

Warszawa, 05.05.2020 r.

Streszczenie w języku polskim rozprawy doktorskiej pt:

„Badania fizykochemiczne produktów utleniania

α -pinenu w aspekcie powstawania wtórnego aerozolu atmosferycznego”

Autor rozprawy: **Agata Dorota Kołodziejczyk**

Promotor: **dr hab. inż. Rafał Szmigielski, prof. ndzw. IchF PAN**

Streszczenie

Atmosfera ziemską jest mieszaniną chemiczną o skomplikowanym i zmiennym składzie, do której każdego roku emitowanych jest około 2000 Tg (1 Tg = 10^9 kg) związków organicznych oraz około 300 Tg cząstek pyłów zawieszonych (aerozoli). Związki organiczne przedostają się do atmosfery bezpośrednio ze źródeł naturalnych (np. wybuchy wulkanów) i/lub antropogenicznych (np. procesy spalania paliw kopalnych i biomasy). W skali globalnej obecność cząstek aerozolu wywiera wpływ na bilans energetyczny Ziemi i tym samym przyczynia się do zmian jej klimatu (wpływ globalny), a także w skali dnia codziennego – na zdrowie i życie człowieka.¹

Wtórny aerozol atmosferyczny (SOA) jest znaczącą frakcją pyłu zawieszonego (20-90%). Tworzy się w on w atmosferze na drodze skomplikowanych reakcji chemicznych, w których substratami są lotne związki organiczne (prekursory), w tym izopren, monotereny oraz seskwiterpeny. Od wielu lat badania głównych dróg transformacji tych prekursorów oraz składu chemicznego i właściwości fizykochemicznych powstającego SOA są prowadzone intensywnie w wielu laboratoriach na całym świecie. Jednak nawet pomimo tych starań szacuje się, że jedynie niewielka część (ok. <5%) składników aerozolu została wiarygodnie zidentyfikowana.²

Aktualny stan wiedzy nie dostarcza pełnych danych na temat charakterystyki produktów utleniania węglowodorów terpenowych, w tym – α -pinenu. Dlatego, w celu poszerzenia wiedzy w tym temacie zdecydowałam się na cykl badań ukierunkowanych na wyznaczenie parametrów fizykochemicznych dla głównych składników α -pinenowego aerozolu, w tym: kwasów *cis*-pinowego, *cis*-pinonowego, *cis*-norpinowego oraz *cis*-norpinonowego, terebowego, które są produktami wczesnego stadium utleniania α -pinenu, oraz octanu kwasu diaterpenyloвого (DTAA) i kwasu 3-metylo-1,2,3-butano-tikarboksyłowy (MBTCA), które są produktami dalszych stadiów utleniania. Związki te budzą szerokie zainteresowanie specjalistów chemii atmosfery, gdyż stanowią cenne markery źródeł aerozolu oraz wskaźniki procesów jego wzrostu i transformacji (tj. starzenia się).

Celem niniejszej rozprawy było szczegółowe poznanie właściwości fizykochemicznych oraz reaktywności wybranych składników α -pinenowego SOA z wykorzystaniem zróżnicowanych narzędzi badawczych, w tym komór aerozolowych, spektrometrii mas oraz obliczeń kwantowo-chemicznych

Badania w ramach tej rozprawy obejmowały (i) ulepszoną syntezę wybranych związków modelowych, (ii) zbadanie wpływu wilgotności względnej na tworzenie się α -pinenowego SOA w procesach utleniania α -

pinenu za pomocą rodników OH (procesy fotoutleniania) oraz ozonu (procesy ozonolizy) w komorze LEAK (iii) zbadanie zachowania się cząstek ultradrobego aerozolu, pochodzącego z kwasów MBTCA, terebowego oraz *cis*-norpinowego w procesach fotoutleniania w komorze aerozolowej FORTH. (iv) wyznaczenie parametrów rozpuszczalności w wodzie oraz stałych kwasowości badanych kwasów terpenowych (v) określenie ścieżek oraz energii rozpadu naładowanych cząsteczek kwasu *cis*-norpinonowego, a także – reaktywności fragmentów tego kwasu z prostymi reagentami o znaczeniu atmosferycznym (CO₂, CS₂, CH₃SSCH₃, CH₃SCN, CH₂Cl₂, CHCl₃, CHBr₃) z użyciem technik spektrometrii mas oraz metod obliczeniowych.

Wykorzystane w ramach pracy doktorskiej metody syntetyczne pozwoliły na efektywne pod względem wydajności i oczyszczania otrzymanie modelowych kwasów terpenowych. Struktury oraz czystość tych związków zostały potwierdzone za pomocą danych spektralnych i spektrometrycznych (NMR, IR i MS).

Wyniki badań w komorze aerozolowej LEAK pokazały, że wilgotność względna nie wpływa na wydajność tworzenia się SOA w reakcji α -pinenu z rodnikami OH, podczas gdy z ozonem – wydajność ta wyraźnie rośnie wraz ze wzrostem wilgotności. Dodatkowo, podczas eksperymentów komorowych opisałam szereg produktów powstających w fazie gazowej za pomocą techniki PTR-ToF-MS. Następnie, przeprowadziłam analizę ilościową składu fazy aerozolowej zebranej po każdym z eksperymentów. Analiza ta potwierdziła, że wszystkie wybrane do badań związki są produktami utleniania α -pinenu. Spośród wszystkich analizowanych związków kwasy *cis*-pinonowy oraz *cis*-norpinonowy dominowały – jako produkty reakcji α -pinenu z rodnikami OH i/lub ozonem. Dodatkowo, otrzymane wyniki potwierdziły, że udziały kwasów terpenyloвого, *cis*-pinowego, MBTCA oraz kwasu *cis*-norpinowego w masie SOA rosły wraz ze wzrostem wilgotności względnej procesu utleniania α -pinenu za pomocą rodników OH.

W kolejnej części badań wyznaczyłam kilka istotnych parametrów fizykochemicznych ultradrobego aerozolu pochodzącego z kwasów MBTCA, terebowego oraz *cis*-norpinowego, w tym: lotność, gęstość, entalpię parowania oraz stężenie nasycenia. Wyniki pokazały, że stężenie nasycenia w temperaturze 298 K wynoszą odpowiednio $(1.76 \pm 1.3) \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{m}^3$ (MBTCA), $35 \pm 1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (kwas terebowy) oraz $40 \pm 10.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (kwas *cis*-norpinowy). Niska wartość dla kwasu MBTCA pasuje ten związek grupie związków o wyjątkowo obniżonej lotności. W odróżnieniu, wartości uzyskane dla pozostałych kwasów pozwalają przypisać je do grupy związków semilotnych, co sprawia, że w odróżnieniu od MBTCA kwasy te w warunkach atmosferycznych mogą występować zarówno w fazie cząsteczkowej, jak też – gazowej. Dodatkowo, w wykonanych badaniach po raz pierwszy zmierzyłam referencyjne widma masowe AMS dla tych kwasów, oraz dodatkowo – dla octanu kwasu diaterpenylowego. Analiza sygnałów masowych pokazała, że m/z 141 odpowiadający głównie składowi C₇O₃H₉⁺ może być wykorzystany jako jon diagnostyczny kwasu MBTCA w pomiarach AMS aerozolu. Interesujące wyniki otrzymałam w badaniach reakcji MBTCA z rodnikami OH. W tych warunkach związek ten ulegał głównie reakcjom fragmentacji, podczas gdy do tej pory był on uważany za termodynamicznie stabilny marker α -pinenowego aerozolu. Odmienne wyniki otrzymałam dla reakcji fotoutleniania cząstek aerozolu kwasu terebowego: masa aerozolu [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] gwałtownie malała po rozpoczęciu reakcji przy niezmienniej wartości stosunków O:C i H:C w trakcie trwania

eksperymentu, co sugeruje, że kwas ten jest związkiem lotnym, a zatem ma tendencję do szybkiej ucieczki z fazy aerozolowej do fazy gazowej.

Ważnym punktem pracy było także określenie parametrów rozpuszczalności badanych związków w wodzie. Dodatkowo, w trakcie tej części zbadalam szereg parametrów fizycznych, takich jak: stała kwasowości, temperatury zeszklenia, temperatury topnienia oraz ciepło i entalpie topnienia. Badania fizykochemiczne na temat rozpuszczalności składników α -pinenowego SOA pokazały, że rozpuszczalność badanych związków w wodzie zmienia się w szeregu: **kwas *cis*-pinowy > kwas *cis*-norpinowy \geq DTAA \geq MBTCA > kwas *cis*-pinonowy > kwas *cis*-norpinonowy > kwas terebowy**. Analiza wyników pokazała także brak korelacji między rozpuszczalnością badanych związków a ich rosnącą wartością stosunku O:C. Dla kwasów *cis*-norpinonowego oraz *cis*-pinonowego wyznaczyłam parametry rozpuszczalności w wodzie w zależności od pH roztworu. Wyniki pokazały, że rozpuszczalność badanych związków wzrasta wraz ze wzrostem pH roztworu. Zmierzona stała kwasowości badanych związków mieściła się w granicach od 3.7 dla kwasu terebowego do 6.63 dla kwasu MBTCA.

W ostatniej części pracy opisałam wyniki badań rozpadów (fragmentacji) cząsteczki kwasu norpinonowego oraz jego potencjalnych reakcji z prostymi reagentami o znaczeniu atmosferycznym. W ramach tego projektu opisałam możliwe procesy fragmentacji tego kwasu i określiłam energię tych rozpadów wykorzystując techniki tandemowej spektrometrii mas oraz obliczenia kwantowo-chemiczne. Zbadałam także reaktywność otrzymanych fragmentów poprzez przeprowadzenie symulacyjnych reakcji w środowisku specjalnie zmodyfikowanego spektrometru mas typu Q-ToF. W eksperymentach tych wybrane lotne reagenty wprowadzałam bezpośrednio do celi kolizyjnej spektrometru. Wykazałam, że produkty rozpadu kwasu norpinonowego są reaktywne i ulegają wtórnym reakcjom z wybranymi reagentami, co prowadziło szeregu nowych produktów. Wyniki ten pokazały, że związki chemiczne obecne w cząstkach aerozolu mogą ulegać fragmentacji, prowadzącej do tworzenia niskocząsteczkowych produktów wtórnych, a produkty te mogą dalej reagować z innymi zanieczyszczeniami powietrza. Te ostatnie procesy mogą być jedną z dróg funkcjonalizacji składu aerozolu. Podsumowując, w swojej pracy wyznaczyłam szereg interesujących parametrów fizykochemicznych siedmiu głównych produktów utleniania α -pinenu oraz zbadalam ich potencjalną reaktywność w dolnych warstwach atmosfery. W badaniach wykonanych w tej pracy korzystałam z różnych narzędzi badawczych, w tym komór aerozolowych, spektrometrii mas, obliczeń kwantowo-chemicznych oraz syntezy organicznej.

Szczegółowy opis parametrów fizykochemicznych zbadanych związków oraz ich możliwych ścieżek transformacji jest kluczem do fundamentalnego zrozumienia procesów tworzenia wtórnego organicznego aerozolu atmosferycznego oraz jego oddziaływania na zdrowie i jakość życia człowieka. Zebrane wyniki pozwalają też na poszerzenie bazy parametrów wejściowych znanych modeli atmosferycznych – np. CMAQ lub CAPRAM.

1. Hallquist, M., *et al.*, The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmos. Chem. Phys.* **2009**, 9 (14), 5155-5236.
2. Seinfeld, J. H. *et al.*, *Atmos. Chem. Phys.*, - *From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons: **2006**.