

RECENZJA

pracy doktorskiej magistra Bartłomieja Witkowskiego pt. „Investigation of the secondary aerosol (SOA) nucleation from α -pinene ozonolysis” wykonanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem dr. hab. Tomasza Gierczaka

Prace badawcze, mające na celu lepsze zrozumienie zjawisk wpływających na zanieczyszczenie atmosfery, mają bardzo duże znaczenie zarówno naukowe, jak i praktyczne. Bardzo dobrze wpisują się też w obszerny zakres zagadnień związanych z ochroną środowiska, zrównoważonym rozwojem i poprawą jakości życia. Badania powstawania aerozoli i ich składu, prowadzone w zespole dr. hab. Tomasz Gierczaka na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, niewątpliwie należą do tego obszaru. Praca doktorska mgr. Bartłomieja Witkowskiego jest logiczną kontynuacją tych badań. Wybór zarówno jej tematu, jak i dróg prowadzących do końcowych rezultatów uważam za w pełni uzasadniony.

Cele swojej pracy Doktorant przedstawił w dwustronicowym rozdziale zatytułowanym „*Aim of this work*”. Wbrew ogólnie przyjętym zasadom, jest on zamieszczony dopiero na 86. stronie rozprawy, czyli po części literaturowej. Głównym celem pracy było zbadanie składu wtórnego aerozolu organicznego (SOA), powstającego w wyniku ozonolizy α -pinenu we wczesnym etapie jego powstawania. Doktorant zamierzał skoncentrować się na analizie słabo do tej pory scharakteryzowanych związków o wysokiej masie cząsteczkowej (HMW), a w szczególności na potwierdzeniu obecności i ustaleniu bądź potwierdzeniu struktury α -acyloksyhydroperoksyaldehidów. W tym celu mgr Witkowski zamierzał najpierw przeprowadzić syntezę odpowiednich związków wzorcowych, opracować metody ich analizy z wykorzystaniem zaawansowanych technik spektrometrii mas, a następnie przeprowadzić modelowe badania powstawania aerozolu inicjowanego produktami utleniania α -pinenu ozonem, w specjalnie w tym celu skonstruowanym reaktorze przepływowym. Dla ułatwienia interpretacji wyników badań reakcji α -pinenu, Doktorant zamierzał także wykonać analogiczne badania dla cykloheksenu, jako prostszego strukturalnie związku modelowego. Finalnym celem miało być potwierdzenie lub wykluczenie udziału α -acyloksyhydroperoksyaldehidów w procesach nukleacji aerozoli i wskazanie – jeśli założenie o uczestnictwie tych związków nie potwierdziłoby się – alternatywnych mechanizmów nukleacji. Lektura rozprawy wykazuje jednoznacznie, że założone cele mgr Witkowski osiągnął.

Wyniki swoich badań Doktorant opisał w bardzo obszernej, bo liczącej 234 strony rozprawie, napisanej w języku angielskim. Składa się ona z typowych części, ale uszeregowanych w nietypowej dla prac doktorskich kolejności, charakterystycznej raczej dla publikacji naukowych. Rozpoczyna ją obszerny, blisko 80-stronicowy wstęp literaturowy. Jego pierwsza część jest poświęcona opisowi aerozoli atmosferycznych w kontekście historii

chromatografii cieczowej, sprzężoną z tandemową spektrometrią mas. Po „rozgrzewce”, którą stanowiła analiza powstających kwasów karboksylowych, mgr Witkowski zajął się opracowaniem skutecznej metody wykrywania α -acyloksyhydroperoksyaldehydów. Swój cel Doktorant osiągnął, a uzyskane wyniki uważam za najbardziej wartościowy element recenzowanej rozprawy. Zostały one już opublikowane w artykule w *Journal of Mass Spectrometry*. Na szczególne podkreślenie zasługuje systematyczne podejście do problemu ustalania budowy α -acyloksyhydroperoksyaldehydów, w którym zostały wykorzystane takie metody jak badanie wielostopniowej fragmentacji, dokładne pomiary masy jonów oraz badania związków znaczonych izotopowo. Świadczy to bardzo dobrym przygotowaniem Doktoranta w dziedzinie technik analitycznych, a zwłaszcza spektrometrii mas.

Dysponując opracowanymi metodami analitycznymi mgr Witkowski zajął się opracowaniem warunków prowadzenia reakcji cykloheksenu i α -pinenu z ozonem w fazie gazowej, w skonstruowanym w ramach pracy reaktorze przepływowym. Pragnę podkreślić, wykazaną w tej części rozprawy, biegłość doktoranta w przeprowadzaniu obliczeń o charakterze inżynierskim i staranną analizę wpływu różnych czynników na możliwy przebieg badanych reakcji.

W ostatniej części opisu wyników własnych mgr Witkowski przedstawił wyniki analizy składu aerozoli, tworzących się w wyniku reakcji cykloheksenu i α -pinenu z ozonem w reaktorze przepływowym. Wykonana na początku analiza zawartości kwasów karboksylowych dała wyniki zgodne z danymi literaturowymi, co potwierdziło poprawność opracowanej metody prowadzenia reakcji w reaktorze przepływowym. W kolejnym etapie Doktorant stwierdził, że w warunkach otrzymywania aerozolu, w wyniku reakcji cykloheksenu z ozonem w reaktorze przepływowym, nie tworzą się znaczące ilości α -acyloksyhydroperoksyaldehydów. Analogiczny był wynik doświadczeń z użyciem α -pinenu. Pozwoliło to wykluczyć α -acyloksyhydroperoksyaldehidy jako istotne załączniki nukleacji aerozoli, wskazując równocześnie na inne związki wysokocząteczkowe, tworzące się w wyniku ozonolizy α -pinenu, jako substancje spełniające tę rolę. Autor rozprawy stwierdził, że nukleacja nie zachodzi najprawdopodobniej w fazie gazowej, uczestniczą w niej oligomery kwasowe, a istotnym elementem jej mechanizmu jest absorpcja związków karbonylowych. Te wyniki wskazują na konieczność modyfikacji przyjętych obecnie mechanizmów nukleacji aerozoli inicjowanej produktami ozonolizy α -pinenu. Również ta część rozprawy świadczy o bardzo wysokich kwalifikacjach mgr. Witkowskiego, w tym przypadku w zakresie chemii analitycznej i organicznej.

Pracę zamykają: kilkustronicowe, bardzo dobrze opracowane podsumowanie uzyskanych wyników i wynikających z nich wniosków, spis skrótów stosowanych w rozprawie oraz spis cytowanych publikacji liczący 220 pozycji.

Rozprawę doktorską mgr. Witkowskiego trudno jest ocenić jednoznacznie. Z jednej strony na uznanie zasługuje głęboka wiedza Autora w dziedzinie chemii organicznej, chemii atmosfery, chemii analitycznej i spektrometrii mas, a także umiejętność konstruowania złożonej aparatury naukowej i wykorzystania jej we własnych badaniach. Docenić należy

Podsumowując niniejszą recenzję pragnę podkreślić, że praca doktorska Pana mgr. Bartłomieja Witkowskiego dotyczy jak najbardziej aktualnych problemów naukowych z dziedziny chemii atmosfery i spektrometrii mas. Założony cel pracy Autor osiągnął. Uzyskane wyniki przedstawił co prawda tylko w jednej – jak do tej pory – publikacji naukowej, ale nie wątpię, że liczba ta szybko się powiększy, ponieważ wyniki te na to zasługują. Były one prezentowane także w formie 3 komunikatów ustnych i 3 posterów na konferencjach naukowych. Moją bardzo wysoką opinię o kwalifikacjach naukowych mgr. Witkowskiego psują nieco złe wrażenia z lektury rozprawy, która wymagała naprawdę znacznego wysiłku. Mniej istotna jest pewna liczba wspomnianych już błędów i nieścisłości – w tak obszernej i multidyscyplinarnej pracy trudno się ich ustrzec. Nie mam jednak żadnych wątpliwości, że recenzowana rozprawa spełnia z naddatkiem wymagania określone stosowną ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym, w związku z czym wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie jej Autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized, cursive script that appears to be the initials 'B.W.' followed by a long, sweeping horizontal line extending to the right.

**Review of Ph.D. thesis: “Investigation of the secondary organic aerosol (SOA)
nucleation from α -pinene ozonolysis” by Bartłomiej Witkowski**

1. General comments

Aerosol formation in the atmosphere is a topic of tremendous importance due to its impact on global climate. However comprehensive and detailed chemical mechanisms leading to their formation from gas-to-particle processes in the case of secondary organic aerosols (SOA) are still lacking despite numerous efforts to better understand the influence of experimental conditions (reactant concentrations, relative humidity, presence of seed particles) on the observed SOA formation. However, most experiments so far have been carried out in smog chamber experiments where reaction times are in the range of a few minutes to several hours or even days. Therefore this study performed in an aerosol flow tube is an important contribution to a better understanding of these first reaction steps where semi-volatile products formed through gas-phase processes can nucleate or condense to form new particles.

The thesis is classically built on 5 chapters: (i) an introduction (77 pages) detailing the atmospheric context; (ii) the objectives of the work (2 pages); (iii) the description of experimental methods (15 pages); (iv) results including analytical development, description of the flow reactor developed and analyses of samples from cyclohexene and α -pinene ozonolyses performed in the flow tube (116 pages); (v) a final summary (3 pages). Overall the manuscript is 234 pages long and the language – English – is quite good to make it a clear report of the work done. A few aspects of the manuscript leave some scope for improvement. A ‘List of Illustrations’ (Tables, Figures) would have been convenient for the reader at some times, as well as rate coefficients for chemical reactions (when available) to support some comments (e.g. page 31 on the “rapid” oxidation of NO to NO₂), or some literature values reminded to the reader when discussing the results (e.g. page 170 yields of carboxylic acids previously measured in other studies; page 203 timescale of SOA formation in the Lee and Kamens study).

The first chapter details the atmospheric context of the study, sometimes at the expense of conciseness and readability like in §1.3.2 for instance which could have focused on tropospheric ozone only, or rather present other tropospheric oxidants like the OH radicals, especially since the ozonolysis experiments have been performed without any OH scavenger.

Sections 1.3 and 1.4, focusing on alkene ozonolysis for the former, and more specifically on SOA formation due to α -pinene ozonolysis for the latter, are of particular interest and highlight carefully through an extensive and thorough bibliographic analysis the complexity of the topic and the various hypotheses concerning the chemical species involved in SOA formation.

Chapter 2 is a transition chapter, which – based on the lack of experimental evidence outlined previously –, emphasizes the need for better chemical characterization of high-molecular weight (HMW) compounds expected to be the nucleation precursors for SOA formation, and in particular α -acyloxyhydroperoxy aldehydes. The merit of this approach has to be emphasized, because working on speciated multi-functional oxygenated chemical species is not an easy task since it implies sampling and analyzing trace concentrations of generally thermolabile compounds, preventing the use of more classical techniques such as GC/FID (or MS). The use of the LC/ESI/MSⁿ technique, as described in Chapter 3, is therefore particularly suitable for these highly polar molecules.

Analytical developments are described (first section of Chapter 4) for a series of nine carboxylic acids and fifteen α -acyloxyhydroperoxy aldehydes of interest in the subsequent ozonolysis reactions, using either commercially available standards for the former chemical family or compounds synthesized in the liquid phase for the latter one, in order to optimize the LC/MS conditions such as ionization method, solvent composition, MRM parameters, collision energy. The obtained MSⁿ mass spectra have then been carefully analyzed to establish fragmentation patterns which have been confirmed through the analysis of several isotopically-labeled analog compounds. A second section of Chapter 4 focuses more specifically on the experimental conditions in the flow reactor during SOA formation. It would have been nice at this point to get more justifications on the chosen reaction time and the accuracy of its estimation (§4.2.1), or the criteria for choosing the rate coefficients presented in Table 4.15 (surely the literature database for these compounds is huge but why choosing specific studies over more recent recommended coefficients?!).

The following section (§4.3) deals with the SOA formed from the ozonolysis reactions of cyclohexene and cyclohexene-d₁₀, whose comparison allows in a very convincing way for the assignment of chromatographic peaks; and for α -pinene. For each reactive system, this work presents the identification and quantification of compounds of interest, namely carboxylic acids, α -acyloxyhydroperoxy aldehydes and HMW species, obtained in dry (RH~3%) and humid (RH~40%) conditions α -Acyloxyhydroperoxy aldehydes were not

VR

found in the SOA samples, at least not in significant quantities that could explain aerosol formation in the flow reactor, but other HMW peaks were observed and partially identified based on the comparison with isotopic fragmentation patterns (for cyclohexene) or the cyclohexene model (for α -pinene), and previous literature data. Interestingly, these HMW compounds observed at a very short reaction time (~ 33 s) differ from the ones previously identified as major components of cyclohexene SOA in smog chamber studies where chemically aged SOA could be analyzed, thus highlighting the interest of short timescale studies to characterize the particulate species involved in the early stages of SOA formation. The manuscript is concluded by a summary of the work done, where I would have expected more widening of research perspectives (other species under consideration, new analytical techniques, change of experimental conditions) that could provide further insight in this specific area.

There are a few bothering typos in the manuscript, listed below:

- p.16 and p.222: DMS is “dimethylsulfide” and not “sulfate”; “nitrate” is generally considered as a particulate ion and should probably be replaced by “nitrogen oxides”?
- p.20: SSA is the ratio of scattering to the sum of scattering and absorption (and not “adsorption”).
- p.111 and p.118: all the equations should be written as “ $ax + b$ ” (“x” is systematically missing) so one can figure out right away the slope and intercept of each regression curve. Also, there is a power of ten missing in the last column of Table 4.3 for 5-oxohexanoic acid (probably 10^{10}).
- p.115-116: please check Table 4.5 (the molecular peak in the MRMs column should be 185 for pinic acid and 183 for cis-pinonic acid) and Figure 4.7 (pinic and cis-pinonic acids should be ‘A’ and ‘B’ respectively, not the reverse).
- In Chapter 4, the use of the abbreviations ‘ECI’ (Excited Criegee Intermediate) and ‘EIC’ (Extracted Ion Current) should be checked carefully, especially in Figure titles because they often get confused (page 167, Figure 4.24 and following).
- p.222: List of abbreviations / CE is defined as capillary electrophoresis but seems rather used with the meaning of “collision energy” in the text?!
- A list of other minor typos will be provided directly to the author by the reviewer.

VR

2. Specific questions

Here are some questions which have arisen from reading the manuscript:

- 1) Page 16: Sources of mineral dust in the atmosphere / I would think other anthropogenic activities are contributing to the observed concentrations of atmospheric dust, and not only agricultural activities?
- 2) Page 21: Health effects of atmospheric aerosols / A lot of US studies are mentioned but what about Europe? And more specifically about Poland? Is it a special concern? (or should it be?)
- 3) Page 90: Just Are eluents A pure (formic acid or ammonium formate) or diluted in deionized water (then the concentration should be specified)? And was it ammonium formate or acetate that was used? (since it is not mentioned in the reagent list – p.88 – contrary to ammonium acetate)
- 4) Page 101: Were the ultrasound extraction parameters optimized and how was the collection efficiency evaluated? Since ultrasounds tend to heat by cavitation effects, how did you make sure the method was suitable for heat-sensitive samples?
- 5) Pages 110 and 115: Standard solutions are analyzed three times to establish the calibration curves. However there is no mention of the repeatability, or any hint at the uncertainties for the calibration? Have matrix effects (suppression or enhancement) been investigated? Do you expect them to be significant?
- 6) Page 158: Why have the experiments been performed at only one reaction time (estimated at ~33 s) and why this specific time?
- 7) Page 161: The reactant concentration ranges used in this study (a few to hundreds of ppm) are far above atmospheric concentrations (as also highlighted by the author page 193) although they are known to influence SOA yield and most likely chemical speciation as well. How can you further relate your work to atmospheric implications?
- 8) Page 164: When SOA are formed in the reactor, interactions with the wall should be expected at least for semi-volatile and particulate products. Were there any experiments to try to evaluate the wall influence on the results?
- 9) Pages 170, 192, 200 & 216-217: How were the uncertainties on the molar yields determined (not specified in the text)? How did you make sure the increase in molar yields due to the presence of higher relative humidity in the air flow was not due to a different partitioning of hydrophilic molecules between the gas and particulate phases as a result of filter sampling (the partial adsorption of water onto the glass fiber filter enhancing the collection efficiency of the species investigated for instance)?

3. Summary

The thesis of B. Witkowski satisfies the criteria of a creative scientific work, based on: (i) an exhaustive bibliography which identified research areas to be addressed; (ii) analytical and instrumental developments; (iii) an original contribution to a better chemical characterization of oxygenated species formed via ozonolysis processes and involved in secondary organic aerosol formation.

Besides, B. Witkowski is co-author of 3 publications (2 as a first author) and has presented his work in several conferences at the national and international levels. The author has thus proved his ability to perform research and to achieve valuable scientific results. His stays abroad (University of Colorado, Boulder, USA and ICARE/CNRS Orléans, France) for a total of almost 13 months have provided him with a great opportunity to meet high-skilled researchers in the community of atmospheric chemical kinetics.

In summary, I recommend that the permission for a public defense of the dissertation can be granted to B. Witkowski.



Véronique RIFFAULT, Assoc. Prof. Dr. Hab.
Chemistry and Environment Department,
Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai, France

MINES DOUAI
941 rue Charles Bourseul
CS 10838
59508 DOUAI Cédex
Tél. 03 27 71 22 22 - Fax 03 27 71 25 25