

Autor: mgr Klara Nestorowicz

Promotor: prof. Rafał Szmigielski

Promotor pomocniczy: dr inż. Krzysztof J. Rudziński

## *Analysis of Secondary Organic Aerosol from Isoprene and Butadiene with Hyphenated Mass Spectrometry*

### **Streszczenie**

Aerozol atmosferyczny (AA) powstaje w najniższej warstwie atmosfery – troposferze – w wyniku bezpośredniej emisji lub przemian wielu różnych lotnych związków organicznych (LZO) emitowanych ze źródeł biogenicznych i antropogenicznych. Reakcje chemiczne lotnych związków organicznych z reagentami utleniającymi obecnymi w atmosferze, takimi jak rodniki hydroksylowe ( $\bullet\text{OH}$ ), ozon ( $\text{O}_3$ ) i rodniki azotanowe ( $\text{NO}_3\bullet$ ), są inicjowane przez promieniowanie słoneczne i odgrywają znaczącą rolę w chemii atmosfery. Stąd też troposferę można postrzegać jako reaktor chemiczny, w którym tysiące reakcji zachodzących w fazach gazowej, heterogenicznej i wodnej wytwarzają niezwykle złożoną mieszaninę produktów. Drobne cząsteczki aerozolu (frakcja  $\text{PM}_{2.5}$ ) pochodzenia pierwotnego i wtórnego wpływają na pogodę i klimat bezpośrednio poprzez rozpraszanie docierającego promieniowania słonecznego, jak i pośrednio, działając jako zarodki kondensacji chmur (CCN) i zarodki lodu (IN). Wpływają one także znacząco na zdrowie człowieka, powodując choroby układu oddechowego i sercowo-naczyniowego oraz choroby zakaźne i alergiczne, ponieważ skutecznie docierają w głąb układu oddechowego. Wtórny aerozol organiczny (SOA) stanowi znaczną część frakcji  $\text{PM}_{2.5}$ , jednak dotychczas tylko 10–15% związków organicznych zawartych w SOA zostało wiarygodnie zidentyfikowanych (Prather i in., 2008; Noziere i in., 2015; Glasius i Goldstein, 2016).

W mojej pracy doktorskiej skupiłam się na identyfikacji nierozpoznanych składników wtórnego aerozolu organicznego (SOA) frakcji  $\text{PM}_{2.5}$ . Zbadałam skład chemiczny wtórnego aerozolu organicznego wytworzonego z dwóch różnych prekursorów – izoprenu (2-metylobuta-1,3-dien, ISO) i buta-1,3-dienu (13BD) – przy użyciu techniki wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas (UPLC-MS). Prowadzone przeze mnie badania mogę podzielić na pięć etapów: (1) badanie składu chemicznego aerozolu wytwarzanego w eksperymentach w komorze aerozolowej z dwóch prekursorów – izoprenu i

1,3-butadienu; (2) określenie wpływu wilgotności względnej i kwasowości na powstawanie wykrytych składników izoprenowego i butadienowego SOA; (3) porównanie wyników otrzymanych w eksperymentach w komorze aerozolowej z próbkami aerozolu atmosferycznego pobranymi w Polsce na terenach wiejskich (Diabla Góra, Zielonka) oraz zanieczyszczonych (Godów, Kaskada); (4) propozycja struktur chemicznych wykrytych nowych składników wtórnego aerozolu organicznego w oparciu o fragmentacyjne widma masowe i wysokorozdzielcze pomiary MS (gdy wzorce były niedostępne), oraz potwierdzenie struktur innych związków (hydroksykwasów) za pomocą dostępnych na rynku lub zsyntetyzowanych wzorców; (5) oznaczenie ilościowe składników izoprenowego i butadienowego SOA w próbkach aerozolu atmosferycznego, w odniesieniu do eksperymentów w komorze aerozolowej, z próbą określenia wpływu wilgotności względnej i kwasowości na powstawanie wtórnego aerozolu organicznego w atmosferze. Dwa badane związki – ISO i 13BD – są homologami, jednak trafiają do atmosfery z całkowicie różnych źródeł. Izopren jest najobficiej występującym i najszerzej badanym biogenicznym LZO, podczas gdy 1,3-butadien jest LZO pochodzenia antropogenicznego. Powstawanie wtórnego aerozolu organicznego z obydwu prekursorów zbadano we współpracy z amerykańską Agencją Ochrony Środowiska (U.S. EPA) w serii eksperymentów przeprowadzonych w komorze aerozolowej. Zbadano wpływ wilgotności względnej i kwasowości aerozolu na powstawanie składników ISO i 13BD. W przeciwieństwie do innych badań, stężenia większości wykrytych związków oraz całkowita wydajność tworzenia wtórnego węgla organicznego (SOC) malały wraz ze wzrostem wilgotności względnej – bardziej istotnie w doświadczeniach przeprowadzonych w warunkach kwaśnych, z dodatkiem kwasu siarkowego ( $H_2SO_4$ ). Co więcej, wzrost zawartości wody w układzie aerozolowym nie sprzyjał tworzeniu organosiarczanów (OS), nitrooksy- (NOS) i nitrozooksy-organosiarczanów (NSOS). W warunkach kwaśnych i przy niskich poziomach wilgotności względnej, powstawanie produktów izoprenowych i butadienowych zawierających ugrupowania siarczanowe było wydajniejsze w porównaniu z warunkami bezkwasowymi przy tym samym poziomie wilgotności względnej.

Zaobserwowane produkty utleniania izoprenu i butadienu scharakteryzowano dokładnie przy użyciu wysokorozdzielczej techniki UPLC–MS wyposażonej w źródło typu elektrosprej (ESI), a następnie dokonano dokładnej interpretacji uzyskanych danych analitycznych, w tym fragmentacyjnych widm masowych z dokładnymi pomiarami masy. Wszystkie analizy spektrometryczne przeprowadzone zostały w trybie jonów ujemnych ze względu na dobrą wydajność jonizacji i tworzenia jonów deprotonowanych ( $[M-H]^-$ )

badanych związków. Na podstawie przeprowadzonych analiz zaproponowano i wyjaśniono struktury molekularne nowo zidentyfikowanych związków. Odkryto kilka nowych składników wtórnego aerozolu organicznego, w tym m.in.: organosiarczan kwasu 3-metylotreonowego (MW 230), nitrooksy-organosiarczan kwasu 2-metylotreonowego (MW 275) i organosiarczan kwasu 2-metylowinowego (MW 244) w izoprenowym SOA; oraz organosiarczan kwasu glicerynowego (MW 186), organosiarczan kwasu jabłkowego (MW 214), organosiarczan kwasu treonowego (MW 216) i nitrooksy-organosiarczan 1,2,3,4-butanotetrolu (MW 247) w butadienowym SOA. Wykryte związki zidentyfikowano także w aerozolu atmosferycznym w ilościach od śladowych do znacznych. Struktury chemiczne zaproponowane dla wysoko utlenionych kwasów utworzonych z ISO i 13BD oparto na zarejestrowanych fragmentacyjnych widmach masowych oraz potwierdzono w odniesieniu do zsyntetyzowanych lub kupionych związków wzorcowych. W ramach badań przeprowadzono syntezy nowych izoprenowych hydroksykwasów – kwasu 2-metylowinowego (2-MTA) oraz kwasów 2- i 3-metylotreonowych (2-, 3-MTrA) – które zaproponowano jako wysoce utlenione związki (HOMs) o charakterze wskaźników starzenia się aerozolu izoprenowego. Związki te zidentyfikowano w próbkach aerozolu w ilościach od 0.8 do 2.8 ng m<sup>-3</sup>.

Aby udowodnić związek pomiędzy eksperymentami w komorze aerozolowej a procesami atmosferycznymi, przeprowadzono analizy UPLC-MS próbek drobnej frakcji aerozolu atmosferycznego (PM<sub>2.5</sub>) pobranej w czterech różnych miejscach w Polsce. Wysokie stężenia i różnorodność składników izoprenowego SOA wykryte w Zielonce (Bory Tucholskie) i w Diablej Górze (Puszcza Borecka), miały związek z dużym udziałem roślinności leśnej w lokalnych emisjach. Łączna ilość wykrytych organosiarczanów i nitrooksy-organosiarczanów powstałych z izoprenu wyniosła odpowiednio 474.9 ± 149.3 ng m<sup>-3</sup> i 324.0 ± 76.0 ng m<sup>-3</sup>, co stanowiło ok. 7.9% i 7.1% całkowitej masy węgla organicznego (OC). Najliczniej występującymi związkami były nitrooksy-organosiarczan 2-metylotetrolu (MW 261) i organosiarczan 2-metylotetrolu (MW 216), które znacząco wpływały na skład chemiczny ISO SOA. Ponadto próbki zebranego aerozolu na terenie Zielonki były najbogatsze w składniki 13BD SOA, choć nie był on tak zróżnicowany chemicznie jak wtórny aerozol organiczny powstały z izoprenu. Łączna zawartość wykrytych związków z ugrupowaniami siarczanowymi wyniosła 14.0 ± 5.3 ng m<sup>-3</sup>, co stanowiło 0.24% masy OC. Największy udział miał organosiarczan kwasu jabłkowego (MW 214), który oznaczono na poziomie 13.3 ± 5.0 ng m<sup>-3</sup>. Kwas jabłkowy, znany wtórny związek organiczny będący składnikiem aerozolu butadienowego, również został wykryty w Zielonce w znaczącej ilości 93.7 ± 31.7 ng m<sup>-3</sup>. Źródłem obu wspomnianych związków w atmosferze może być

bezpośrednia emisja 1,3-butadienu, ale również spalanie biomasy w pobliskich gospodarstwach domowych. Organosiarczan 1,2,3,4-butanetrolu (MW 202) nie został wykryty w zbadanych próbkach aerozolu atmosferycznego, podczas gdy jego analog – organosiarczan 2-metylotetrolu (MW 216) jest kluczowym składnikiem izoprenowego wtórnego aerozolu organicznego.

W niniejszej pracy doktorskiej przedstawione zostały wyniki kompleksowych badań składu chemicznego wtórnego aerozolu organicznego powstałego z izoprenu i 1,3-butadienu, który tworzy się w troposferze, dolnej części atmosfery ziemskiej. Wykorzystano w tym celu zaawansowane narzędzia badawcze, w tym komory aerozolowe oraz techniki sprzężonej spektrometrii mas. Zbadano wpływ wilgotności względnej i kwasowości na powstawanie poszczególnych składników 13BD i ISO SOA. Określenie składu ISO i 13BD SOA w warunkach laboratoryjnych umożliwiło jednoznaczną identyfikację złożonego składu próbek aerozolu. Niemniej jednak, ze względu na mnogość zmiennych, które ostatecznie wpływają na skład chemiczny SOA w atmosferze, trudno jest jednoznacznie skorelować dane meteorologiczne, trajektorie wsteczne mas powietrza i inne parametry fizykochemiczne z określonymi związkami ISO i 13BD SOA oraz wydajnością ich tworzenia. Określenie takich zależności wymagałyby pełnego modelowania chemii atmosfery, co wykraczało poza zakres tej pracy. Przedstawione wyniki mogą natomiast wypełnić luki w zrozumieniu przemian chemicznych izoprenu i butadienu w atmosferze oraz powstawania wtórnego aerozolu organicznego z tych prekursorów. Co więcej, zidentyfikowano nowe składniki pochodzące z 13BD i ISO, a ich stężenia ustalono zarówno w eksperymentach w komorze aerozolowej, jak i w drobnym aerozolu atmosferycznym. Dane uzyskane w tej pracy mogą posłużyć do lepszego opisu zmiennego w czasie składu chemicznego wtórnego aerozolu organicznego, przez co poprawią wydajność modeli jakości powietrza.