban Methane Emissions From Municipal Wastewater Treatment Plant. *Earth's Future*, 7(4), 480-490. <https://doi.org/10.1029/2018EF001113>