

Data opracowania: 01.06.2023 r.

Autor rozprawy doktorskiej: Paulina Wach

Promotor rozprawy doktorskiej: Prof. dr hab. Rafał Szmigielski

Temat rozprawy doktorskiej: „Chemiczna Charakteryzacja Wtórnego Aerozolu Organicznego z Izoprenu w Atmosferze z Wykorzystaniem Metod LC-MS/MS”

Streszczenie w języku polskim

Pył zawieszony (*ang.* particulate matter, PM) jest jednym z kluczowych zanieczyszczeń powietrza. Pył w postaci cząstek stałej lub ciekłej materii zawieszony w powietrzu tworzy aerozol atmosferyczny, który z chemicznego punktu widzenia stanowi złożoną matrycę środowiskową, składającą się z substancji o różnych składach elementarnych, masach cząsteczkowych, strukturach i właściwościach fizykochemicznych. Na różnorodny i złożony skład chemiczny aerozolu atmosferycznego ma wpływ wiele czynników, w tym: zmienne źródła prekursorów, różnorodność typów i stężeń utleniaczy atmosferycznych, czy aktualnie warunki atmosferyczne. Dla tej samej frakcji aerozolu, mierzoną poprzez maksymalną ilość znajdujących się w niej cząstek PM o zdefiniowanym rozmiarze aerodynamicznym i takiego samego stężenia w zależności od miejsca poboru próbki i panujących w nim warunków, skład chemiczny tej frakcji będzie różny. Cząsteczki aerozolu wywierają silny wpływ na organizmy żywe, jakość powietrza oraz klimat planety i różny w zależności od ich składu chemicznego. Obecnie temat smogu i zanieczyszczenia powietrza staje coraz pilniejszym przedmiotem badań, szczególnie w Polsce, między innymi ze względu na ciągle słabo rozpoznany skład chemiczny aerozolu atmosferycznego, w tym jego frakcji respirabilnych, jak również ze względu na lawinowo rosnącą liczbę pacjentów z chorobami oddechowo-krażeniowymi i neurologicznymi oraz niepokojąco brzmiącymi danymi epidemiologicznymi, które wiążą przedwczesne zgony pacjentów z postępującym zanieczyszczeniem powietrza na obszarach miejskich i podmiejskich. Na jakość powietrza wpływ mają zarówno procesy pierwotne, w których pyły atmosferyczne są emitowane bezpośrednio do atmosfery, np. wybuchy wulkanów, jak i procesy wtórne, gdzie składniki aerozolu tworzą się w atmosferze w wyniku złożonych reakcji chemicznych. Dane z bezpośrednich pomiarów terenowych w różnych obszarach świata pokazują, że wkład źródeł wtórnych aerozolu jest zdecydowanie dominujący. W procesach wtórnych biorą udział również prekursorzy gazowe, w tym emitowane do atmosfery w wyniku działalności człowieka tlenki siarki(VI) i azotu(II). W wielu rejonach świata, w tym Azji i

Ameryki południowej, nie są przestrzegane regulacje dotyczące norm czystości powietrza, w szczególności wytyczne dopuszczalnych poziomów stężeń pyłu zawieszonego (frakcje PM_{10} i $PM_{2.5}$).

Pomimo dużej ilości badań na temat przyczyn zanieczyszczenia atmosfery, a także jego skutków, ze względu na złożoność zachodzących w atmosferze procesów nadal wiele zagadnień pozostaje nierozwiązanych. Niniejsza praca doktorska obejmuje cykl spójnych badań mających na celu oznaczenia na poziomie molekularnym składu wtórnego aerozolu organicznego, powstającego z wyniku utleniania izoprenu w systemach multi fazowych oraz zaproponowanie mechanizmów prowadzących do jego tworzenia w atmosferze. Dzięki pozyskanej wiedzy możliwe będzie w przyszłości poznanie jego oddziaływania na środowisko i ludzkie zdrowie, zaś znajomość mechanizmów – pozwoli w rozszerzyć dostępne modele atmosferyczne w celu lepszego przewidywania epizodów smogowych, w tym również płynących z nich zagrożeń. Główny nacisk w pracy położono na połączone zastosowanie narzędzi chromatografii cieczowej, spektrometrii mas oraz syntezy organicznej w celu dokładnego opisu przebiegu reakcji chemicznych zachodzących w fazie wodnej między rodnikami siarczanowymi (SO_4^-) a izoprenem (C_5H_8), jak również utlenowanymi pochodnymi izoprenu, tj. ketonem metyloowo-winylowym i metakroleiną (α,β -nienasycone związki karbonylowe; C_4H_6O), prowadzącymi do nowych składników atmosferycznych cząstek stałych – siarczanów organicznych, tj. monoalkilowych estrów kwasu siarkowego(VI), zwanych dalej w pracy organosiarcami.

Badania prowadziłam w ramach równoległych projektów naukowych. Pierwszym z nich była seria eksperymentów laboratoryjnych, które jednoznacznie dowiodły, że pomimo słabej rozpuszczalności izoprenu w wodach atmosferycznych, inicjowane rodnikami siarczanowymi reakcje izoprenu i jego utlenowanych pochodny, stają się ważnym źródłem wtórnego aerozolu. Wyniki uzyskane z przeprowadzonych eksperymentów potwierdziły tworzenie wielu organosiarcanów istotnych z punktu widzenia chemii atmosfery. Następnie przeprowadziłam serię analiz LC-MS próbek naturalnego aerozolu atmosferycznego, zebranych podczas kampanii terenowych, w których potwierdziłam obecność organosiarcanów otrzymanych w pracach laboratoryjnych. Porównanie danych chromatograficznych i widm masowych, w tym widm fragmentacyjnych MS/MS istotnych składników aerozolu, uzyskanych zarówno dla aerozolu naturalnego, jak i wytwarzanego laboratoryjnie, pozwoliło na dokładne przypisanie struktur szeregu istotnych pod względem

atmosferycznym organosiarczanów, w tym rozpoznaniu ich złożonego profilu stereoizomerycznego.