

Cecilia ARSENE, PhD

**Progress in Environmental
Chemistry. Laboratory and Field
Interrelated Studies**

Habilitation Thesis

Abstract/Rezumat

2013

Abstract

Most places around the world suffer from serious environmental problems which have received increased attention in the past decades. Attention is nowadays given to the presence of various chemicals in the environment, to the full understanding of the processes induced by their chemistry, and to the evaluation of their impact, especially on human health and human being goods. This habilitation thesis presents the results obtained by the author in this regards by using approaches detailed in the following.

A) Photochemistry driven in the gas and liquid phase, a laboratory approach

Albeit the fact that organic sulphur-containing compounds are known to present a significant impact on the atmosphere, hydrosphere and biosphere, gaps are still reported regarding chemical and/or photochemical processes occurring during the natural sulphur cycle. Despite the dimethyl sulphoxide (DMSO) importance little is still known about its atmospheric degradation mechanism. The author has quite convincingly shown that methane sulphinic acid (MSIA) is the major primary product in the oxidation of DMSO. Moreover, for the first time, a vibrational spectrum of MSIA in the gas-phase was proposed by the author and coworkers. Since organic sulphur-containing compounds reactivity is still controversial the author did investigations related to the kinetic of the Cl atom initiated oxidation of dimethyl sulphide (DMS). At atmospheric pressure, the reaction between DMS and Cl showed an overall negative activation energy which is compatible with the mechanistic interpretation related to the fact that by increasing pressure, stabilization of the $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdot\text{Cl}$ adduct becomes competitive with the H-atom abstraction pathway. In the oxidation of DMS formation of aerosol particles has been observed to occur especially in the ultrafine size (<50 nm) range. The experimental data obtained by the author support that aerosols formed in the oxidation of DMS are probably largely composed of a secondary product (H_2SO_4) formed especially from the reaction of $\cdot\text{OH}$ radicals with a primary product (SO_2). However, a critical concentration of H_2SO_4 must be reached before aerosol particles will start to occur.

Photochemical processes are important pathways also for the transformation of poorly biodegradable natural water components. In nitrate-rich groundwater substantial photoprocessing of dissolved organic matter (DOM) may occur when groundwater is drawn to the surface and exposed to sunlight. From the performed work on nitrate-rich groundwater it was possible to assess the relative role of nitrate and DOM as photochemical $\cdot\text{OH}$ sources. The author together with other researchers have shown that the photostability (or photolability) of DOM could be assessed in both surface and groundwater. DOM in surface water appears to be generally photostable. Groundwater DOM seems to be generally photolabile, and photolability in the studied samples was higher when DOM was more concentrated.

B) Field related studies

Knowledge of atmospheric trace components and aerosols ambient levels is necessary to evolve proper strategies to control tropospheric radicals build up and to maintain healthy air quality. It has been found that, under well defined and uniform meteorological conditions, short lived atmospheric non-methane hydrocarbons (NMHC_s) measurements provide a useful tool to estimate $\cdot\text{OH}$ and Cl levels in the atmosphere. The author obtained also indication that $\cdot\text{OH}$ radical and, in lesser extend Cl atom levels, control the lifetime for many hydrocarbons with the exception of few long lived NMHC_s (ethane and propane). It is expected that Cl atoms, at levels as those estimated in the author work, could be the main oxidant controlling the lifetime of long lived hydrocarbons (CH_4).

The author reported also, for the first time, on variation of the ionic composition of the aerosols and rainwater at Iasi, NE Romania. Temperature and relative humidity were identified to be among the main factors controlling the atmospheric aerosol chemistry in the area. In the fine particles formation of NH_4NO_3 occurs at high relative humidity especially in environments characterized as ammonium rich media. As in the coarse particles CaCO_3 seems to be abundant, at high relative humidity enhancement in the reaction of NaCl and

CaCO_3 with HNO_3 and H_2SO_4 is expected which may result in an increase in the concentration of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and CaSO_4 salts over the CaCl_2 and NaCl . Rainwater is dominated by high levels of ions related to natural and anthropogenic sources. For the major identified ions, high average concentrations and deposition fluxes were determined. These observations, corroborated with meteorological conditions, suggest that the impact of pollution transport from distant emission sources may be important at the investigated site, as local pollution alone cannot account for the high levels of ion concentrations in the analyzed rainwater.

C) Instrumental analytical chemistry in biomedical investigations

The author reviewed in a concerted effort with other researchers most of the major modern sample preparation techniques for the extraction and analysis of various analytes from a wide range of samples. Hyphenated techniques, recently, became the most powerful instrumental tools in speciation analysis from samples of human concern. Work was performed together with other researchers on the role of some micronutrients in the pathophysiology of pulmonary tuberculosis (TB). Evidences were obtained that iron (Fe) withholding through the reticuloendothelial blockade might be among the primary antimicrobial defence mechanism taking place in the humans affected by pulmonary TB. The obtained results allowed the researchers to suggest that in humans with active pulmonary TB, the synthesis of ceruloplasmin could be favoured in order to enhance the antioxidant defence mechanism of the host as a response to the inflammatory process through the release of cytokines.

Rezumat

În ultimele decenii, la nivelul comunității științifice, s-a acordat atenție sporită problemelor de mediu care afectează multe regiuni ale globului. Aspectele legate de prezența unor substanțe chimice în diverse compartimente ale mediului se bucură în prezent de un interes deosebit. Eforturi susținute sunt încă întreprinse pentru înțelegerea completă a proceselor induse de chimismul acestora dar și pentru evaluarea impactului lor asupra sănătății umane și a altor bunuri. Teza de abilitare prezintă rezultate obținute de autoarea lucrării în contextul anterior menționat prin intermediul unei abordări detaliate în cele ce urmează.

A) Procese fotochimice în fază gazoasă și lichidă. Abordări prin studii de laborator

Mulți compuși organici conținând sulf în moleculele lor sunt cunoscuți ca prezentând impact semnificativ asupra atmosferei, hidrosferei și biosferei. Cu toate acestea încă mai sunt evidențiate neajunsuri legate de procesele chimice și/sau fotochimice care intervin în ciclul natural al sulfului. Deși dimetil sulfoxidul (DMSO) este recunoscut ca un compus cu importanță deosebită, despre mecanismul degradării sale în atmosferă, în prezent, se cunosc foarte puține lucruri. Autoarea a demonstrat în mod convingător că acidul metan sulfinic (MSIA) reprezintă produsul primar major rezultat din oxidarea atmosferică a DMSO. Mai mult decât atât, pentru prima dată a fost propus de către autoare și colaboratori, un spectru vibrațional al MSIA în fază gazoasă. Deoarece reactivitatea compușilor organici cu sulf reprezintă încă un subiect controversat, autoarea a realizat investigații experimentale legate de cinetica procesului de oxidare inițiat de atomii de Cl asupra dimetil sulfurii (DMS). S-au adus dovezi că la presiune atmosferică, reacția dintre DMS și Cl prezintă o energie de activare globală negativă care este în deplin acord cu interpretarea mecanistică în baza căreia, odată cu creșterea presiunii, stabilizarea aductului $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdot\text{Cl}$ intră în competiție cu calea de eliminare a atomului de H. În procesul de oxidare a DMS a fost pus în evidență formarea particulelor de aerosoli mai ales în domeniul ultrafin (<50 nm). Datele experimentale ale autoarei susțin faptul că aerosolii formați în oxidarea DMS sunt formați în cea mai mare parte dintr-un produs secundar (H_2SO_4) format mai ales ca urmare a reacției radicalilor $\cdot\text{OH}$ cu un produs primar (SO_2). Autoarea a demonstrat că procesul de formare a particulelor poate începe numai după atingerea unei concentrații critice în H_2SO_4 .

Procesele fotochimice reprezintă căi importante de reacție și pentru transformarea unor compuși naturali, mai puțin biodegradabili, prezenți în ape. Apele de adâncime bogate în nitrați, odată aduse la suprafață și expuse acțiunii radiațiilor solare, pot conduce la fotoprocesare semnificativă a materialului organic dizolvat (DOM). Din investigațiile experimentale realizate pe ape de adâncime bogate în nitrați a fost posibilă atribuirea rolului relativ al nitraților și a DOM ca surse de generare fotochimică a radicalilor $\cdot\text{OH}$. Alături de alți cercetători, autoarea a estimat fotostabilitatea (sau fotolabilitatea) DOM în apele de adâncime sau de suprafață. Pentru apele de suprafață cercetătorii au demonstrat că DOM este fotostabil, în timp ce, în apele de adâncime DOM apare a fi mult mai fotolabil, fotolabilitatea amplificându-se în probele caracterizate de concentrații ridicate în DOM.

B) Studii bazate pe măsurători direct în câmp

Pentru compușii atmosferici în urme cât și pentru aerosoli, cunoașterea concentrațiilor ambientale este absolut necesară în vederea dezvoltării unor strategii adecvate care să permită controlul proceselor de formare a radicalilor troposferici dar și în vederea menținerii stării de sănătate a aerului. S-a arătat că în condiții meteorologice uniforme și bine definite, monitorizarea concentrațiilor hidrocarburilor non-metanice (NMHC_s) cu timpi de viață scăzuți în atmosferă ar putea furniza o cale nemijlocită de estimare a nivelului radicalilor $\cdot\text{OH}$ și a atomilor de Cl din atmosferă. Autoarea a obținut de asemeni indicații asupra faptului că abundența radicalilor $\cdot\text{OH}$ și, în mai mică măsură, a atomilor de Cl, ar putea controla timpul de viață al mai multor hidrocarburi cu excepția câtorva NMHC_s caracterizate de timpi de viață lungi (etan și propan). S-a emis presupunerea că atomii de Cl, la nivele precum cele estimate de autoare, ar putea reprezenta cel mai important oxidant care ar controla timpul de viață al hidrocarburi cu timpul de viață cel mai lung (CH_4).

Autoarea a obținut de asemeni, pentru prima dată, detalii experimentale legate de variația compoziției ionice a aerosolilor și precipitațiilor din Iași, nord estul României. Temperatura și umiditatea au fost identificați ca factori meteorologici majori implicați în controlul chimismului aerosolilor atmosferici în zona de interes. S-a pus în evidență faptul că în particulele de dimensiuni mici formarea NH_4NO_3 poate interveni la umidități relative ridicate mai ales în medii bogate în nitrați. În particulele de dimensiuni mari a fost pusă în evidență prezența în abundență a CaCO_3 . Aceste observații coroborate cu alte detalii experimentale au permis emiterea presupunerii că la umidități relative ridicate reacțiile dintre NaCl și CaCO_3 cu HNO_3 și H_2SO_4 pot crește în intensitate ceea ce ar avea drept efect creșterea concentrației sărurilor de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ și CaSO_4 în detrimentul celor specifice sărurilor de CaCl_2 și NaCl . La locația investigată s-a pus în evidență faptul că precipitațiile au compoziția chimică dominată de concentrații ridicate ale ionilor rezultați din emisiile naturale și/sau antropogene. Pentru ionii majori identificați au fost determinate concentrații medii și fluxuri de depunere ridicate. Aceste observații, în strânsă legătură cu factorii și condițiile meteorologice, sugerează că în arealul investigat impactul indus de poluarea rezultată din procesele de transport de la surse de emisie îndepărtate poate fi unul extrem de important, în condițiile în care poluarea locală nu poate explica în totalitate nivelul concentrațiilor speciilor ionice identificate.

C) Chimia analitică instrumentală în investigații biomedicale

Autoarea, într-un efort susținut alături de alți cercetători, a revăzut cele mai multe din tehnicile moderne de pregătire a probelor pentru extracția și analiza unor specii dintr-o gamă largă de matrici. Tehnicile cuplate sau în tandem, în ultimul timp, au devenit cele mai puternice mijloace instrumentale utilizate în analiza prin speciație a probelor de interes uman. Alături de un grup de cercetători, au fost efectuate investigații experimentale asupra rolului micronutrienților în patofiziologia tuberculozei (TB) pulmonare. Au fost obținute evidențe clare asupra faptului că reținerea fierului (Fe) prin intermediul blocadei reticuloendoteliale ar putea reprezenta mecanismul primar de apărare antimicrobiană care poate avea loc la nivelul corpului uman în cazul TB pulmonare. Rezultatele obținute au permis cercetătorilor să emită ipoteza că în subiecții umani cu TB pulmonară activă, sinteza ceruloplasminei ar putea fi favorizată în vederea îmbunătățirii mecanismului antioxidant de apărare al gazdei ca un răspuns la procesul inflamator prin eliberarea de citochine.