UNIVERSITATEA „ALEXANDRU IOAN CUZA” DIN IAŞI
FACULTATEA DE CHIMIE
ŞCOALA DOCTORALĂ DE CHIMIE

Caracterizarea chimică a aerosolilor organici secundari din materia particulată ambientală din Iaşi, nord-estul României

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducător de doctorat,
Prof. univ. dr. habil. **Cecilia ARSENE**

Student doctorand,
Chimist **Cornelia AMARANDEI**

Septembrie 2023

Mulţumiri

În primul rând, adresez sincere mulţumiri doamnei Prof. univ. dr. habil. Cecilia ARSENE pentru încrederea, implicarea şi suportul oferite în realizarea tezei de doctorat. Cu o deosebită grijă a fost mereu alături de mine pentru a reuşi să ducem la bun sfârşit îndeplinirea obiectivelor şi a creat necontenit oportunităţi pentru a facilita evoluţia şi pentru a susţine dezvoltarea direcţiilor de cercetare alese precum şi punerea în practică a unor abordări experimentale noi.

Mulţumesc domnului Prof. univ. dr. habil. Romeo-Iulian OLARIU pentru încrederea şi suportul acordate pe parcursul realizării stagiului doctoral, precum şi pentru încurajarea şi susţinerea evoluţiei şi formării profesionale. De asemenea, mulţumesc domnului Prof. univ. dr. habil. Romeo–Iulian OLARIU şi doamnei Prof. univ. dr. habil. Cecilia ARSENE pentru posibilitatea oferită de a utiliza infrastructura din dotarea Centrului Integrat de Studii în Ştiinţa Mediului pentru Regiunea de Dezvoltare Nord–Est (CERNESIM) fără de care obţinerea rezultatelor prezentate nu ar fi fost posibilă.

Mulţumesc domnilor Prof. univ. dr. Prof. univ. dr. Ionel MANGALAGIU şi Prof. univ. dr. Aurel PUI pentru timpul acordat şi recomandările oferite în realizarea rapoartelor de cercetare ştiinţifică şi a tezei de doctorat.

Mulţumesc doamnei Conf. univ. dr. Simona–Maria CUCU–MAN pentru îndrumarea oferită în realizarea primilor paşi pe drumul care a condus către realizarea stagiului doctoral.

Mulţumesc doamnei CS dr. Alina–Giorgiana NEGRU pentru suportul oferit în desfăşurarea activităţilor din cadrul Centrului CERNESIM şi pentru colaborarea deosebită de care am avut parte. Mulţumesc colegilor din cadrul

Centrului CERNESIM pentru colaborarea şi suportul oferite în desfăşurarea activităţilor din cadrul laboratorului şi nu numai.

Nu în ultimul rând, mulţumesc bunicilor pentru înţelepciunea şi grija cu care mi-au luminat existenţa. Mulţumesc prietenului Radu pentru susţinerea, aprecierea, grija şi încrederea pe care mi le oferă în fiecare zi. Mulţumesc surorilor şi fratelui pentru înţelegere şi apreciere şi părinţilor pentru că exist.

Mulţumiri pentru infrastructura pusă la dispoziţie şi pentru suportul financiar

Partea practică a prezentei lucrări de doctorat a fost realizată utilizând infrastructura existentă în Centrul CERNESIM, din cadrul Universităţii „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi.

RECENT AIR (My SMIS 127324)

- ATMO-SOS (PCE 74/2022)
- PHONIC-HONO-SOA (444PED/02-11-2020)
- AI-FORECAST (PN-III-P4-ID-PCE-2016-0299)
- IGAC-CYCLO (PN-III-P4-ID-PCE-2016-0807)

CUPRINSUL

INTRODUCERE 1

PARTEA I: STUDIU DE LITERATURĂ 9

I.1 AEROSOLII ORGANICI. CONSIDERAŢII GENERALE 9

I.2 ORIGINEA AEROSOLILOR ORGANICI SECUNDARI 11

I.2.1 Surse de precursori pentru aerosolii organici secundari 11

I.2.2 Procese fizico-chimice implicate în formarea şi eliminarea din atmosferă a aerosolilor organici secundari 12

I.2.2.1 Oxidarea în fază gazoasă a compuşilor organici volatili 12

I.2.2.2 Partiţia speciilor chimice implicate în formarea aerosolilor organici 13

I.2.2.3 Reacţii în fază particulată 17

I.2.2.4 Procese de eliminare a aerosolilor organici din atmosferă 18

I.2.2.5 Implicaţii ale hidrocarburilor aromatice policiclice în formarea aerosolilor organici secundari 19

I.2.2.6 Trasori pentru aerosolii organici secundari 20

I.3 IMPACTUL AEROSOLILOR ORGANICI ASUPRA MEDIULUI ŞI A SĂNĂTĂŢII 23

I.3.1 Contribuţia aerosolilor organici la impactul particulelor de aerosoli atmosferici asupra mediului 23

I.3.2 Contribuţia aerosolilor organici la nivelul de toxicitate prezentat de particulele de aerosoli atmosferici 26

I.4 ABORDĂRI TEHNICE ŞI STATISTICE UTILIZATE ÎN INVESTIGAREA AEROSOLILOR ORGANICI SECUNDARI 28

I.4.1 Tehnici instrumentale utilizate pentru investigarea fracţiunii organice din materia particulată 28

I.4.2 Metodologii utilizate pentru atribuirea fracţiunii organice de origine secundară din materia particulată atmosferică 36

I.5 PERSPECTIVĂ ASUPRA NIVELULUI CUNOAŞTERII ÎN DOMENIU ŞI OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT 39

PARTEA A II-A: CONTRIBUŢII PERSONALE 43

II.1 PARTE EXPERIMENTALĂ 43
II.1.1 Prezentarea locaţiei şi a metodei de prelevare a probelor de aerosoli atmosferici 43
II.1.2 Tehnici analitice utilizate pentru investigarea aerosolilor 45
II.1.2.1 Tehnici utilizate pentru determinarea trasorilor organici şi a ionilor solubili în apă 45
II.1.2.1.1 Cromatografia de lichide de înaltă performanţă cuplată cu spectrometrie de masă cu timp de zbor cu ionizare prin electrospray (HPLC-ESI-ToF-MS) . 45
II.1.2.1.2 Procesarea datelor spectrale pentru caracterizarea compuşilor organici necunoscuţi în probele de aerosoli atmosferici 49
II.1.2.1.3 Cromatografia prin schimb ionic cu detector de conductivitate 52
II.1.2.2 Cromatografia de lichide de ultra-înaltă performanţă cu sistem de detecţie cu fotodiode integrate şi detector de fluorescenţă (UHPLC-DAD-FLD) 52
II.1.2.3 Spectrometrul de masă de înaltă rezoluţie cu timp de zbor pentru aerosoli (HR-ToF-AMS) 55
II.2 DEZVOLTAREA UNEI METODE HPLC-ESI-ToF-MS PENTRU DETERMINAREA CONSTITUENŢILOR ORGANICI DIN AEROSOLII ATMOSFERICI 57
II.2.1 Introducere 57
II.2.2 Dezvoltarea metodei de analiză 58
II.2.3 Optimizarea condiţiilor cromatografice 58
II.2.3.1 Optimizarea condiţiilor de operare a sursei de ionizare 66
II.2.3.2 Evaluarea procesului de fragmentare a analiţilor 70
II.2.3.3 Evaluarea influenţei presiunii nebulizatorului secundar asupra acurateţei determinării masei moleculare 72
II.2.4 Caracterizarea metodei de analiză 73
II.2.4.1 Caracteristici generale ale metodei 73
II.2.4.2 Evaluarea efectului de matrice 75
II.2.4.3 Evaluarea metodei de extracţie şi a stabilităţii probelor de aerosoli 77
II.2.5 Concluzii 81

II.3 INVESTIGAREA AEROSOLILOR ORGANICI SECUNDARI DIN ZONA URBANĂ IAŞI PRIN ANALIZA HPLC-ESI-ToF-MS .. 85

II.3.1 Introducere 85

II.3.2 Contribuţia aerosolilor organici secundari la materia particulată fină din zona urbană Iaşi 86

II.3.3 Variabilitatea temporală a markerilor moleculari asociaţi aerosolilor organici secundari 91

II.3.4 Distribuţia speciilor organice după dimensiune în aerosolii atmosferici 93

II.3.5 Caracterizarea aerosolilor organici din atmosfera arealului urban Iaşi prin investigarea comprehensivă a compoziţiei moleculare..... 96

II.3.6 Influenţa parametrilor meteorologici asupra variabilităţii compoziţiei chimice a aerosolilor organici..... 103

II.3.7 Identificarea asocierilor dintre constituenţii aerosolilor atmosferici din zona urbană Iaşi..... 107

II.3.8 Concluzii 116

II.4 DETERMINAREA HIDROCARBURILOR AROMATICE POLICICLICE ŞI A DERIVAŢILOR MONOAROMATICI ÎN AEROSOLII ATMOSFERICI PRIN UHPLC-DAD-FLD 119

II.4.1 Introducere 119

II.4.2 Optimizarea condiţiilor cromatografice şi de detecţie a hidrocarburilor aromatice policiclice 120

II.4.3 Extracţia şi determinarea hidrocarburilor aromatice policiclice în aerosolii atmosferici 124

II.4.4 Determinarea constituenţilor organici din aerosolii atmosferici prin UHPLC-DAD 127

II.4.5 Concluzii 131

II.5 UTILIZAREA HR-ToF-AMS PENTRU ANALIZA ÎN REGIM *ONLINE* A AEROSOLILOR ORGANICI 133

II.5.1 Introducere 133

II.5.2 Calibrarea spectrometrului de masă pentru analiza aerosolilor..... 134

II.5.3 Investigaţii realizate cu sistemul HR-ToF-AMS pentru un mediu specific unui laborator 137
II.5.4 Concluzii 143
CONCLUZII FINALE 145
BIBLIOGRAFIE 151
ANEXE 171
Anexa II.2.1 Rezultate pentru evaluarea efectului de matrice prin metoda grafică 171
Anexa II.4.1 Concentraţiile benzo[*a*]pirenului în fracţia PM10 prezentate în raportul 12/2018 al Agenţiei Europeane de Mediu pentru ţările membre..... 172
LISTA CONTRIBUŢIILOR PERSONALE INTEGRATE ÎN TEZĂ 173
LUCRĂRI *IN EXTENSO* 177

INTRODUCERE

Explorarea compoziţiei atmosferei Pământului este esenţială pentru elaborarea politicilor locale, regionale şi globale ce vizează protecţia mediului şi sănătatea umană. În 2019, WHO (World Health Organization) a estimat 4,2 milioane de decese premature datorate expunerii la particule fine (particule cu diametrul aerodinamic echivalent < 2,5 μm, $PM_{2,5}$), care cauzează boli cardiovasculare, respiratorii şi cancer, iar 89 % dintre decese sunt aferente populaţiei din ţările cu venituri reduse (WHO, 2022).

În materia particulate atmosferică, alături de fracţia anorganică, există fracţia organică, ce reprezintă de la 20 % până 60 % din masa aerosolilor (Johnston şi Kerecman, 2019). Aceasta este extrem de complexă la nivel molecular, cuprinzând până la sute de mii de compuşi care se distribuie între faza gazoasă şi faza particulată. Aerosolii organici secundari (SOA) se formează în atmosferă prin transformarea compuşilor organici gazoşi (Seinfeld şi Pandis, 2006) emişi din diverse surse şi au un impact semnificativ asupra climei (Kanakidou et al., 2005), asupra calităţii aerului şi a sănătăţii umane (Breysse et al., 2013). Modelele dezvoltate pentru caracterizarea distribuţiei aerosolilor atmosferici organici în Europa (Martinsson et al., 2017; Kanakidou et al., 2005) şi nu numai (Chen et al., 2017), se confruntă cu subestimări ale fracţiei organice, acest fapt fiind determinat de lipsa unor informaţii asociate în special cu fracţia SOA (Tsigaridis et al., 2014).

În ceea ce priveşte caracterizarea chimică a materiei particulate din România, există câteva studii de specialitate (Galon-Negru et al., 2018, 2019; Arsene et al., 2011) realizate în zona urbană Iaşi, ce vizează specii anorganice solubile în apă şi un număr redus de ioni organici. În aceste studii, ~ 59 % din masa determinată gravimetric nu a fost identificată, sugerând că fracţia organică ar putea avea o contribuţie importantă ce necesită a fi investigată. Alegerea temei de cercetare a fost susţinută de motivaţia de a contibui la

creşterea nivelului de cunoaştere a aerosolilor organici atmosferici, în special de origine secundară din zonele de tip urban.

OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT

Tema de cercetare a prezentei teze de doctorat are la bază obiectivele:

i) dezvoltarea unei metode de identificare şi cuantificare a unor trasori moleculari pentru SOA prin cromatografie de lichide de înaltă performanţă cuplată cu spectrometrie de masă cu timp de zbor şi ionizare electrospray (HPLC-ESI-ToF-MS);

ii) investigarea fracţiunii organice din materia particulată prin evaluarea constituenţilor organici moleculari şi a ionilor solubili în apă din probe de aerosoli specifici arealului urban Iaşi;

iii) generarea distribuţiei sezonale a unor trasori pentru SOA şi a distribuţiei după dimensiune a acestora în scopul evaluării surselor de precursori şi a proceselor de formare considerând şi influenţa factorilor meteorologici;

iv) dezvoltarea unei metode de determinare a hidrocarburilor aromatice policiclice (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) şi a nitroderivaţilor aromatici din probe de aerosoli prin cromatografie de lichide de ultra-înaltă performanţă cu sistem de detecţie cu fotodiode integrate şi detector de fluorescenţă (UHPLC-DAD-FLD);

v) integrarea spectrometriei de masă pentru aerosoli în analiza *online* a aerosolilor organici.

Teza de doctorat are conţinutul distribuit în 203 pagini şi include 71 figuri şi 24 tabele. Rezultatele prezentate constituie subiectul a două articole ştiinţifice publicate în calitate de autor principal în jurnale cu factor de impact (10,753 şi 4,601), situate în cvartila Q1 (roşu) în baza de date Web of Science (Amarandei et al., 2023a, 2023b). Parte dintre rezultate au fost diseminate în două publicaţii în jurnale indexate în baze de date fără factor de impact şi în cadrul unor conferinţe organizate la nivel naţional (13) şi internaţional (3).

PARTEA A II-A: CONTRIBUŢII PERSONALE

II.1 PARTE EXPERIMENTALĂ

II.1.1 Prezentarea locaţiei şi a metodei de prelevare a probelor de aerosoli atmosferici

Colectarea probelor de aerosoli a fost efectuată la Staţia de Monitorizare a Calităţii Aerului (Air Quality Monitoring Station, AMOS) dezvoltată şi pusă la punct în cadrul Universităţii „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi. Caracteristicile zonei de prelevare sunt prezentate în studiile realizate de către Arsene et al., (2007, 2011) şi Galon-Negru (2019). AMOS este localizată la nord-est de centrul oraşului Iaşi, pe acoperişul clădirii Corp C a Universităţii „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi, la 35 m altitudine faţă de nivelul solului (**Figura II.1.1**). Punctul de prelevare este reprezentativ pentru zona urbană şi permite evaluarea influenţelor exercitate de transportul maselor de aer pe distanţe mari.

Figura II.1.1: Prezentarea punctului de prelevare şi a sistemelor utilizate pentru prelevarea probelor de aerosoli.

Strategia principală de prelevare a implicat utilizarea unui impactor în cascadă operabil la presiune joasă (Dekati Low Pressure Impactor, DLPI) ce

realizează o clasificare a particulelor după dimensiune în 13 fracţiuni distribuite uniform în intervalul de dimensiune 0,0276-9,94 µm (Galon-Negru et al., 2018, 2019). Pentru analiza HPLC-ESI-ToF-MS, prelevarea probelor a fost efectuată în perioada iulie-decembrie 2018, o dată pe săptămână, cu un total de 19 evenimente care au generat 247 de probe de aerosoli (Amarandei et al. 2023a). În dezvoltarea metodei de analiză au fost incluse şi probe de aerosoli colectate pe filtre de cuarţ (47 mm în diametru, Whatman) fixate cu o unitate suprapusă de susţinere a filtrelor (Stacked Filter Unit, SFU).

Parametrii meteorologici incluzând temperatura atmosferică, umiditatea relativă, viteza vântului, direcţia vântului şi radiaţia solară au fost înregistraţi de staţia meteo Hawk GSM-240 situată la locaţia de prelevare. Traiectoriile maselor de aer au fost generate utilizând modelul computaţional HYSPLIT dezvoltat de Air Resources Laboratory din cadrul National Oceanic şi Atmospheric Administration (NOAA) (Rolph et al., 2017; Stein et al., 2015).

II.1.2 Tehnici analitice utilizate pentru investigarea aerosolilor

Pentru determinarea trasorilor organici a fost utilizat un HPLC Agilent Technologies 1260 Infinity cuplat cu un ESI-ToF-MS Agilent Technologies 6224. Pentru investigaţiile experimentale au fost utilizaţi reactivi de puritatea necesară determinărilor realizate (puritate > 97 %; surse: Sigma-Aldrich, Merck, TCI, Agilent Technologies, Leibniz Institute for Tropospheric Research, Leipzig din Germania). Pentru analiza markerilor moleculari din probele de aerosoli atmosferici a fost utilizată metoda de extracţie propusă de Amarandei et al. (2023a).

Baza de date obţinută pentru probele de aerosoli în urma analizei HPLC-ESI-ToF-MS a fost procesată cu programul MZmine 2.53 (https://github.com/mzmine/mzmine2/releases; Myers et al., 2017; Pluskal et al., 2010), urmărind parametrii specifici prezentaţi în Amarandei et al. (2023a). În urma procesării au fost obţinute date precum masa exactă, formula

moleculară, timpul de retenţie şi aria picurilor cromatografice aferente compuşilor identificaţi în probele de aerosoli. Formulele moleculare estimate au fost grupate considerând elementele constituente după cum urmează: CHO, CHON, CHOS şi CHONS. Pentru a evalua gradul de nesaturare, aromaticitate şi oxidare al constituenţilor cu formula moleculară $C_cH_hO_oN_nS_s$, au fost calculate valorile pentru echivalentul legăturii duble (double bond equivalent, DBE), echivalentul de aromaticitate (X_C) (Yassine et al., 2014) şi starea de oxidare a carbonului (OS_C) (Kroll et al., 2011). Media ponderată pentru masa moleculară (MW_w) şi pentru alţi parametri caracteristici, precum H/C (H/C_w), O/C (O/C_w), DBE (DBE_w) şi X_C (X_{Cw}) au fost calculaţi folosind metoda propusă de Amarandei et al. (2023a).

În probele de aerosoli atmosferici a fost realizată cuantificarea ionilor solubili în apă utilizând sistemul DIONEX ICS-5000$^+$ DP (Thermo Scientific, SUA) şi procedura prezentată de Galon-Negru (2019).

Pentru determinarea a 18 hidrocarburi policiclice aromatice (Mix 14, Dr. Ehrenstorfer) şi 20 de acizi şi nitroderivaţi aromatici (puritate > 96 %; surse: Sigma Aldrich, TCI, Merck, sinteză ACS Dr. Claudiu ROMAN) a fost utilizat un UHPLC-DAD-FLD model 1290 Infinity (Agilent Technologies).

Pentru determinarea în regim *online* a concentraţiilor masice şi a distribuţiilor după dimensiune a principalelor specii nerefractare în aerosolii din mediu *indoor* a fost utilizat spectrometrul de masă de înaltă rezoluţie cu timp de zbor pentru aerosoli (HR-ToF-AMS, Aerodyne). Pentru calibrarea dimensiunii particulelor şi a eficienţei de ionizare au fost utilizate echipamentele: sistem de scanare a mobilităţii particulelor (SMPS, TSI 3936) constituit dintr-un clasificator electrostatic (Electrostatic Classifier, TSI 3080), un analizor de mobilitate diferenţială (DMA, TSI 3081) şi un contor de particule de condensare pe baza de apă (CPC, TSI 3787).

II.2 DEZVOLTAREA UNEI METODE HPLC-ESI-ToF-MS PENTRU DETERMINAREA CONSTITUENŢILOR ORGANICI DIN AEROSOLII ATMOSFERICI

Au fost desfăşurate o serie de teste pentru dezvoltarea metodei de analiză a unor markeri moleculari pentru SOA prin HPLC-ESI-ToF-MS. Compuşii vizaţi includ markeri asociaţi aerosolilor organici secundari de origine biogenă care au precursori α- şi β-pinenul (acizii pinic, pinonic, norpinonic, *trans*-norpinic, terpenilic, terebic, acid 3-metil-1,2,3- butantricarboxilic (MBTCA), acetatul acidului diaterpenilic (DTAA)). Pentru sursele antropogene au fost consideraţi derivaţii fenolici 4-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol, 2,6-dinitrofenol, 2,6-dimetil-4-nitrofenol, 4-nitrocatecol, 3-metoxicatecol, 4-metilcatecol, catecol, vanilina, și acizii carboxilici: vanilic şi vanilina, precum şi acizii D-malic, adipic, pimelic, benzoic şi ftalic. În etapa de dezvoltare a metodei au fost evaluaţi şi compuşii 2-metilresorcinol, 5-metilresorcinol, acidul camforic, acidul camfor-10-sulfonic şi octilsulfat. Aceştia pot fi utilizaţi ca standard intern (acidul camforic), standarde surogat (acidul camfor-10-sulfonic şi octilsulfat) sau permit evaluarea performanţei metodei de separare în ceea ce priveşte compuşii izomeri (de exemplu, 2-metilresorcinol, 5-metilresorcinol şi 4-metilcatecol).

În continuarea, sunt prezentate rezultatele obţinute în urma efectuării testelor pentru optimizarea separării cromatografice a analiţilor şi pentru optimizarea unor parametri asociaţi detecţiei.

II.2.1 Dezvoltarea metodei de analiză

II.2.2 Optimizarea condiţiilor cromatografice

Pentru investigarea speciilor de interes, în scopul separării au fost testate trei coloane analitice: Zorbax Extend C18 (2,1×50 mm, 1,8 µm), HILIC Luna (4,6×150 mm, 5 µm) şi Poroshell 120 EC-C18 (4,6×50 mm, 2,7 µm).

Pentru a optimiza separarea analiţilor, au fost testate programe de eluţie în gradient cu metanol (MeOH) sau acetonitril (ACN) şi fază apoasă. Cea mai bună separare a fost obţinută utilizând coloana Poroshell (**Figura II.2.2**), eluţie în gradient cu ACN şi soluţie apoasă cu modificator de acid acetic (0,1 %), la un debit de 0,8 mL min^{-1} (**Figura II.2.2b**). Comparativ cu utilizarea metanolului (**Figura II.2.2a**), utilizarea acetonitrilului (**Figura II.2.2b**) pentru eluţie a condus la o îmbunătăţire semnificativă a rezoluţiei separării speciilor acid pinic (6) şi acid norpinonic (7) (de la 0,16 la 1,87), menţinând în acelaşi timp la o valoare rezonabilă rezoluţia la separare a compuşilor acid camforic (9) şi acid pinonic (10).

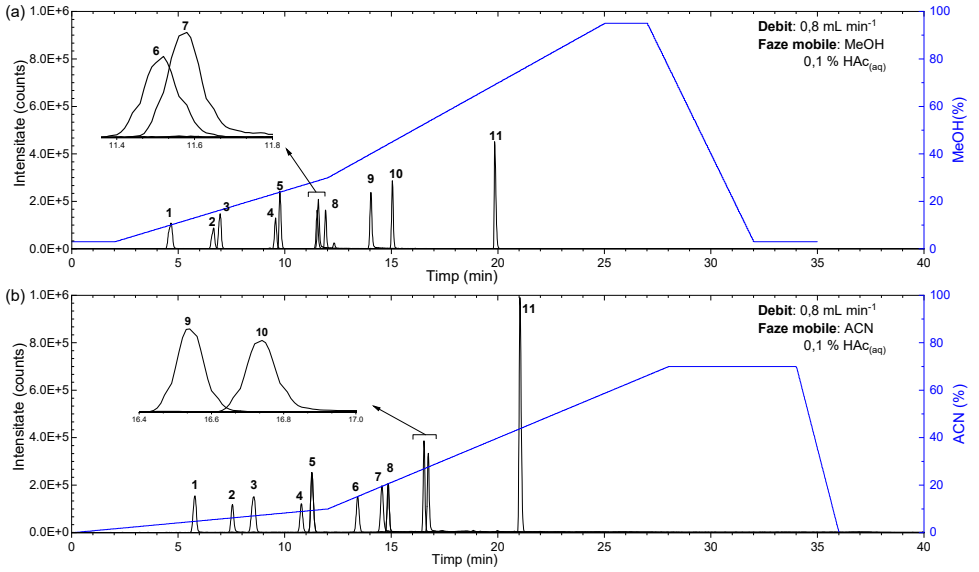


Figura II.2.2: Cromatogramă reprezentativă pentru separarea a 11 compuşi utilizând coloana Poroshell şi gradient cu metanol **(a)** sau ACN **(b) (**acid terebic (1), MBTCA (2), acid terpenilic (3), acid *trans*-norpinic (4), acid camfor-10-sulfonic (5), acid pinic (6), acid norpinonic (7), DTAA (8), acid camforic (9), acid *cis*-pinonic (10), octilsulfat (11)) (Amarandei et al., 2023b).

În continuare, utilizând coloana Poroshell, au fost realizate serii de teste pentru a optimiza separarea (**Figura II.2.4)** şi pentru a îmbunătăţi sensibilitatea metodei. Utilizarea acidului acetic în faza apoasă îmbunătăţeşte separarea şi simetria picurilor (**Figura II.2.4a**). Evaluarea influenţei temperaturii coloanei asupra separării analiţilor a evidenţiat faptul că la

temperatură ambiantă (incintă netermostatată) şi la 25 °C speciile 4 (acid *trans*-norpinic) şi 5 (acid canfor-10-sulfonic) nu sunt separate (**Figura II.2.4b**).

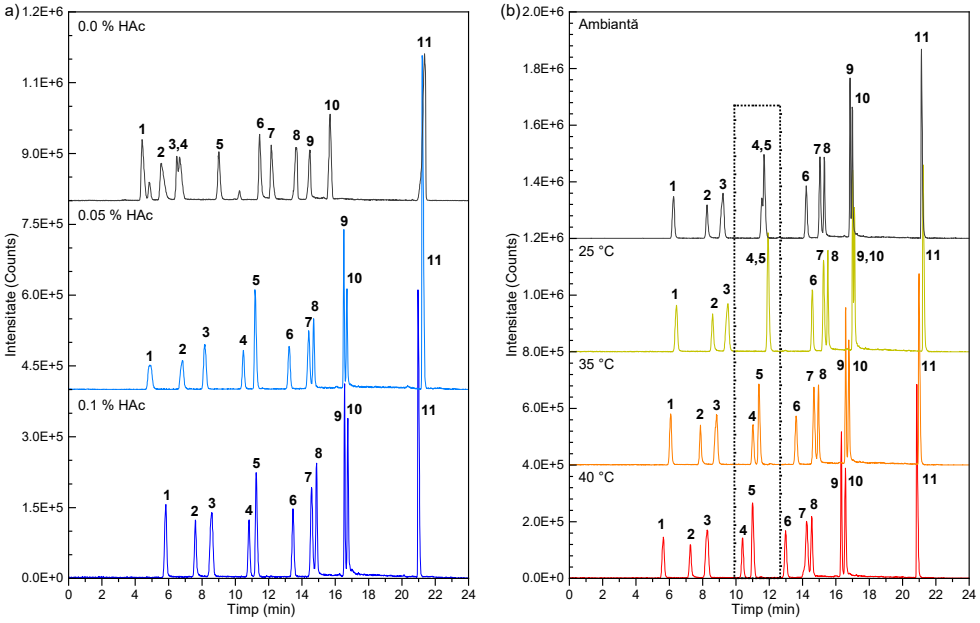


Figura II.2.4: Cromatograme reprezentative pentru evaluarea efectului concentraţiei de acid acetic **(a)** şi al temperaturii coloanei **(b)** asupra separării analiţilor (acid terebic (1), MBTCA (2), acid terpenilic (3), acid *trans*-norpinic (4), acid camfor-10-sulfonic (5), acid pinic (6), acid norpinonic (7), DTAA (8), acid camforic (9), acid *cis*-pinonic (10), octilsulfat (11)) (Amarandei et al., 2023b).

Cromatograma prezentată în **Figura II.2.6a** evidenţiază modul de separare a 28 de compuşi incluşi în analizele finale realizând separarea pe coloana Poroshell. În **Figura II.2.6b** sunt prezentate cromatograme pentru şase produşi de oxidare ai pinenului identificaţi în probe de aerosoli atmosferici colectaţi în zona urbană Iaşi. **Figura II.2.6d** evidenţiază o bună separare şi pentru compuşi necunoscuţi cu aceeaşi formulă moleculară: 6 picuri cromatografice pentru formula moleculară $C_7H_7NO_4$ (168,0302 m/z), 4 picuri pentru $C_8H_9NO_4$ (182,0872 m/z) şi 3 picuri pentru $C_7H_6NO_3$ (152,0368 m/z).

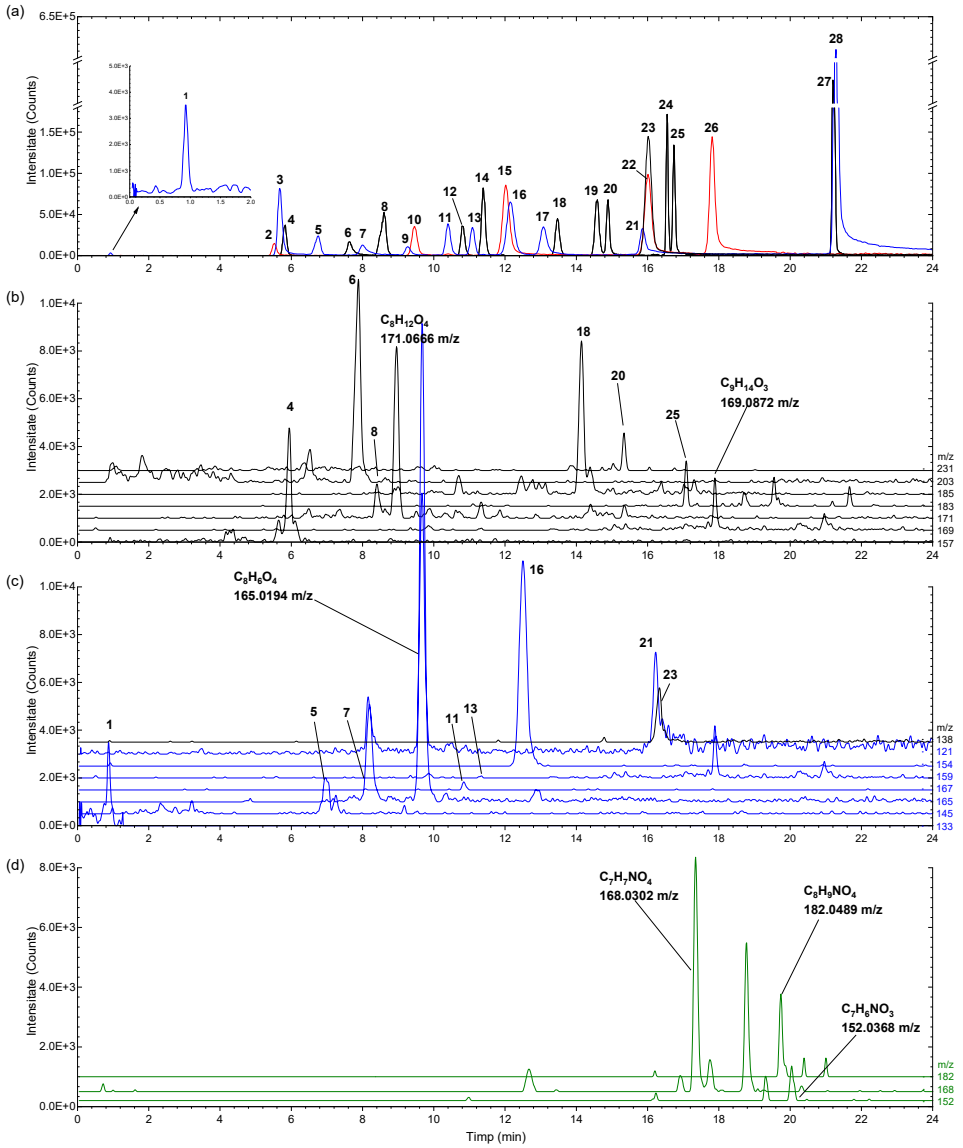


Figura II.2.6: Cromatograme reprezentative obţinute pentru amestecul constituit din standarde **(a)** şi speciile identificate într-o probă de aerosoli (stagiul 5) colectată din zona urbană Iaşi (3 - 6 septembrie 2018) care sunt markeri ai pinenului **(b)** sau alţi compuşi vizaţi **(c)** şi specii cu aceeaşi masă moleculară separate aplicând metoda optimizată **(d)** (acid D-malic (1), 2-metilresorcinol (2), catecol (3), acid terebic (4), acid adipic (5), MBTCA (6), acid ftalic (7), acid terpenilic (8), 3-metoxicatecol (9), 5-metilresorcinol (10), acid vanilic (11), acid *trans*-norpinic (12), acid pimelic (13), acid camfor-10-sulfonic (14), 4-metilcatecol (15), 4-nitrocatecol (16), vanilină (17), acid pinic (18), acid norpinonic (19), DTAA (20), acid benzoic (21), 2,6-dinitrofenol (22), 4-nitrofenol (23), acid camforic (24), acid pinonic (25), 2,4-dinitrofenol (26), octilsulfat (27), 2,6-dimetil-4-nitrofenol (28)) (Amarandei et al., 2023b).

II.2.2.1 Optimizarea condiţiilor de operare a sursei de ionizare

Metoda de eluţie cu acetonitril, comparativ cu utilizarea metanolului, oferă pentru speciile de interes o sensibilitate superioară comparativ cu acetonitrilul. Astfel, s-a decis utilizarea acetonitrilului în programul de eluţie, acesta oferind şi o separare mai bună. Pentru sursa de ionizare au fost optimizaţi parametrii gazului de uscare (temperatura, debitul), presiunea nebulizatorului, precum şi tensiunea aplicată capilarei (**Figura II.2.7**).

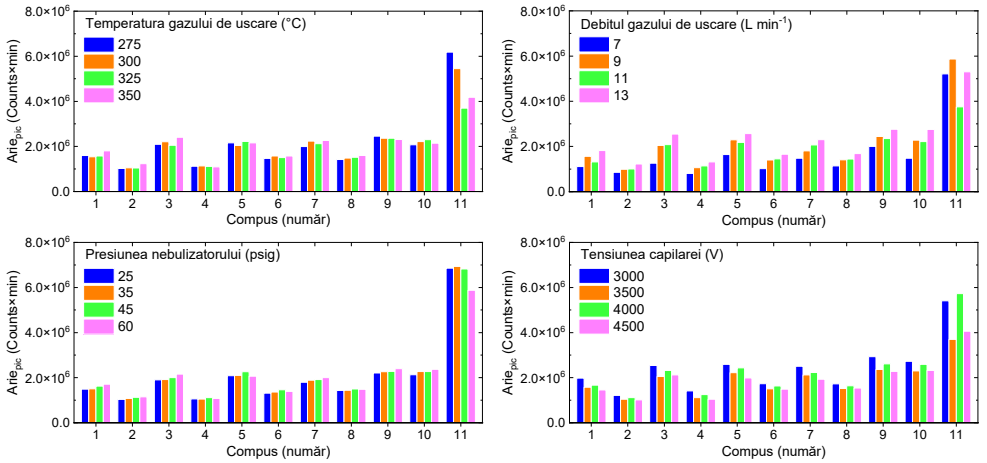


Figura II.2.7: Variaţia ariei picului în funcţie de temperatura şi debitul gazului de uscare, presiunea nebulizatorului şi tensiunea capilarei pentru setul de analiţi utilizaţi la optimizarea metodei (acid terebic (1), MBTCA (2), acid terpenilic (3), acid *trans*-norpinic (4), acid camfor-10-sulfonic (5), acid pinic (6), acid norpinonic (7), DTAA (8), acid camforic (9), acid *cis*-pinonic (10), octilsulfat (11)).

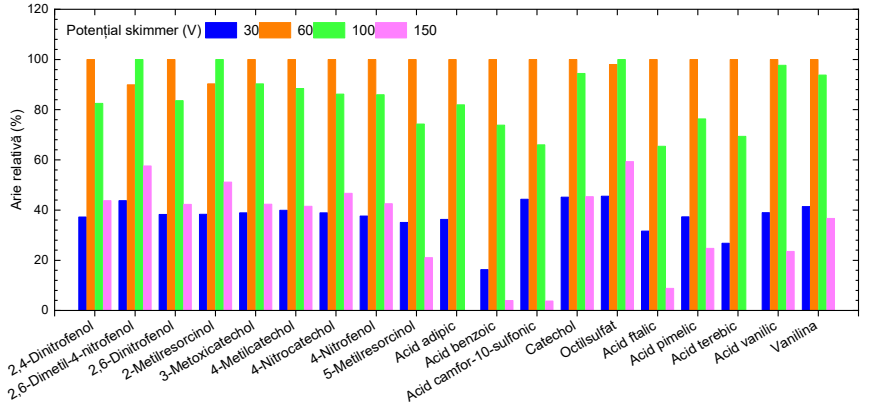


Figura II.2.8: Dependenţa ariei relative a picului cromatografic de valoarea potenţialului *skimmer-ului* pentru 19 compuşi (Amarandei et al., 2021b).

Evaluarea efectului potenţialului *skimmer-ului* asupra sensibilităţii metodei fost realizată utilizând un amestec standard de 19 compuşi. Rezultatele prezentate grafic în **Figura II.2.8** prezintă variaţia ariei picului exprimată procentual prin raportare la valoarea maximă corespunzătoare fiecărui compus în condiţiile evaluate. Rezultatele sugerează că valoarea optimă pentru potenţialul *skimmer-ului* este 60 V.

II.2.2.2 Evaluarea procesului de fragmentare a analiţilor

În ceea ce priveşte procesul de fragmentare a analiţilor, în lucrarea de faţă a fost evaluat potenţialul fragmentatorului. Astfel, s-a observat că la creşterea potenţialului fragmentatorului peste 125 V are loc o scădere generală a intensităţii ionilor moleculari (**Figura II.2.9a**), însoţită de o creştere simultană a intensităţii semnalelor fragmentelor asociate cu procesele de pierdere a CO_2 şi H_2O pentru acizii carboxilici (**Figura II.2.9b**). Rezultatele evidenţiază că aplicarea potenţialului de 150 V reduce formarea aducţilor (cu acid acetic, de exemplu).

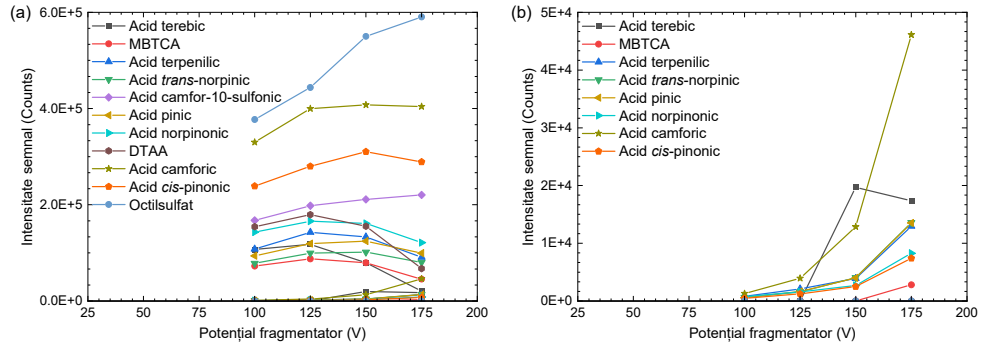


Figura II.2.9: Efectul potenţialului fragmentatorului asupra abundenţei ionului molecular $[M-H]^-$ **(a)** şi asupra ionului asociat fragmentării prin eliminarea CO_2 din acizii carboxilici $[M-H-CO_2]^-$ **(b)** (Amarandei et al., 2023b).

II.2.2.3Evaluarea influenţei presiunii nebulizatorului secundar asupra acurateţei determinării masei moleculare

În prezentul studiu a fost evaluat efectul presiunii nebulizatorului secundar, conectat la amestecul de referinţă utilizat pentru corecţia continuă a valorilor

m/z furnizate de spectrometrul de masă, asupra acurateţei măsurării raportului m/z şi, respectiv şi asupra sensibilităţii. Au fost realizate determinări utilizând domeniul de achiziţie de la 122 la 500 m/z fără introducerea amestecului de referinţă. Apoi, au fost realizate determinări pentru diferite valori ale presiunii nebulizatorului de referinţă: 0 psig, 1 psig şi 5 psig (**Figura II.2.11**).

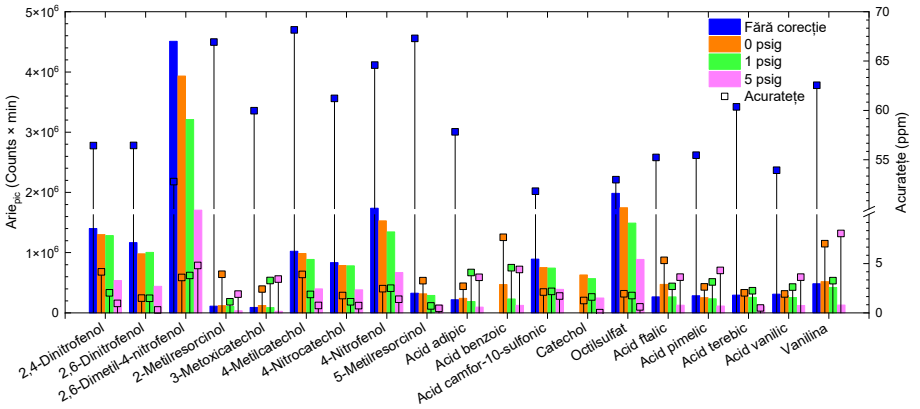


Figura II.2.11: Efectul presiunii nebulizatorului utilizat pentru introducerea amestecului de referinţă asupra intensităţii semnalului şi asupra acurateţei determinării masei moleculare (ppm). Cazuri evaluate: fără corecţie (şi achiziţie în domeniul 122-500 m/z) şi presiune de 0 psig, de 1 psig, respectiv de 5 psig (şi achiziţie în domeniul 80-1100 m/z) (Amarandei et al., 2023b).

În ceea ce priveşte precizia determinării masei moleculare, valorile au fost clar nesatisfăcătoare când nu a fost utilizat amestecul de referinţă, valorile fiind mai mari de 50 ppm (**Figura**). Luând în considerare variaţia acurateţei (< 5 ppm) şi a sensibilităţii în condiţiile evaluate, pentru metoda finală a fost selectată valoarea 1 psig pentru presiunea nebulizatorului secundar.

II.2.3 Caracterizarea metodei de analiză

II.2.3.1 Caracteristici generale ale metodei

Utilizând condiţiile optimizate pentru operarea echipamentului HPLC-ESI-ToF-MS au fost evaluaţi parametrii metodei precum acurateţea în determinarea masei moleculare, liniaritatea dependenţei semnalului analitic de concentraţia analitului, limitele de detecţie şi de cuantificare (**Tabelul II.2.5**).

Tabelul II.2.5: Parametrii caracteristici metodei de analiză HPLC-ESI-ToF-MS dezvoltată pentru identificarea şi cuantificare constituenților organici din aerosoli atmosferici (Amarandei et al., 2023b).

Nr.	Compus	FM	Masa moleculară		Curba de calibrare				LOD[(1)]	LOQ[(1)]
			Teoretică(Da)	Acurateţea (ppm)	Domeniul (μg L^{-1})	Panta	Interceptul	R^2	(μg L^{-1})/(pg m^{-3})	(μg L^{-1})/(pg m^{-3})
1	Acid D-malic	$C_4H_6O_5$	134,0215	3,84	10-1000	31,2	-2655,1	0,994	1,35 / 5,63	4,5 / 18,76
2	2-Metilresorcinol	$C_7H_8O_2$	124,0524	1,01	25-2500	107,5	-1596,3	0,999	29 / 120,83	96,66 / 402,75
3	Catecol	$C_6H_6O_2$	110,0368	-0,05	10-1000	1189,3	-9487,2	0,999	13,31 / 55,46	44,37 / 184,88
4	Acid terebic	$C_7H_{10}O_4$	158,0579	-0,93	10-1000	612,0	-791,5	0,999	0,68 / 0	2,26 / 0,01
5	Acid adipic	$C_6H_{10}O_4$	146,0579	4,54	10-1000	430,6	-80,9	0,999	7,54 / 31,43	25,15 / 104,78
6	MBTCA	$C_8H_{12}O_6$	204,0634	-0,55	8-500	406,0	-5955,9	0,999	0,91 / 3,8	3,04 / 12,65
7	Acid ftalic	$C_8H_6O_4$	166,0266	2,93	15-1500	462,2	-7888,6	0,997	8,9 / 37,09	29,67 / 123,62
8	Acid terpenilic	$C_8H_{12}O_4$	172,0736	-0,24	8-500	1145,4	-2274,3	0,999	0,49 / 2,05	1,64 / 6,85
9	3-Metoxicatecol	$C_7H_8O_3$	140,0473	2,34	8-800	261,8	-1400,9	0,997	8,92 / 37,16	29,73 / 123,87
10	5-Metilresorcinol	$C_7H_8O_2$	124,0524	-0,18	25-2500	327,5	-1478,5	0,999	0,57 / 2,37	1,89 / 7,89
11	Acid vanilic	$C_8H_8O_4$	168,0423	4,03	20-2000	423,8	-443,7	0,999	2,29 / 9,54	7,63 / 31,81
12	Acid *trans*-norpinic	$C_8H_{12}O_4$	172,0736	0,46	8-500	571,1	-747,4	0,999	1,48 / 6,16	4,93 / 20,53
13	Acid pimelic	$C_7H_{12}O_4$	160,0736	4,37	10-1000	650,8	4196,0	0,999	13,53 / 56,36	45,09 / 187,88
14	Acid camphor-10-sulfonic	$C_{10}H_{16}O_4S$	232,0769	-1,73	15-1500	1289,6	-1264,3	0,999	1,93 / 6,49	6,43 / 21,63
15	4-Metilcatecol	$C_7H_8O_2$	124,0524	-1,18	20-2000	1329,3	-23148,7	0,999	1,48 / 6,16	4,93 / 20,52
16	4-Nitrocatecol	$C_6H_5NO_4$	155,0219	-0,47	10-1000	2197,9	-16922,2	0,999	1,12 / 4,69	3,75 / 15,62
17	Vanilina	$C_8H_8O_3$	152,0473	4,81	15-1500	657,9	-2400,2	0,999	2,64 / 10,99	8,79 / 36,64
18	Acid pinic	$C_9H_{14}O_4$	186,0892	0,69	8-500	741,8	-714,7	0,999	1,04 / 4,34	3,47 / 14,46
19	Acid norpinonic	$C_9H_{14}O_3$	170,0943	-0,75	8-500	1049,2	-284,7	0,999	1,13 / 4,72	3,77 / 15,72
20	DTAA	$C_{10}H_{16}O_6$	232,0947	-1,64	8-500	689,8	-563,9	0,999	1,19 / 4,97	3,98 / 16,58
21	Acid benzoic	$C_7H_6O_2$	122,0368	-4,33	15-1500	546,8	868,9	0,999	7,67 / 31,96	25,57 / 106,54
22	2,6-dinitrofenol	$C_6H_4N_2O_5$	184,0120	-0,88	10-1000	2415,3	5053,9	0,999	4,73 / 19,72	15,78 / 65,74
23	4-Nitrofenol	$C_6H_5NO_3$	139,0269	-1,35	10-1000	3636,9	-16730,1	0,999	0,26 / 1,1	0,88 / 3,67
24	Acid camphoric	$C_{10}H_{16}O_4$	200,1049	-1,26	8-500	1459,0	-3590,5	0,999	1,56 / 8,03	5,19 / 26,77
25	Acid pinonic	$C_{10}H_{16}O_3$	184,1099	-1,35	8-500	1378,5	-6226,7	0,998	1,18 / 4,93	3,94 / 16,42
26	2,4-Dinitrofenol	$C_6H_4N_2O_5$	184,0120	-1,39	10-1000	3035,2	-11539,2	0,999	13,04 / 54,34	43,47 / 181,13
27	Octilsulfat	$C_8H_{18}O_4S$	210,0926	-0,92	10-1000	4810,3	-35283,1	0,999	4,13 / 17,19	13,75 / 57,29
28	2,6-Dimetil-4-nitrofenol	$C_8H_9NO_3$	167,0582	4,46	15-1500	7259,5	-1346,3	0,999	14,39 / 59,97	47,98 / 199,9

[(1)]LOD şi LOQ exprimate în pg m^{-3} au fost estimate considerând condiţiile procedurii de prelevare a aerosolilor atmosferici utilizând sistemul DLPI şi un volum de aer de 120 m^3.

II.2.3.2 Evaluarea efectului de matrice

Evaluarea efectului de matrice (ME) este esenţială în procesul de dezvoltare a unei metode fiabile de analiză prin LC-MS. În **Figura II.2.13** sunt reprezentate valorile determinate pentru efectul de matrice pentru 19 compuşii. Valorile medii ale efectului de matrice au fost în intervalul (84,3 - 120,1) %. S-au obţinut valori mai mari şi o variabilitate mai mare pentru 2,6-dimetil-4-nitrofenol (120,1 ± 27,6) % şi acid benzoic (119,3 ± 31,3) % la probele de aerosoli colectaţi pe filtrul de cuarţ.

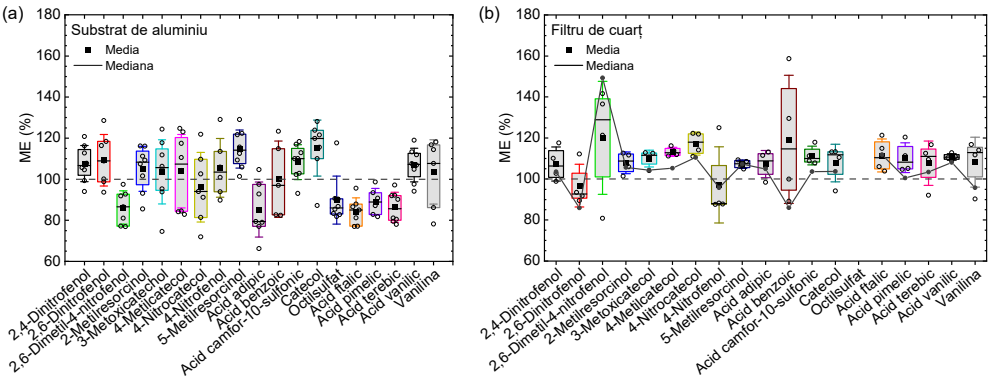


Figura II.2.13: Variaţia efectului de matrice (percentilele 25-75) pentru probe de aerosoli colectate pe substrat de aluminiu (n = 7) **(a)** şi filtru de cuarţ (n = 4) **(b)**. Prin linia continuă sunt reprezentate valorile obţinute pentru efectul de matrice evaluat prin metoda grafică.

În reprezentarea grafică a dependenţei dintre pantele curbelor de calibrare pentru analiţii aflaţi în prezenţa matricei, respectiv în solvent pur (**Figura II.2.14**) se observă comportamentul distinct al 2,6-dimetil-4-nitrofenolului.

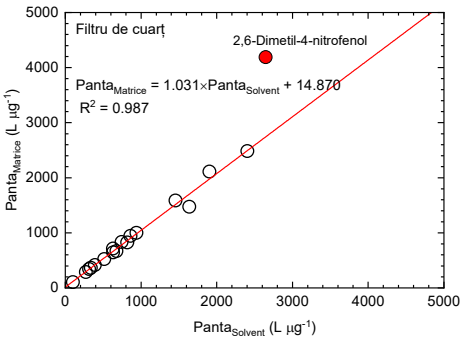


Figura II.2.14: Regresia pantelor asociate curbelor de calibrare cu matrice (aerosoli atmosferici colectaţi pe filtru de cuarţ) *versus* solvent pentru cei 19 analiţii, evidenţiind un efect de matrice mai mare pentru 2,6-dimetil-4-nitrofenol (exclus din regresia liniară a datelor) comparativ cu ceilalţi compuşi (Amarandei et al., 2020).

II.2.3.3 Evaluarea metodei de extracţie şi a stabilităţii probelor de aerosoli

Eficienţa procesului de extracţie a markerilor moleculari organici din probele de aerosoli atmosferici a fost evaluată atât pentru probele colectate pe substrat de aluminiu, cât şi pe filtrele de cuarţ. Factorul de recuperare a fost determinat utilizând probe cu adaos de standard. În **Tabelul** sunt prezentate valorile obţinute.

Tabelul II.2.6: Factorii de recuperare (media±SD, n=3) pentru aerosolii atmosferici colectaţi pe substrat de aluminiu şi filtre de cuarţ (Amarandei et al., 2023b).

Compus	**Studiul curent**				**Alte studii**
	Substrat de aluminiu		**Filtru de cuarţ**		
	Solvent de extracţie (acetonitril:apă, v/v)				
	95:5	**90:10**	**95:5**	**90:10**	
2,4-Dinitrofenol	92,5±6,4	88,1±7,5		101,9±1,5	86[a]
2,6-Dinitrofenol	87,4±10,4	75,5±11,3		89,6±4,2	
2,6-Dimetil-4-nitrofenol	79,4±7,9	85,2±15,7		76,4±14,1	95[a]
2-Metilresorcinol	106,2±8,2	88,4±6,4		92,5±3,5	
3-Metoxicatecol	95,8±14,8	87,2±2,8		87,9±6,8	
4-Metilcatecol	100,5±5,9	91,6±1,3		86,3±2,7	
4-Nitrocatecol	97,8±18,6	88,5±14,6		88,5±3,5	75[a]
4-Nitrofenol	106,7±5,2	87,9±0,2		87,5±3,7	85[a]
5-Metilresorcinol	107,2±11,4	81,2±2,0		83,6±4,9	
Acid adipic	85,2±11,9	89,4±10,4		86±4,2	104[b]; 94±7,5[c], 79±4[d]
Acid benzoic	90,1±14,8	89,9±22,6		94,9±5,7	
Acid camfor-10-sulfonic	92,9±8,1	90,6±1,7	94±10,7	85,7±6,9	74±8[d]
Acid camforic	82,4±0,6		95,2±11,3		70±11[e]
Catecol	107,8±10,1	86,2±5,8		91,4±3,6	
DTAA	72,2±16,6		76±9,8		36±13[d]
MBTCA	33,7±0,1				55[f]; 11±3[d]
Acid norpinonic	71,8±5,5		87±10,9		105[b]
Octilsulfat	71,4±8,4	97,0±10,2	66,2±12	101±8,1	91[b]
Acid ftalic	114,1±6,5	115,4±14,0		79,5±1,8	88[g]; 105±2,3[c]
Acid pimelic	98±7,0	85,3±3,6		80,9±9,1	100[b]; 96±7,5[c]
Acid pinic	82,4±11		75,5±9,9		78±14[d]; 73±6[e], 66±7[h]
Acid pinonic	73,3±6,4		90,1±15,2		76±3[d]; 72 ±11[e], 77±1[h];
Acid terebic	103±16,6	87,4±8,0	96,8±11,1	89,3±3,8	104[b]
Acid terpenilic	59,1±0,8		66,5±9,8		80±8[d]
Acid *trans*-norpinic	81,4±17,3		94,2±13,1		72±15[e]
Acid vanilic	98±6,0	80,9±7,8		83,9±4,6	94[b]
Vanilina	106,6±5,6	85,1±7,2		85±2,3	89[b]

[a](Hoffmann et al., 2007), [b](Kwiezinski et al., 2021), [c](Kitanovski et al., 2011), [d](Kristensen şi Glasius, 2011), [e](Warnke et al., 2006), [f](Emanuelsson et al., 2013), [g](Mirivel et al., 2011), [h](Feltracco et al., 2018)

Rezultatele obţinute pentru evaluarea stabilităţii probelor în raport cu analiţii consideraţi indică o pierdere globală de 0,5%, 2,8% şi 8,9% după

echilibrarea filtrului (**Figura II.2.16a**), depozitarea extractului (**Figura II.2.16b**) şi depozitarea filtrului (**Figura II.2.16c**) la congelator.

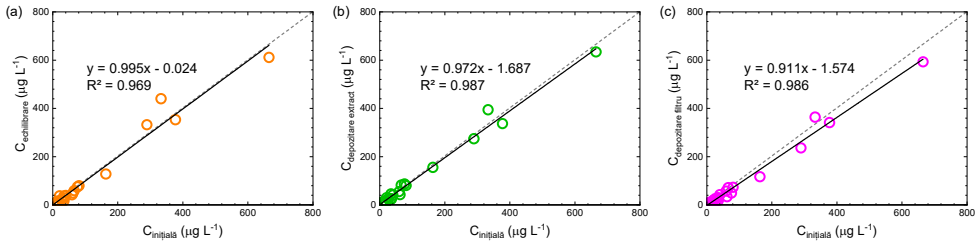


Figura II.2.16: Analiza prin regresie a concentraţiilor analiţilor după echilibrarea filtrelor **(a)**, depozitarea filtrului la congelator **(b)** şi depozitarea extractului la congelator **(c)** *versus* concentraţia iniţială (Amarandei et al., 2023b).

În baza datelor prezentate, metoda HPLC-ESI-ToF-MS dezvoltată poate fi utilizată pentru identificarea şi cuantificarea analiţilor consideraţi în aerosolii atmosferici.

II.3 INVESTIGAREA AEROSOLILOR ORGANICI SECUNDARI DIN ZONA URBANĂ IAŞI PRIN ANALIZA HPLC-ESI-ToF-MS

În Europa de Est, constituenţii organici în materia particulată atmosferică sunt puţin studiaţi. Pentru nord-estul României, studiile existente au evaluat, în primul rând, variaţia ionilor solubili în apă sau a elementelor solubile în apă din aerosoli atmosferici prelevaţi din zona urbană Iaşi (Galon-Negru et al., 2018, 2019; Arsene et al., 2011).

Teza curentă prezintă, pentru prima dată în România, o analiză chimică detaliată a constituenţilor aerosolilor organici. Constituenţi de origine biogenă, precum produşii de oxidare ai pinenului (acid pinic, acid pinonic, acid norpinonic, acid *trans*-norpinic, acid terpenilic, acid terebic, MBTCA şi DTAA) şi de origine antropogenă, precum nitroderivaţi fenolici (4-nitrofenol, 2,4-dinitrophenol, 2,6-dinitrophenol, 2,6-dimetil-4-nitrofenol, 4-nitrocatecol) sau unii acizi carboxilici (acizii vanilic, D-malic, adipic, pimelic, benzoic şi ftalic) au fost investigaţi în probe de aerosoli din zona urbană Iaşi.

II.3.1 Contribuţia aerosolilor organici secundari la materia particulată fină din zona urbană Iaşi

Concentraţiile constituenţilor organici au fost determinate în probele de aerosoli colectate în perioada 11 iulie -19 decembrie 2018 (19 evenimente, 247 probe) din zona urbană Iaşi.

În **Figura II.3.1Figura** sunt prezentate contribuţiilor relative ale ionilor solubili în apă, ale nitrofenolilor (4-nitrocatecol:4NC şi 4-nitrofenol:4NP) şi ale markerilor *α-/β*-pinenului cuantificaţi în fracţia $PM_{2,5}$ a probelor de aerosoli în ambele perioade incluse în studiu.

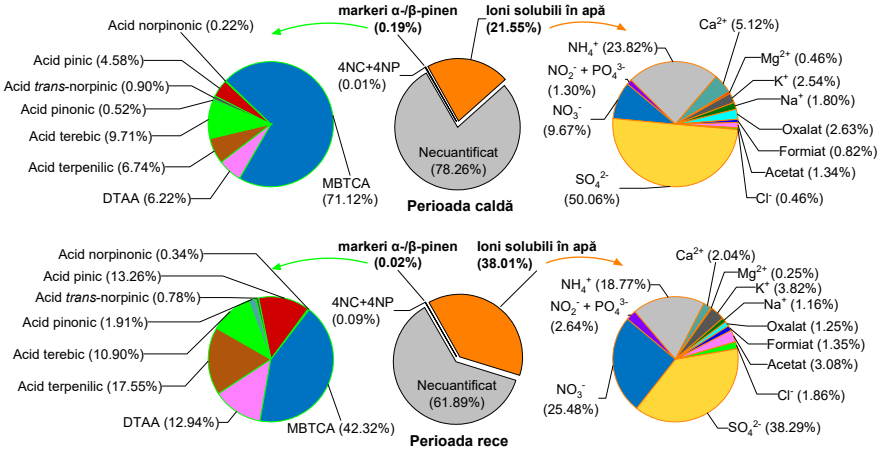


Figura II.3.1: Contribuţii relative ale ionilor solubili în apă, nitrofenolilor (4-nitrocatecol: 4NC şi 4-nitrofenol: 4NP) şi markerilor *α-/β*-pinenului cuantificaţi în fracţia $PM_{2,5}$ din probele de aerosoli colectaţi în perioada caldă (iulie-septembrie) şi rece (octombrie-decembrie) în zona urbană Iaşi (Amarandei et al., 2023a).

II.3.2 Variabilitatea temporală a markerilor moleculari asociaţi aerosolilor organici secundari

Variaţiile în timp ale concentraţiilor masice ale fracţiuni $PM_{2,5}$, precum şi ale markerilor *α-/β*-pinenului, nitrofenolilor şi ionilor solubili în apă în fracţia $PM_{2,5}$ sunt prezentate în **Figura II.3.2**.

În perioada caldă au fost observate concentraţii masice mai mari pentru produşii de oxidare ai pinenului. Aceasta poate fi determinată de o amplificare a emisiilor biogene de precursori şi de intensificarea proceselor fotochimice.

Pentru compuşii cu presiune de vapori scăzută (de exemplu, 4-nitrocatecol, MBTCA, DTAA şi acid terebic), contribuţia la faza particulată este de aşteptat să fie puţin afectată de variaţia temperaturii atmosferice care influenţează procesele de partiţie gaz-particulă. Pe de altă parte, distribuţia speciilor mai volatile, precum 4-nitrofenolul, acidul pinic, acidul pinonic şi acidul terpenilic, va fi dependentă atât de abundenţa precursorilor şi de intensitatea proceselor fotochimice cât şi de temperatură.

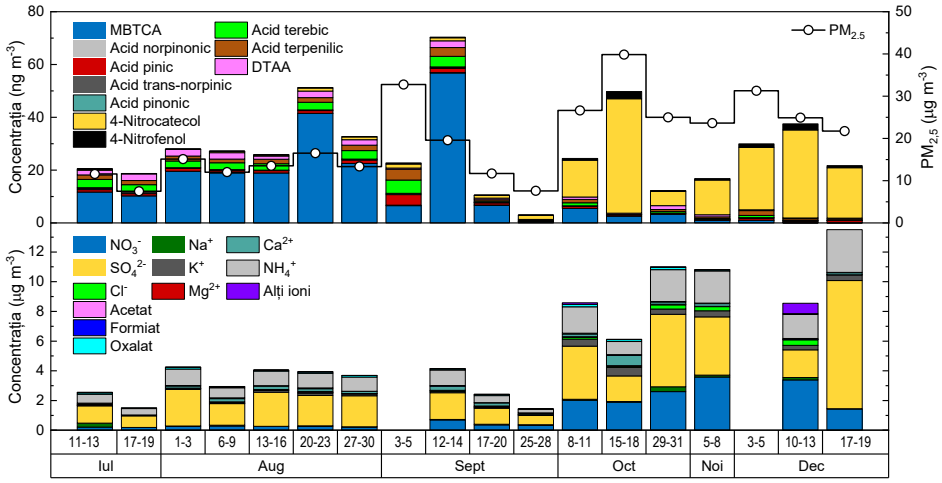


Figura II.3.2: Variaţia în timp a fracţiei $PM_{2,5}$, a markerilor *α-/β*-pinenului, a nitrofenolilor şi a concentraţiilor ionilor solubili în apă determinaţi în particule de aerosoli $PM_{2,5}$ prelevate din Iaşi, nord-estul României (Amarandei et al., 2023a).

II.3.3 Distribuţia speciilor organice după dimensiune în aerosolii atmosferici

În lucrarea de faţă au fost investigate distribuţiile după dimensiune ale concentraţiilor masice ale unor specii organice reprezentative cuantificate în aerosolii atmosferici din Iaşi, nord-estul României.

În **Figura II.3.4** sunt prezentate distribuţiile după dimensiune ale concentraţiei masice de materie particulată determinată gravimetric, ale concentraţiilor masice ale speciilor 4-nitrocatecol, 4-nitrofenol, ale produşilor de oxidare ai *α-/β*-pinenului (acid pinonic, acid pinic, acid terpenilic, acid

terebic, DTAA şi MBTCA) şi ale ionilor solubili în apă (NO_3^- şi K^+) exprimate ca medii pentru perioada caldă, respectiv rece, în aerosolii atmosferici din Iaşi.

Pentru majoritatea compuşilor investigaţi, distribuţiile după dimensiune ale concentraţiilor masice sunt bimodale, cu contribuţii predominante în modul fin, maximele fiind localizate la valori ale diametrului de 260 nm în perioada caldă şi la 381 nm în timpul perioadei reci. Dintre produşii de oxidare avansată ai *α*-/*β*-pinenului, DTAA şi MBTCA prezintă distribuţii monomodale cu maximele în domeniul de dimensiune submicrometric. În perioada caldă, distribuţia acidului terebic prezintă o distribuţie bimodală asemănătoare acidului terpenilic, cu maxime la 260 nm şi la 2,39 µm.

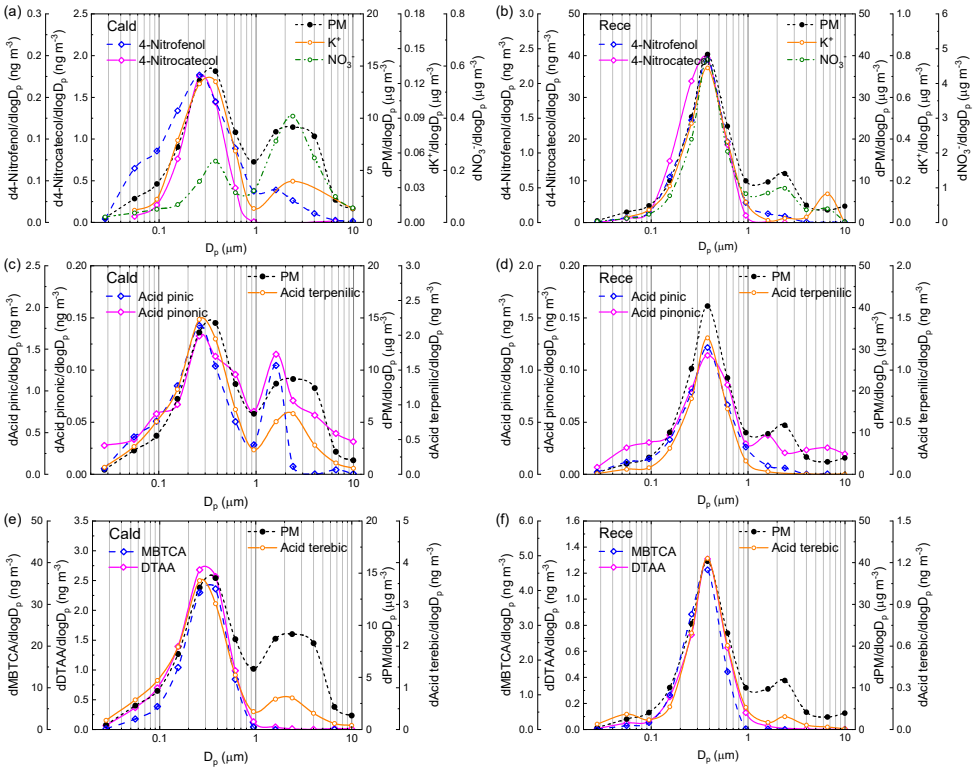


Figura II.3.4: Distribuţiile după dimensiune ale concentraţiilor masice ale markerilor α-/*β*-pinenului exprimate ca medii pentru perioada caldă (11 iulie - 28 septembrie 2018) **(a, c, e)** şi perioada rece (8 octombrie - 19 decembrie 2018) **(c, d, f)**, în aerosolii atmosferici din Iaşi (Amarandei et al., 2023a).

II.3.4 Caracterizarea aerosolilor organici din atmosfera arealului urban Iaşi prin investigarea comprehensivă a compoziţiei moleculare

Formulele moleculare identificate în probele de aerosoli analizate prin HPLC-ESI-ToF-MS au fost clasificate în funcţie de elementele constituente în următoarele patru grupe CHO, CHON, CHONS şi CHOS. Numărul total de formule identificate este 424 ± 65 şi 847 ± 121 pentru perioada caldă, respectiv perioada rece.

Valorile medii estimate pentru DBE şi X_C, evidenţiind gradul de nesaturare al compuşilor identificaţi, au fost mai mari în perioada rece (5,82 ± 0,13; 1,50 ± 0,06) faţă de perioada caldă (4,73 ± 0,33; 1,16 ± 0,08). Abundenţa normalizată a tuturor compuşilor identificaţi a fost mai mare pentru perioada rece în comparaţie cu perioada mai caldă, fiind observate diferenţe mai mari pentru grupele CHON şi CHONS. Variaţia în timp a abundenţei grupelor moleculare evaluate a prezentat un profil similar cu cel al concentraţiei masice a fracţiei $PM_{2,5}$ (**Figura II.3.6**).

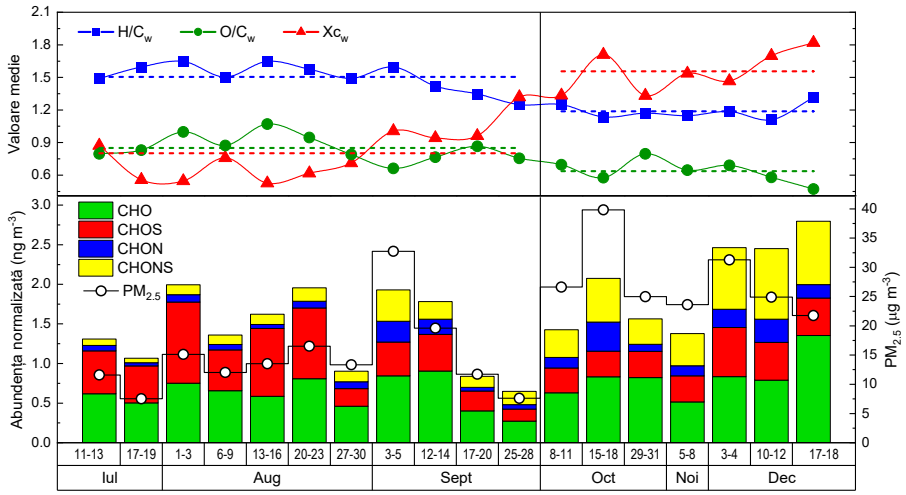


Figura II.3.6: Variaţia în timp a valorilor medii ale parametrilor H/C_w, O/C_w, X_{Cw}, abundenţa normalizată a grupelor moleculare CHON, CHONS, CHO şi CHOS alături de concentraţia masică a fracţiunii $PM_{2,5}$ (Amarandei et al., 2023a).

În **Figura II.3.7** sunt prezentate distribuţiile după dimensiune ale abundenţelor normalizate pentru grupele moleculare considerate, în perioada

caldă (**Figura II.3.7a**), respectiv rece (**Figura II.3.7b**). Grupele CHO şi CHONS prezintă distribuţii bimodale în perioada caldă, cu maxime la 381 nm, respectiv 2,39 µm.

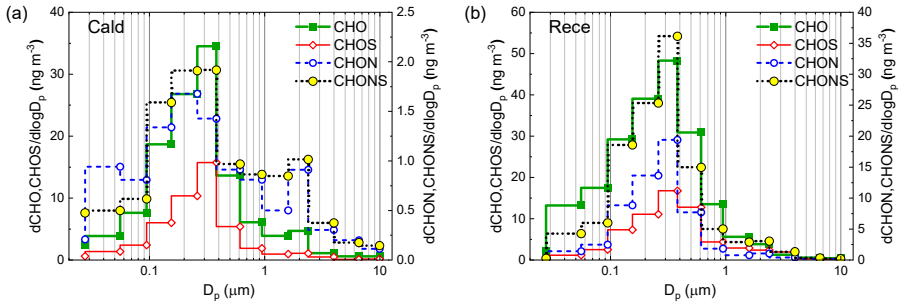


Figura II.3.7: Distribuţiile după dimensiune ale abundenţelor normalizate ale grupelor CHO, CHOS, CHON şi CHONS pentru perioada caldă (11 iulie - 28 septembrie 2018) **(a)** şi perioada rece (8 octombrie - 19 decembrie 2018) **(b)**, în aerosolii atmosferici investigaţi (Amarandei et al., 2023a).

Grupul CHOS este caracterizat de distribuţii unimodale în cele două perioade considerate. Prezenţa grupelor CHO, CHON şi CHONS în domeniul de dimensiune al particulelor grosiere în perioada caldă se datorează cel mai probabil adsorbţiei compuşilor semivolatili pe suprafaţa particulelor existente, constituite majoritar din praf mineral.

Diagramele van Krevelen prezentate în **Figura II.3.8** evidenţiază faptul că semnalele intense ale compuşilor care conţin azot se încadrează în regiunea cu valori ale raportului H/C < 1, asociată cu caracterul aromatic. Majoritatea compuşilor CHO din diagrama Van Krevelen sunt situaţi în regiunea limitată de valori pentru O/C de la 0,3 la 0,8 şi H/C de la 1,4 la 1,8 (regiunea d din **Figura II.3.8**) în care pot fi dispuşi compuşii formaţi prin procese de oxidare (ozonoliză, oxidare iniţiată de radicalul OH) a monoterpenelor (Kundu et al., 2012). În această regiune se observă o abundenţă mai mare pentru grupa CHO în perioada mai caldă (iulie, august şi septembrie). Pentru formulele CHO, în **Figura II.3.9** a fost reprezentată variaţia stării de oxidare a carbonului (OS_C) în funcţie de numărul de atomi de carbon şi valorile X_C.

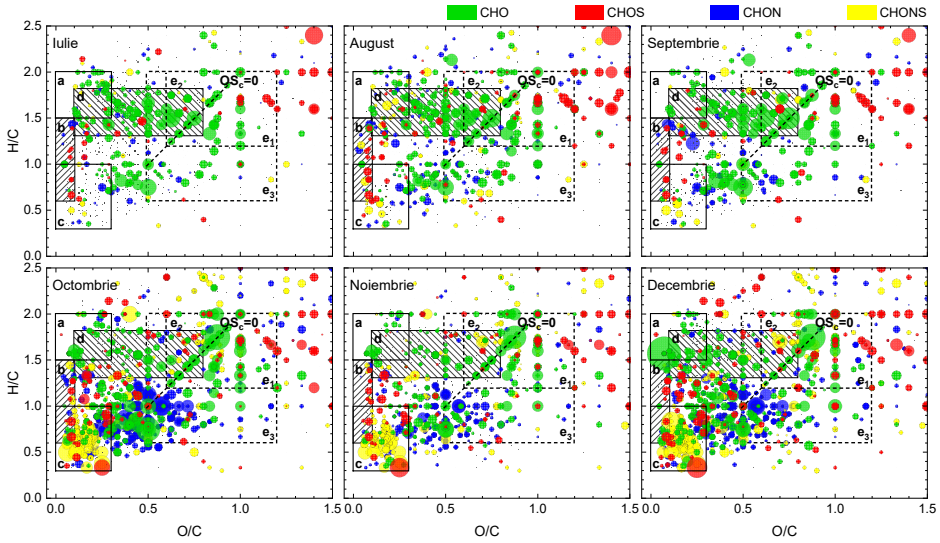


Figura II.3.8: Diagrame van Krevelen ale probelor de aerosoli atmosferici, reprezentate pentru fiecare lună, cu regiuni evidenţiate pentru compuşi alifatici **(a)**, hidrocarburi nesaturate **(b)**, hidrocarburi aromatice **(c)**, compuşi obţinuţi prin ozonoliză (inclusiv oxidare iniţiată de radicalii OH) **(d)**, HOM **(e)** (Amarandei et al., 2023a).

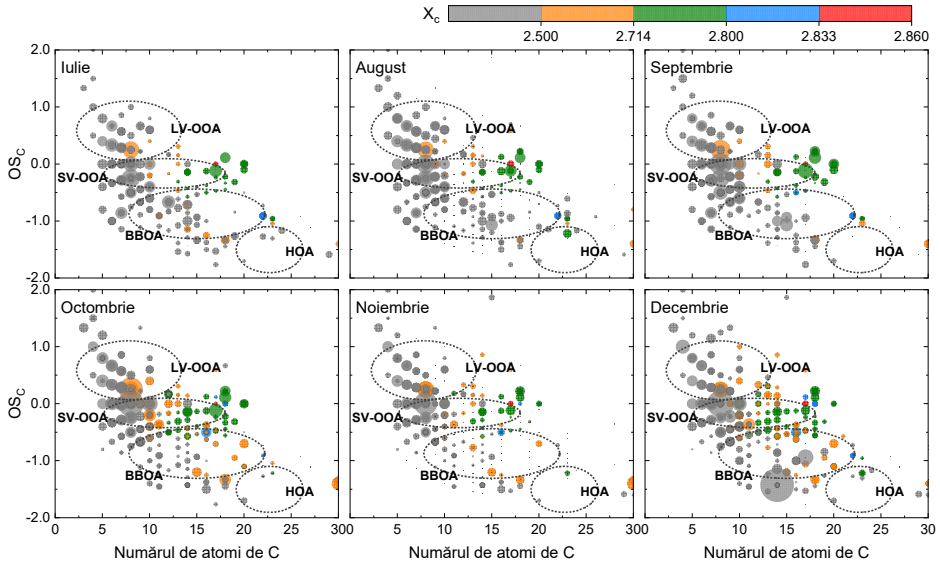


Figura II.3.9: Distribuţia OS_C în funcţie de numărul atomilor de carbon pentru grupa de formule CHO identificate în fracţia $PM_{2,5}$ a probelor de aerosoli şi evidenţierea zonelor reprezentative pentru moleculele asociate cu aerosolii organici (OAs) asemănători hidrocarburilor (HOA), OAs formaţi prin arderea biomasei (BBOA), OAs oxidaţi semivolatili (SV-OOA) şi OAs oxidaţi cu volatilitate scăzută (LV-OOA). Simboluri colorate în funcţie de X_C şi scalate în funcţie de abundenţa normalizată (Amarandei et al., 2023a).

Compuşii cu $X_C < 2,50$ sunt consideraţi alifatici, cei cu $2,50 \leq X_C < 2,71$ indică prezenţa compuşilor monoaromatici, iar cei cu $X_C \geq 2,71$ indică prezenţa compuşilor poliaromatici (Yassine et al., 2014). În studiul de faţă, numărul compuşilor mono- şi poliaromatici a fost mai mare în octombrie şi decembrie. Moleculele cu OS_C între -1 şi +1 şi cu mai puţin de 17 atomi de carbon pot fi atribuite aerosolilor organici oxidaţi semivolatili şi/sau cu volatilitate scăzută (SV-OOA şi LV-OOA), care sunt produşi prin reacţii de oxidare avansată (Kourtchev et al., 2016; Kroll et al., 2011).

II.3.5 Influenţa parametrilor meteorologici asupra variabilităţii compoziţiei chimice a aerosolilor organici

Evaluarea influenţei exercitate de condiţiile atmosferice asupra existenţei SOAs formaţi din monoterpene (pinen) a fost efectuată prin analiza raportului concentraţiei molare ($\Sigma C_2/\Sigma C_1$) dintre produşii de oxidare avansată (MBTCA, DTAA şi acid terebic) şi produşii de oxidare din primele generaţii de oxidare (acizii pinonic, pinic, *trans*-norpinonic, norpininic şi tepenilic) (**Figura II.3.10**). Rezultatele au fost evaluate luând în considerare parametrii meteorologici, cum ar fi umiditatea relativă, radiaţia solară, temperatura, viteza (WS) şi direcţia vântului, măsurate la punctul de prelevare.

Datele din prezentul studiu evidenţiază prezenţa SOAs mai puţin oxidaţi în timpul iernii. Valorile scăzute ale raportului $\Sigma C_2/\Sigma C_1$ sunt observate în perioadele cu radiaţie solară mai intensă (20-23 august şi 12-14 septembrie) (**Figura II.3.10**).

În perioada 27-30 august, 25-28 septembrie şi 29-31 octombrie, concentraţiile de $PM_{2,5}$, 4-nitrofenol şi 4-nitrocatecol (**Figura II.3.10**) au fost la un nivel mai scăzut atunci când atmosfera a fost caracterizată de niveluri mai ridicate ale vitezei vântului. Prin urmare, în aceste condiţii, fenomenul de diluţie ar putea explica concentraţia scăzută a masei particulelor fine şi o

concentraţie mai redusă a compuşilor nitroaromatici care ar putea fi asociaţi cu surse locale.

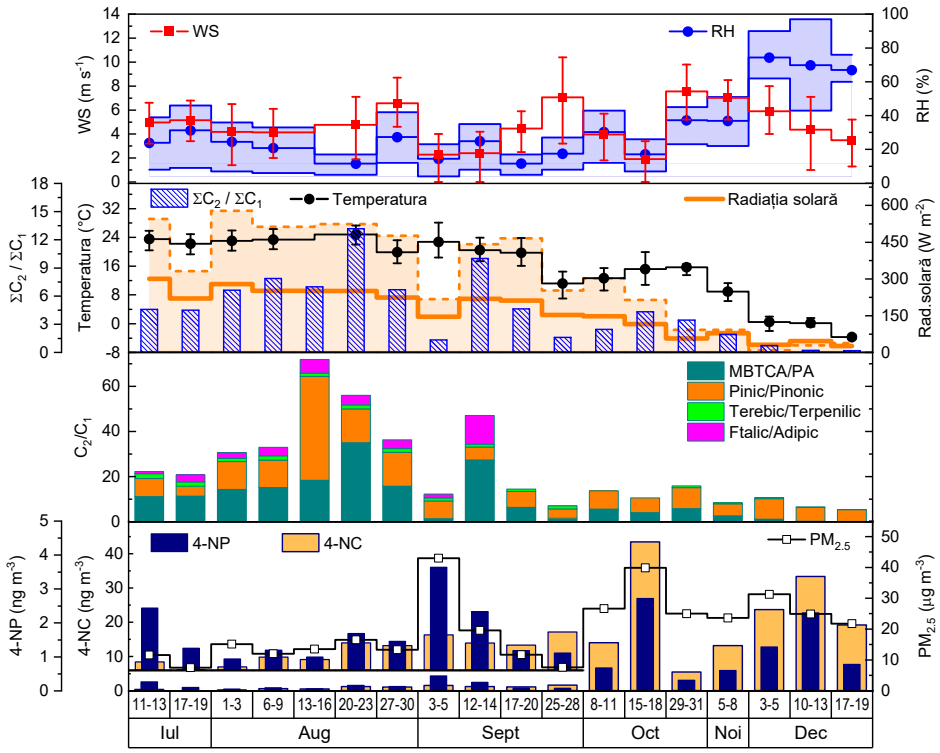


Figura II.3.10: Variaţia în timp a parametrilor meteorologici, a raportului sumelor concentraţiilor molare ($\Sigma C_2/\Sigma C_1$) dintre produşii de oxidare avansată şi produşii mai puţin oxidaţi, rapoartele concentraţiilor molare pentru specii selectate şi concentraţiile masice pentru 4-nitrocatecol (4NC) şi 4-nitrofenol (4NP) în fracţia $PM_{2,5}$ (Amarandei et al., 2023a).

Traiectoriile maselor de aer pentru un timp de 48 de ore anterior sosirii la locaţia investigată, la 500 m altitudine, direcţia şi viteza vântului alături de distribuţia relativă a constituenţilor organici pentru evenimentele 20-23 august, 3-5 septembrie şi 15-18 octombrie sunt prezentate în **Figura II.3.11**. Evenimentul din 3-5 septembrie pare să fie puternic influenţat de transportul turbulent al maselor de aer, iar evenimentul 15-18 octombrie a fost influenţat de o incidenţă mai mare a incendiilor (Amarandei et al., 2023a) în regiunile din proximitate, poziţionate pe direcţia traiectoriilor maselor de aer.

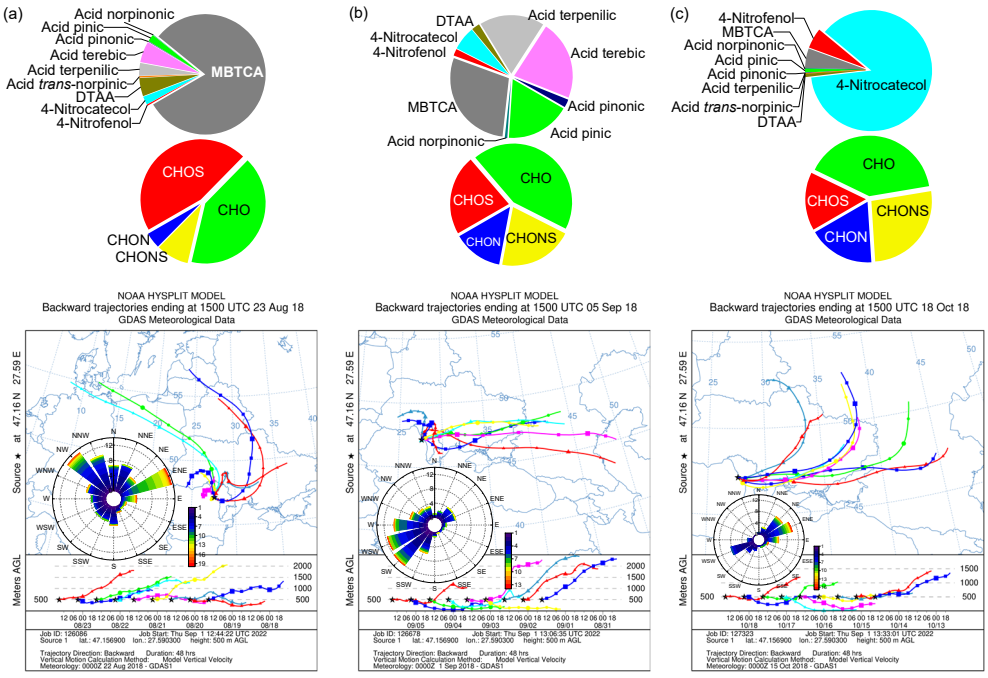


Figura II.3.11: Distribuţia relativă a constituenţilor organici, direcţia şi viteza vântului alături de traiectoriile maselor de aer la 500 m altitudine pentru evenimentele de prelevare 20-23 august **(a)**, 03-05 septembrie **(b)** şi 15-18 octombrie **(c)** (Amarandei et al., 2023a).

II.3.6 Identificarea asocierilor dintre constituenţii aerosolilor atmosferici din zona urbană Iaşi

Pentru evaluarea potenţialelor surse de aerosoli organici au fost evaluate, în primul rând, asocierile dintre compuşii cuantificaţi în probele de aerosoli.

Pentru evaluarea surselor, baza de date a fost evaluată prin analiza PMF, PCA, realizarea matricei de corelaţie şi prin regresii liniare. Baza de date implicată în analiza PMF a fost constituită din 12 variabile şi 51 de observabile. Speciile considerate „weak” în modelul aplicat au fost PM, 4-nitrofenol şi acidul pinic.

Prin analiza PMF a bazei de date pentru perioada 11 iulie - 19 decembrie 2018 au fost identificaţi şase factori pentru ionii solubili în apă şi markerii SOA determinaţi în fracţia $PM_{2,5}$ colectată la staţia AMOS. Pe baza

concentraţiei/contribuţiei speciilor considerate markeri ai diferitor surse, factorii discriminaţi prin analiza PMF au fost definiţi în acord cu detaliile prezentate în **Tabelul II.3.6**.

Tabelul II.3.6: Atribuirea factorilor discriminaţi prin analiza PMF pentru fracţia $PM_{2,5}$ a aerosolilor atmosferici din zona urbană Iaşi.

Factor	Denumire	Specii chimice reprezentative
Factor 1	▪ arderea biomasei	▪ K^+
Factor 2	▪ formare secundară din precursori organici biogeni proaspăt formaţi	▪ acid pinic, acid terebic şi acid terpenilic
Factor 3	▪ formare secundară din precursori organici biogeni cu oxidare avansată	▪ DTAA şi MBTCA
Factor 4	▪ aerosoli organici antropogeni	▪ 4-nitrocatecol şi 4-nitrofenol
Factor 5	▪ formare secundară din precursori anorganici	▪ SO_4^{2-} şi NH_4^+
Factor 6	▪ nitrat	▪ NO_3^-

Profilurile celor şase factori sunt prezentate în **Figura II.3.14**.

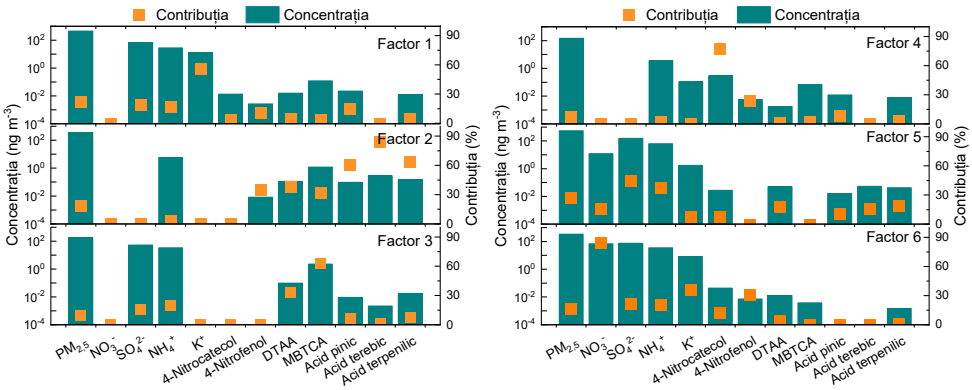


Figura II.3.14: Contribuţiile relative şi concentraţiile speciilor chimice determinate pentru cei şase factori evindenţiaţi prin analiza PMF pentru fracţia $PM_{2,5}$ a aerosolilor separaţi după dimensiune din atmosfera zonei urbane Iaşi (Amarandei et al., 2021c).

Analiza PCA a condus la separarea a patru factori, după cum este prezentat în **Figura II.3.16**, în **Tabelul II.3.7** şi **Tabelul II.3.8**. În **Figura II.3.16b**, care prezintă dispunerea primilor trei factori, se observă gruparea speciilor anorganice de nitroderivaţii aromatici şi markerii pentru pinen. Factorii discrminaţi sunt reprezentativi pentru categoriile de surse majore (**Tabelul II.3.8**).

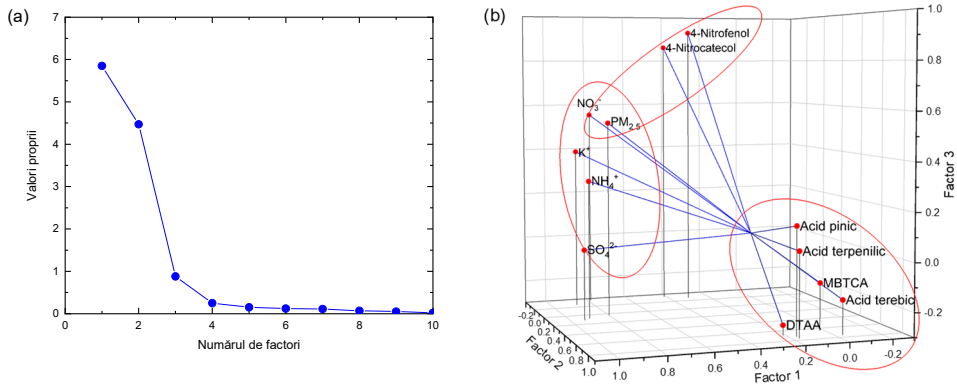


Figura II.3.16: Diagrama valorilor proprii pentru stabilirea numărului de factori **(a)** şi reprezentarea grafică a primilor trei factori **(b)** (Amarandei et al., 2021c).

Tabelul II.3.7: Contribuţia factorilor discriminaţi prin analiza PCA a constituenţilor aerosolilor atmosferici.

Parametrii	**Factor 1**	**Factor 2**	**Factor 3**	***Factor 4*** [(1)]
PM	0,80	0,24	0,53	*-0,04*
NO_3^-	0,78	-0,15	0,55	*0,04*
SO_4^{2-}	0,94	0,32	0,00	*0,01*
NH_4^+	0,91	0,29	0,29	*-0,05*
K^+	0,88	-0,06	0,39	*0,02*
4-Nitrocatecol	0,41	-0,13	0,86	*0,02*
4-Nitrofenol	0,30	-0,07	0,93	*0,03*
DTAA	0,21	0,89	-0,26	*-0,13*
MBTCA	0,02	0,85	-0,10	*-0,51*
Acid pinic	0,17	0,93	0,14	*0,09*
Acid terebic	-0,04	0,96	-0,16	*0,07*
Acid terpenilic	0,17	0,97	0,05	*-0,01*
Cumulativ (%)	**49**	**86**	**93**	***96***

[(1)] Factorul 4 a fost luat în considerare pentru evidenţierea separării MBTCA asociat cu oxidarea avansată a α-pinenului de ceilalţi produşi de oxidare ai acestui precursor.

Tabelul II.3.8: Atribuirea factorilor obţinuţi prin analiza PCA cu patru factori.

Factor	**Denumire**	**Specii chimice reprezentative**
Factor 1	▪ arderea biomasei şi formare secundară din precursori anorganici	▪ K^+, SO_4^{2-}, NH_4^+ şi NO_3^-
Factor 2	▪ formare secundară din precursori organici biogeni	▪ DTAA, MBTCA, acid pinic, acid terebic şi acid terpenilic
Factor 3	▪ formare secundară din precursori organici antropogeni şi nitrat	▪ 4-nitrocatecol 4-nitrofenol şi NO_3^-
Factor 4	▪ formare secundară din precursori organici biogeni cu oxidare avansată	▪ MBTCA

În **Figura II.3.18** este prezentată matricea factorilor de corelaţie Pearson, în care au fost incluse variabile reprezentative asociate fracţiei $PM_{2,5}$ în aerosolii colectaţi din atmosfera arealului urban Iaşi.

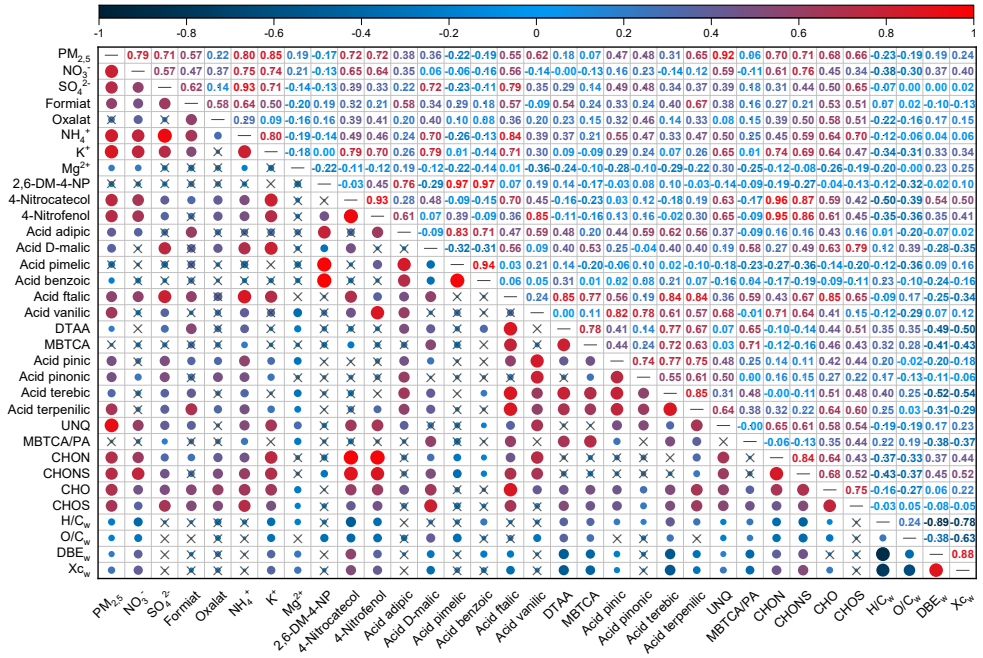


Figura II.3.18: Matricea de corelaţie (coeficienţii Pearson) incluzând concentraţia masică a fracţiunii $PM_{2,5}$, a analiţilor cuantificaţi în fracţia $PM_{2,5}$ şi parametrii asociaţi compoziţiei moleculare (Amarandei et al., 2023a).

II.4 DETERMINAREA HIDROCARBURILOR AROMATICE POLICICLICE ŞI A DERIVAŢILOR MONOAROMATICI ÎN AEROSOLII ATMOSFERICI PRIN UHPLC-DAD-FLD

Etapele parcurse în dezvoltarea metodei au implicat separarea a 18 PAHs-uri: naftalena (Nap), 1-metilnaftalena (1MeNap), 2-metilnaftalena (2MeNap), acenaftilen (Acy), acenaften (Ace), fluoren (Flu), fenantren (Phe), antracen (Ant), fluoranten (Fla), piren (Pyr), benz[*a*]antracen (BaA), crisen (Chry), benzo[*b*]fluoranten (BbF), benzo[*k*]fluoranten (BkF), benzo[*a*]piren (BaP), dibenzo[*a,h*]antracen (dBahAnt), benzo[*g,h,i*]perilena (BghiPer), indeno[*1,2,3-cd*]piren (IndP), dintre care 16 (fără 1MeNap şi 2MeNap) sunt

propuse ca poluanţi prioritari de către US EPA (United States Environmental Protection Agency).

II.4.1 Optimizarea condiţiilor cromatografice şi de detecţie a hidrocarburilor aromatice policiclice

Pentru separarea PAHs-urilor au fost testate două coloane analitice cu fază staţionară identică (C18, Zorbax Eclipse Plus, diametrul particulelor fiind de 1,8 µm şi diametrul coloanei de 2,1 mm), dar cu lungime diferită, 50 mm respectiv 100 mm. Au fost testate diferite programe de eluţie în gradient cu acetonitril şi apă ultrapură, la diferite debite ale fazelor mobile şi diferite temperaturi de termostatare a coloanei.

Pentru atribuirea picurilor cromatografice au fost utilizate spectrele de excitare şi emisie, precum şi evaluarea purităţii picurilor identificate. Speciile BfF şi BaP, precum şi dBahAnt, BghiPer şi IndP au fost co-eluate în condiţiile iniţiale de separare cromatografică (**Figura II.4.1**).

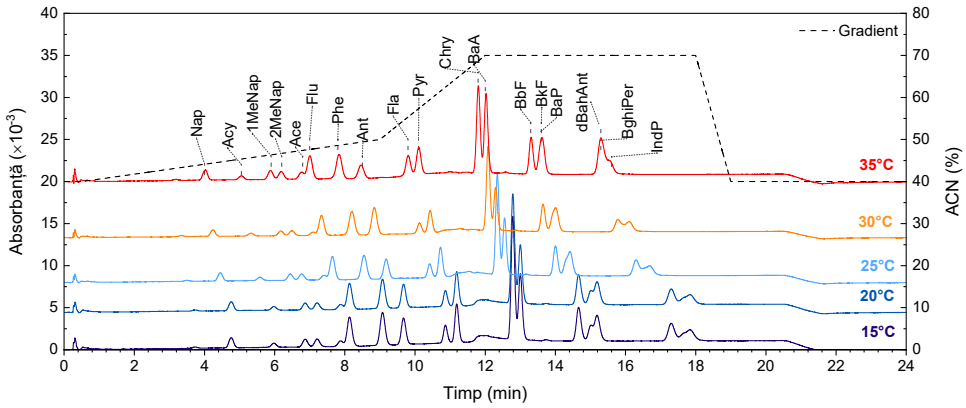


Figura II.4.1: Cromatograme reprezentative pentru evaluarea efectului temperaturii coloanei (Zorbax Eclipse Plus, 2,1×50 mm, 1,8 µm) asupra separării analiţilor şi gradientul aplicat pentru eluţie cu acetonitril (ACN) şi apă ultrapură la debitul de 0,4 mL min^{-1} (cromatograme achiziţionate cu DAD la lungimea de undă de 270 nm; probă standard cu concentraţia analiţilor de 100 ppb fiecare).

După evaluarea efectului temperaturii de termostatare a coloanei asupra eficienţei separării s-a constatat că la temperatură scăzută (15 °C) separarea este mai eficientă.

După cum este prezentat în **Figura II.4.2**, rezoluţia la separarea speciilor BkF şi BaP (rezoluţie 1,09), dBahAnt şi BghiPer (rezoluţie 2,00) s-a schimbat semnificativ la separarea realizată pe o coloană Zorbax Eclipse Plus cu lungimea de 100 mm. Cu toate acestea, rezoluţia la separarea speciilor BghiPer şi IndP nu a fost îmbunătăţită, în acest caz, fiind realizată diminuarea contribuţiilor interferenţelor prin măsurarea emisiei la 420 nm (BghiPer) şi 525 nm (IndP).

Rezultatele obţinute evidenţiază sensibilitatea superioară a detecţiei FLD, cu rapoarte semnal/zgomot cuprinse între 45 (Fla) sau 24 (IndP, cu detecţie la λ_{em} = 525 nm) şi 754 (Ant), comparativ cu achiziţia cu DAD (la 260 nm), pentru care valorile sunt de la 4,3 (Nap) la 42 (Chy).

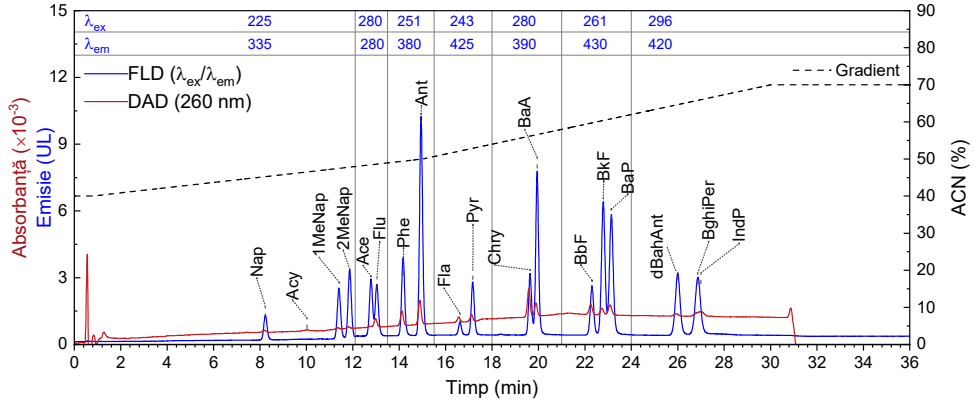
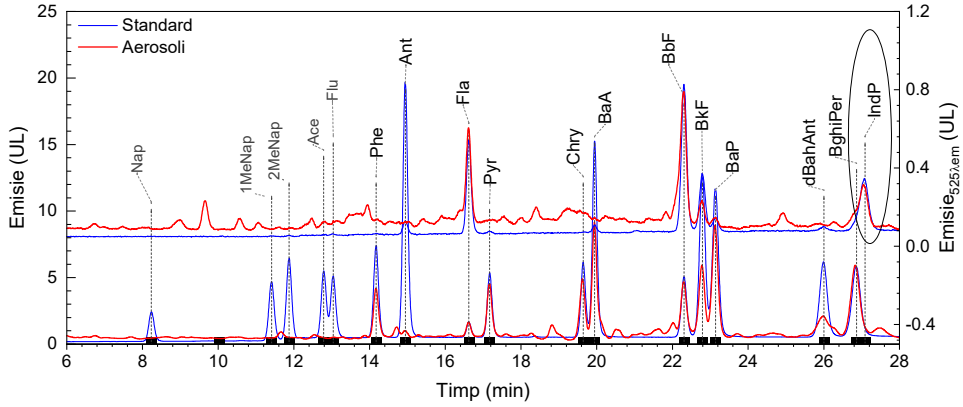


Figura II.4.2: Cromatograme evidenţiind separarea PAHs-urilor utilizând coloana Zorbax Eclipse Plus (2,1×100 mm, 1,8 µm) cu eluţie în gradient la debitul de 0,4 mL min^{-1} şi termostatarea coloanei la 15 °C (concentraţia analiţilor individuali de 8 ppb) (Amarandei et al., 2021a).

În **Figura II.4.4** sunt prezentate cromatograme reprezentative pentru probe de aerosoli atmosferici colectaţi din zona urbană Iaşi, alături de o probă standard. Testele realizate au evidenţiat prezenţa următorilor 12 compuşi: Phe, Ant, Fla, Pyr, Chry, BaA, BbF, BkF, BaP, dBahAnt, BghiPer, IndP. Printre aceşti compuşi se află şi benzo[*a*]pirenul (BaP, t_R 23,1 min), specia pentru care efectul carcinogen la om a fost confirmat (EEA, 2018).



FiguraII.4.4: Cromatograme care evidenţiază separarea celor 18 PAHs-uri pentru o probă standard şi o probă de aerosoli atmosferici colectaţi în Iaşi (stagiul 5 al impactorului DLPI, prelevare 8-11 martie 2021) (Amarandei et al., 2021a).

II.4.2 Extracţia şi determinarea hidrocarburilor aromatice policiclice în aerosolii atmosferici

În studiul curent au fost realizate teste pentru extracţia PAHs-urilor din probe de aerosoli atmosferici cu acetonitril şi hexan:acetonă (1:1) folosind un agitator orbital (2000 rpm, 60 min). Testele realizate cu probe standard, fără matricea probei, au indicat faptul că etapa de schimbare de solvent şi preconcentrare determină pierderi majore (recuperare < 40 %) ale compuşilor cu mai puţin de 4 nuclee (Nap, Ace, Flu, Phe şi Ant) în structura moleculei, datorită volatilităţii mai mari a acestora (**Figura II.4.6**).

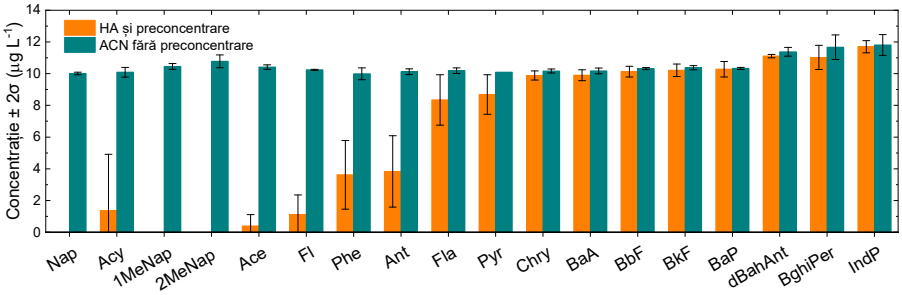


Figura II.4.6: Variaţia concentraţiei PAHs-urilor măsurată pentru probe standard (fără matricea probei) supuse etapelor preparative necesare extracţiei cu amestec hexan:acetonă (1:1, v/v) cu etapă de schimbare de solvent prin evaporare în curent de azot şi cu acetonitril fără schimbare de solvent (n = 3) (Amarandei et al., 2021a).

În cadrul acestui studiu, a fost realizată cuantificarea PAHs-urilor în probe de aerosoli atmosferici colectaţi cu sistemul DLPI în perioada 8-11 martie 2021, la staţia AMOS. Rezultatele obţinute au evidenţiat că extracţia PAHs-urilor prin utilizarea acetonitrilului drept solvent de extracţie şi fără pre-concentrare conduce la rezultate comparative, chiar mai bune decât utilizarea amestecului hexan:acetonă (1:1).

Concentraţiile cumulative, din cele trei stagii (05-07), pentru fiecare specie în parte nu depăşesc 0,72 ng m^{-3} (**Figura II.4.8**). Concentraţia cumulativă pentru benzo[*a*]piren (BaP) (0,48 ng m^{-3}) nu depăşeşte valoarea de referinţă de 1 ng m^{-3} (în PM_{10}) stabilită la nivel european (EEA, 2018).

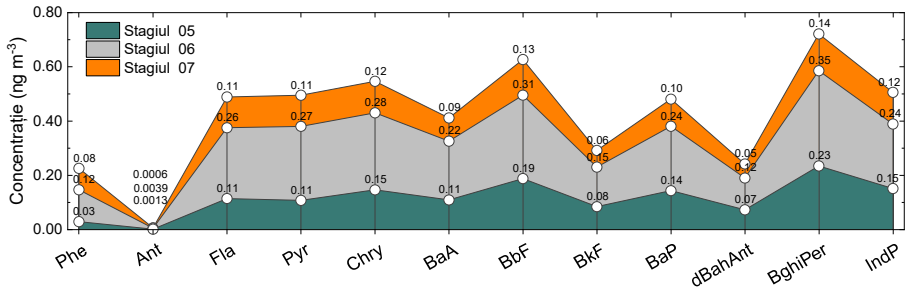


Figura II.4.8: Concentraţiile cumulative ale PAHs-urilor determinate în probele de aerosoli colectaţi cu sistemul DLPI (Stagiile 05, 06 şi 07) în perioada 8-11 martie 2021 la staţia AMOS folosind pentru extracţie acetonitril.

Este foarte posibil ca pentru fracţia reglementată (în PM_{10}), concentraţia de referinţă să fie depăşită deoarece stagiile pentru care au fost realizate determinări reprezintă doar o parte din fracţia PM_{10}, acestea fiind corespunzătoare diametrului particulelor ($D_{50\%}$) de 0,260 µm (Stagiul 05), 0,381 µm (Stagiul 06) şi 0,612 µm (Stagiul 07).

II.4.3 Determinarea constituenţilor organici din aerosolii atmosferici prin UHPLC-DAD

În această secţiune sunt prezentate rezultatele obţinute în urma testelor realizate pentru identificare şi cuantificare prin UHPLC-DAD a acizilor aromatici: acid ftalic (oPA), acid tereftalic (tPA), acid isoftalic (iPA), acid

vanilic (VA), acid siringic (SiA) şi acid benzoic (BA) şi a nitroderivaţilor aromatici: acid 3-nitrosalicilic (3NSA), 5-nitrosalicilic (5NSA), 4-nitroguaiacol (4NG), 2-nitrofenol (2NP), 4-nitrofenol (4NP), 2,4-dinitrofenol (2,4dNP), 2,6-dinitrofenol (2,6dNP), 2-metil-4-nitrofenol (2M4NP), 2,6-dimetil-4-nitrofenol (2,6dMNP), 5-metil-2-nitrofenol (5M2NP), 3-nitrocatecol (3NC), 4-nitrocatecol (4NC), 3-nitro-5-metilcatecol (3N5MC) şi 5-nitro-4-metilcatecol (5N4MC). Dintre speciile enumerate, acizii oPA, VA şi BA şi nitroderivaţii 4NP, 2,4dNP, 2,6dNP şi 4NC au fost identificaţi şi cuantificaţi prin HPLC-ESI-ToF-MS.

Scopul testelor experimentale a constat în evaluarea potenţialului tehnicii de a permite cuantificarea analiţilor enumeraţi în probele de aerosoli, precum şi compararea parţială a rezultatelor cu cele obţinute prin analiza efectuată cu HPLC-ESI-ToF-MS. După testarea diferitelor programe de eluţie în gradient cu acetonitril şi apă acidulată cu acid acetic, a fost obţinută separarea cromatografică a celor 20 de compuşi (**Figura II.4.10**). Cromatogramele prezentate pentru probe de aerosoli atmosferici evidenţiază numeroase semnale pentru specii distincte de cele existente în amestecurile de standarde considerate, iar profilul picurilor şi puritatea evaluată din spectrele de absorbţie achiziţionate indică numeroase interferenţe.

Pentru a realiza comparaţii valide între metodele de analiză prin UHPLC-DAD şi HPLC-ESI-ToF-MS a constituenţilor aerosolilor organici, au fost consideraţi compuşii 4NC şi 4NP. 4-Nitrocatecolul a fost determinat prin UHPLC-DAD prin măsurarea absorbanţei la 350 nm şi 380 nm. Dintre acestea, se observă că determinarea la lungimea de undă de 380 nm conduce la rezultate care sunt într-o concordanţă (8 % diferenţa) mai bună cu cele obţinute prin HPLC-ESI-ToF-MS (**Figura II.4.13a**), contribuţia interferenţei determinate de 5NSA fiind mai redusă la lungimea de undă de 380 nm. Pentru 4NP, a fost observată o supraestimare considerabilă a concentraţiilor

determinate prin UHPLC-DAD (59 %) (**Figura II.4.13b**) determinată de existenţa altor compuşi care prezintă interferenţe.

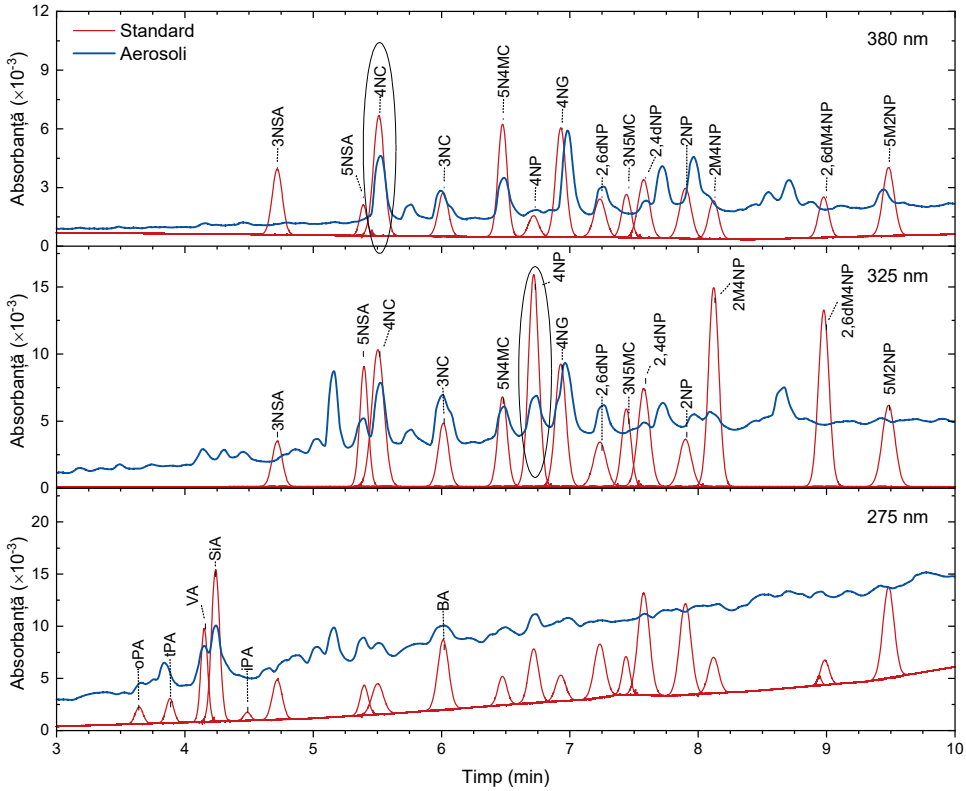


Figura II.4.10: Cromatograme ce evidenţiază separarea a 20 compuşi aromatici UHPLC, utilizând coloana Zorbax Eclipse Plus, 2,1×100 mm, 1,8 µm şi achiziţia cu detector DAD la 3 lungimi de undă pentru probele standard (concentraţii individuale ~ 1,25 mg L^{-1}) şi pentru o probă de aerosoli atmosferici (10-13 decembrie 2018, Stagiul 06).

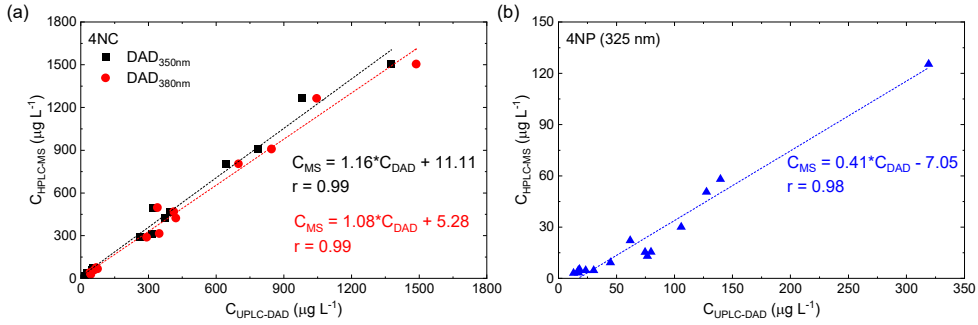


Figura II.4.13: Analiza prin regresie liniară a concordanţei dintre concentraţiile determinate prin analiza probelor de aerosoli atmosferici prin HPLC-ESI-ToF-MS *versus* UHPLC-DAD pentru 4NC **(a)** şi 4NP **(b)**.

II.5 UTILIZAREA HR-ToF-AMS PENTRU ANALIZA ÎN REGIM *ONLINE* A AEROSOLILOR ORGANICI

II.5.1 Calibrarea spectrometrului de masă pentru analiza aerosolilor

Pentru a asigura funcţionarea echipamentului HR-ToF-AMS în condiţii optime, este necesară realizarea unor calibrări specifice.

O primă calibrare a fost realizată pentru debitul de prelevare, apoi pentru discriminarea particulelor în funcţie de dimensiune. Pentru a asocia viteza particulelor cu diametrul aerodinamic în vid, este necesară realizarea unei curbe de calibrare a dimensiunii particulelor cunoscute şi a vitezelor acestora. În acest studiu calibrarea a fost efectuată folosind aerosoli de nitrat de amoniu, acoperind un interval de dimensiuni de la aproximativ 70 la 400 nm.

În **Figura II.5.2a** şi **Figura II.5.2b** sunt prezentare rezultatele etapei de calibrare a vitezei de deplasare funcţie de diametrul particulelor la nivelul PToF.

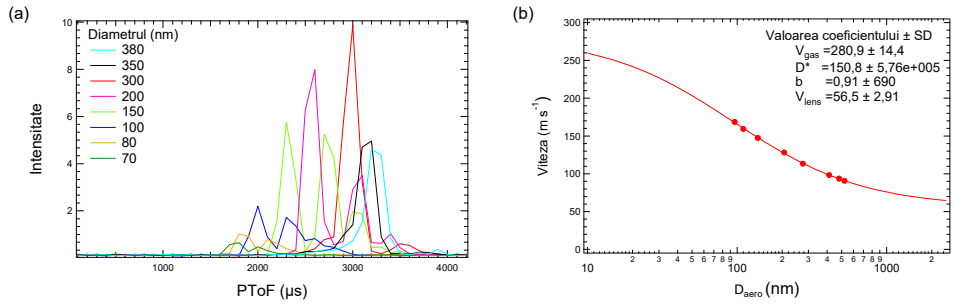


Figura II.5.2: Distribuţia în timp a particulelor de nitrat de amoniu de diferite dimensiuni (70 - 380 nm) în interiorul PToF **(a)** şi variaţia vitezei particulelor de aerosoli funcţie de diametrul aerodinamic al particulelor de azotat de amoniu **(b)**.

Pentru determinarea eficienţa de ionizare au fost utilizate particule de NH_4NO_3 cu dimensiunea de 300 nm, selectată cu DMA (**Figura II.5.3a**). Valorile măsurate de HR-ToF-AMS (DAQ) sunt reprezentate în funcţie de cele obţinute utilizând CPC (**Figura II.5.3b,c**), iar parametrii obţinuţi prin regresie liniară sunt utilizaţi pentru procesarea datelor achiziţionate.

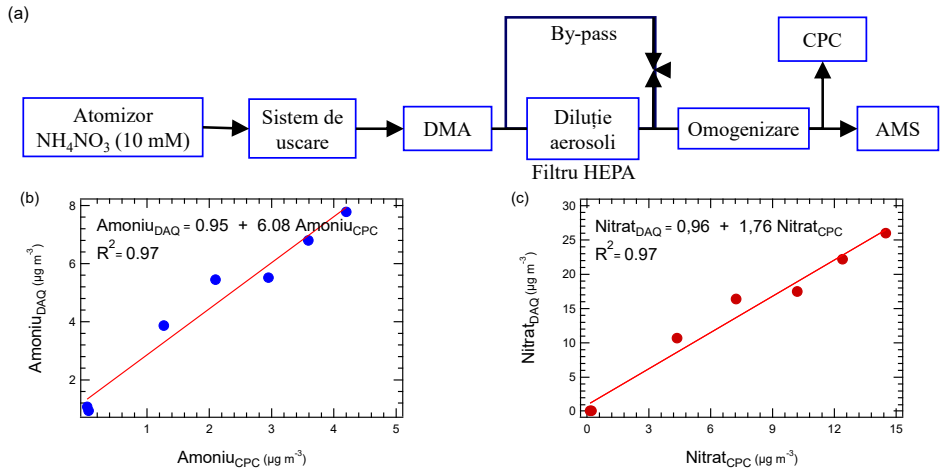


Figura II.5.3: Configuraţia utilizată pentru calibrarea EI **(a)** şi variaţia concentraţiei masice a amoniului **(a)** şi a nitratului **(c)** determinat de HR-ToF-AMS funcţie de concentraţia estimată din datele CPC (Amarandei et al., 2018).

II.5.2 Investigaţii realizate cu sistemul HR-ToF-AMS pentru un mediu specific unui laborator

Testele realizate pentru evaluarea răspunsului instrumentului au constat în achiziţia de date din mediul *indoor* pentru aproximativ 13 ore. Spaţiul în care au fost efectuate determinările este reprezentat de Laboratorul de investigare a proceselor fizico-chimice din atmosferă şi de testare de noi tehnologii ecologice de distrugere a poluanţilor gazoşi din cadrul Centrului CERNESIM.

Analiza datelor furnizate de HR-ToF-AMS a fost realizată cu pachetele software dedicate pentru analiza unor astfel de date: SQUIRREL (SeQUential Igor data RetRiEvaL; v1.6W) şi PIKA (v1.20W) (https://cires1.colorado.edu/jimenez-group/ToFAMSResources/). Procesarea prin deconvoluţia semnalelor a vizat reducerea la minimum a semnalului rezidual (< 5 %).

Analiza spectrului de masă total al aerosolilor (**Figura II.5.5**) evidenţiază dominanţa semnalelor corespunzătoare fragmentelor specifice hidrocarburilor $C_nH_{2n\pm1}^+$, la valori ale m/z egale cu 41, 43, 44, 55, 57, 69, 71, 83, 85 etc, precum şi cele pentru amoniu, sulfat, nitrat şi clorură.

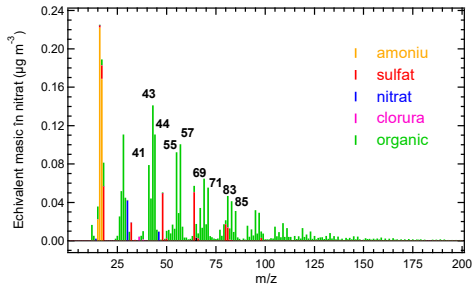


Figura II.5.5: Spectrul de masă total al aerosolilor colectaţi în spaţiul interior al laboratorului, cu evidenţierea unor semnale reprezentative specifice fracţiunii organice (Amarandei et al., 2018).

Utilizând semnalul HR-ToF-AMS, care este proporţional cu masa particulelor, au fost obţinute distribuţiile după dimensiune ale concentraţiilor determinate pentru diferite fragmente ($dM/dlog_{10}d_{va}$). În **Figura II.5.6a** sunt prezentate distribuţiile după dimensiune ale fracţiei organice totale, nitrat, sulfat, amoniu şi clorură. Distribuţia după dimensiune a fragmentelor organice cu m/z 43, 55 şi 57 din **Figura II.5.6b** prezintă un profil monomodal cu maxime la 350-400 nm.

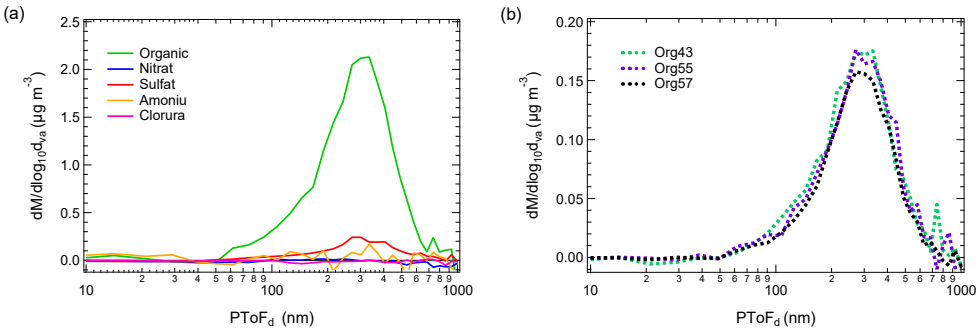


Figura II.5.6: Distribuţia medie după dimensiune a fracţiei organice totale, nitrat, sulfat, amoniu, clorură **(a)** şi a fragmentelor cu m/z 43, 55 şi 57 **(b)** în particulele de aerosoli submicrometrici în perioada de testare (Amarandei et al., 2018; Galon (Negru) et al., 2018).

Din distribuţia în timp a concentraţiilor nitratului, sulfatului (**Figura II.5.7a**) şi a fracţiunii organice (**Figura II.5.7b**) se observă fiind majoritare fragmentele cu valori ale m/z 43 ($C_3H_7^+$), 55 ($C_4H_7^+$), 57 ($C_4H_9^+$) şi 29 ($C_2H_5^+$), asociate surselor primare de emisie. De asemenea, este evidenţiată originea secundară a sulfatului şi implicarea acestuia în procese de formare de noi particule.

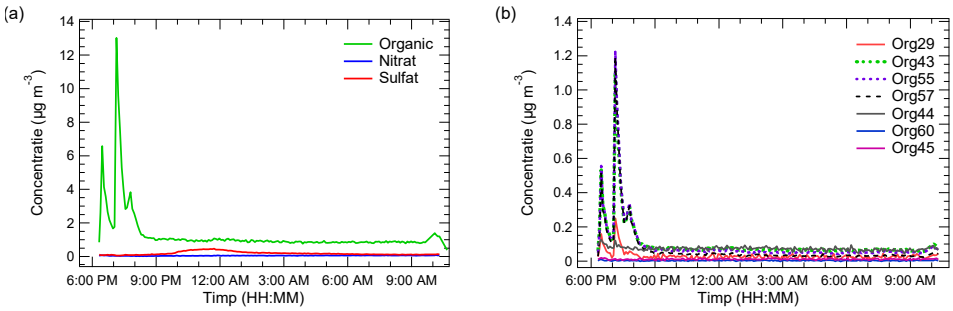


Figura II.5.7: Distribuţia în timp a concentraţiilor fracţiei organice totale, a nitratului, sulfatului **(a)** şi a fragmentelor organice selectate (m/z 29, 43, 44, 45, 55, 57, 60) **(b)** măsurate în spaţiul din laborator în perioada de testare (Amarandei et al., 2018; Galon (Negru) et al., 2018).

În **Figura II.5.8** este reprezentată grafic variaţia intensităţii semnalului corespunzător valorii m/z 29 raportat la semnalul total al componentelor din spectrul de masă (f29) şi m/z 44 (f44) funcţie de semnalul corespunzător valorii m/z 43 raportat la semnalul total al componentelor din spectul de masă (f43). Dependenţele descrise indică existenţa unei surse comune de natură primară pentru m/z 29 şi 44 şi oxidarea în timp a aerosolilor organici.

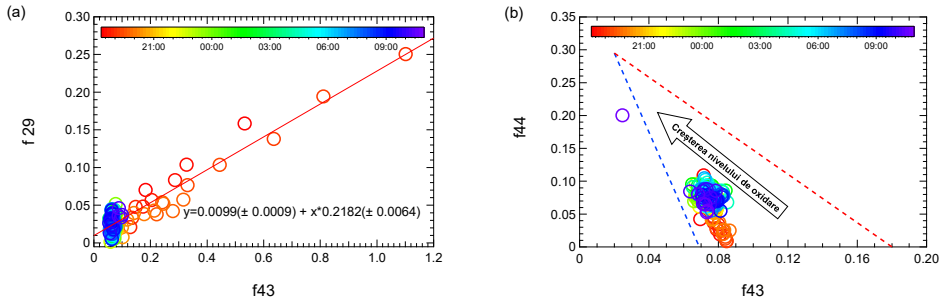


Figura II.5.8: Reprezentarea grafică a f29 **(a)** şi f44 **(b)** în funcţie de f43 colorată în funcţie de timpul de prelevare al aerosolilor (Amarandei et al., 2018).

În **Figura II.5.9** se observă dispunerea semnalelor pentru familii de compuşi, precum familia CHO1 reprezentată de fomulele de forma $C_xH_yO_1$ ($x \geq 1, y \geq 0, z = 1$ $y \geq 0$), CHOgt1 care include formulele $C_xH_yO_z$ ($x \geq 1, y \geq 0, z > 1$), CHN ce include $C_xH_yN_w$ ($x \geq 1, y \geq 0, w \geq 1$), CHO1N care include $C_xH_yO_zN_w$ ($x \geq 1, y \geq 0, z = 1, w \geq 1$), CHOgt1N ce cuprinde formulele $C_xH_yO_zN_w$ ($x \geq 1, y \geq 0, z > 1, w \geq 1$), HO ($H_yO_z$ where $x \geq 1, y \geq 0$). Dintre speciile discriminate, se observă o abundenţă mai ridicată pentru CH şi CHO1.

Abundenţa speciilor CH indică existenţa majoritară a surselor primare de emise a particulelor în mediul *indoor* investigat.

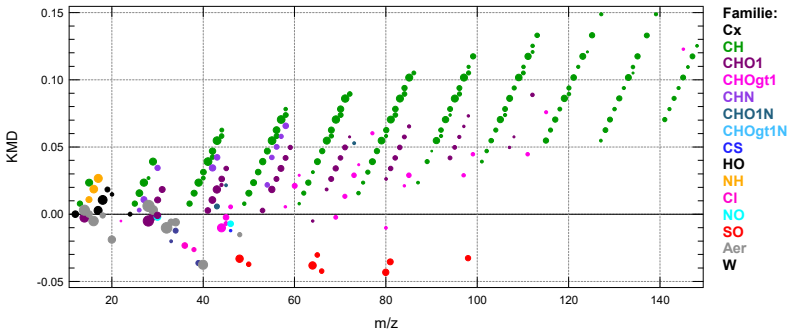


Figura II.5.9: Reprezentarea defectului de masă Kendrick (KMD) pentru familiile de fragmente măsurate cu sistemul HR-ToF-AMS în spaţiul laboratorului.

În **Figura II.5.10** sunt prezentate spectrele de masă cu abundenţe medii pentru baza de date generată prin analiza HR-ToF-AMS a aerosolilor submicrometrici din aerul ambiant al laboratorului. Pentru fracţia organică au fost observate semnale intense pentru fragmente asociate alcanilor (C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9 etc.) şi alchenelor (C_2H_3, C_3H_5, C_3H_7 etc.).

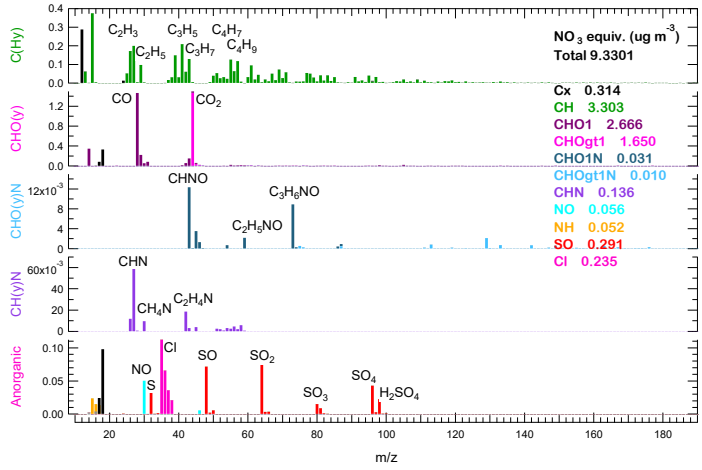


Figura II.5.10: Profilul spectrelor de masă medii obţinute cu HR-ToF-AMS pentru aerosolii analizaţi din spaţiul laboratorului.

Utilizarea spectrometrului de masă pentru aerosoli aduce contribuţii semnificative în discriminarea surselor pentru SOA, precum şi în ceea ce priveşte investigarea proceselor de îmbătrânire a aerosolilor.

CONCLUZII FINALE

În lucrarea de faţă au fost integrate abordări complementare de caracterizare a aerosolilor organici prin utilizarea de tehnici de analiză atât *offline* (IC, HPLC-ESI-ToF-MS şi UHPLC-DAD-FLD) cât şi *online* (HR-ToF-AMS). Pentru valorificarea datelor au fost utilizate cu succes programe complexe dedicate procesării datelor generate prin spectrometrie de masă de rezoluţie înaltă, precum MZmine pentru datele HPLC-ESI-ToF-MS şi programele SQUIRREL şi PIKA integrate în Igor pentru datele HR-ToF-AMS. Diverse metode de procesare statistică au fost utilizate (matricea factorilor de corelaţie Pearson, PCA şi PMF) pentru a investiga comportamentul constituenţilor aerosolilor organici secundari.

În lucrarea de faţă, exploatând tehnica HPLC-ESI-ToF-MS a fost dezvoltată o metodă de cuantificare pentru 28 de compuşi organici din particule de aerosoli atmosferici (de exemplu, acid terebic, acid *cis*-pinonic, octilsulfat, 5-metilresorcinol, 4-metilcatecol, 4-nitrocatecol, 2-nitrofenol, 2,6-dinitrofenol, acid ftalic etc.), pentru care merită evidenţiate următoarele rezultate:

- Au fost optimizate condiţiile de eluţie pentru separarea speciilor de interes, precum şi parametrii sursei de ionizare pentru a îmbunătăţi sensibilitatea metodei de analiză.
- Cea mai bună separare a compuşilor de interes a fost obţinută utilizând o coloană Poroshell 120 EC-C18, termostatată la 35 °C, prin eluţieîn gradient cu acid acetic 0,1% în apă şi acetonitril la un debit de 0,8 mL min^{-1}.
- Condiţiile optime de funcţionare identificate pentru ESI-ToF-MS au fost temperatura gazului de uscare de 350 °C, debitul gazului de uscare de 13 L min^{-1}, presiunea nebulizatorului de 60 psig, potenţialul capilarei de transfer al ionilor de 3000 V, potenţialul pentru *skimmer* de 60 V şi pentru fragmentator de 150 V.

- A fost evaluat efectul de matrice asupra eficienţei ionizării şi factorii de recuperare a compuşilor de interes.
- Pentru prima dată au fost aduse evidenţe pentru obţinerea unor factori de recuperare mai ridicaţi în cazul compuşilor DTAA şi MBTCA din aerosolii atmosferici
- Limitele de cuantificare ale metodei sunt în intervalul 0,88-48,0 μg L^{-1} (3,67-200 pg m^{-3}, la 120 m^{-3} de aer prelevat).
- Precizia în determinarea masei moleculare de mai puţin de 5 ppm şi achiziţia în modul de scanare integral au permis obţinerea de informaţii suplimentare pentru investigarea constituenţilor organici din aerosolii atmosferici.
- A fost pusă în evidenţă capacitatea metodei de a discrimina un număr impresionant de compuşi (sute).

Metoda dezvoltată a fost aplicată pentru cuantificarea compuşilor de interes în probe de aerosoli colectaţi din atmosfera arealului urban Iaşi. Astfel, au fost raportate pentru prima dată, la nivel de România, date privind compoziţia moleculară şi evoluţia trasorilor moleculari SOA în probe de aerosoli atmosferici obţinute printr-o metodă de analiză cu elemente de noutate prin tehnica HPLC-ESI-ToF-MS:

- Au fost obţinute pentru prima dată informaţii asupra unor markeri de origine biogenă (acid pinic, acid terpenilic, acid terebic, MBTCA, DTAA etc.) şi antropogenă (4-nitrocatecol, 4-nitrofenol, acid benzoic etc) în aerosolii atmosferici discriminaţi după dimensiune în diferite perioade ale anului.
- Rezultatele obţinute pentru variaţiile în timp au evidenţia niveluri ridicate de markeri biogeni în perioada caldă, în timp ce în perioada rece au crescut contribuţiile pentru nitroderivaţii aromatici.
- Mai mult de 88 % din concentraţiile masice pentru 4-nitrocatecol şi 4-nitrofenol au fost determinate în fracţia submicrometrică a aerosolilor atmosferici, fapt ce poate prezenta interes în investigarea potenţialului toxic asupra sănătăţii umane.

- Markerii SOA de la *α-/β*-pinen sunt abundenţi în modulul fin (< 1,0 μm), în timp ce acizii pinonic, pinic şi terpenilic prezintă şi maxime în intervalul de dimensiune 1,60 - 2,39 μm, corespunzător modulului grosier, care este mai pronunţat în perioada caldă.
- Distribuţiile după dimensiune pentru specii precum acidul terebic şi acidul terpenilic au fost raportate pentru prima dată în literatura de specialitate.
- A fost realizată investigarea surselor şi a impactului factorilor meteorologici în formarea aerosolilor organici secundari. Formarea aerosolilor prin procese secundare din precursori organici biogeni prezintă o dependenţă puternică de temperatură.
- Pentru compoziţia moleculară extinsă a aerosolilor atmosferici au fost discriminate patru grupe de formule moleculare (CHO, CHON, CHONS şi CHOS) însumând 847 de formule în perioada caldă şi 432 de formule în perioada rece.
- Parametrii precum X_C, OS_C, rapoartele H/C şi O/C şi diagrama van Krevelen, au fost utilizaţi pentru a: i) discrimina constituenţii organici alifatici de cei aromatici în probele de aerosoli, ii) investiga starea de oxidare a probelor de aerosoli şi iii) investiga rolul surselor în controlul abundenţei şi comportamentului constituenţilor aerosolilor organici.
- Pentru formulele CHO şi CHOS, care au prezentat abundenţe mai mari în timpul perioadei calde, au fost atribuite contribuţii de la emisiile biogene crescute şi de la procesele fotochimice mai intense ce au fost pe parcursul acestei perioade.
- Perioadele cu niveluri mai ridicate ale concentraţiei materiei particulate fine au fost asociate cu contribuţii mai mari ale grupei moleculare CHON şi cu valori mai ridicate pentru echivalentul de aromaticitate.
- Grupa de formule CHOS are contribuţie mai mare în perioada caldă şi este atribuită majoritar formării secundare din precursorii biogeni. Pentru grupa de formule CHONS a fost estimată o abundenţă mai mare în timpul perioadei

reci, în timp ce grupa CHO nu a prezentat o variaţie pronunţată în timpul perioadei investigate.

- Prin analiza PMF s-au pus în evidenţă contribuţiile clare aduse de arderea biomasei, formare secundară din precursori organici biogeni proaspăt formaţi, formarea secundară din precursori organici biogeni cu oxidare avansată, aerosoli organici antropogeni, formare secundară din precursori anorganici şi nitrat.

Exploatând tehnica UPLC-DAD-FLD au fost realizate următoarele:

- A fost dezvoltată o metodă de determinare a PAHs-urilor prin UHPLC-FLD în aerosolii atmosferici, care a fost testată pentru probe de aerosoli colectaţi în zona urbană Iaşi.
- În probele de aerosoli atmosferici supuse analizei au fost cuantificaţi pentru prima dată în România compuşii: fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo[*a*]antracen, crisen, benzo[*b*]fluoranten, benzo[*k*]fluoranten, benzo[*a*]piren, benzo[*g,h,i*]perilena, indeno[*1,2,3-cd*]piren, dibenzo[*a,h*]antracen.
- Rezultatele experimentale obţinute pentru determinarea nitrocatecolilor şi a nitrofenolilor prin UHPLC-DAD au permis compararea concentraţiilor determinate prin această metodă cu metoda HLPC-ESI-ToF-MS pentru 4-nitrocatecol în probele de aerosoli atmosferici.
- Rezultatele au evidenţiat, de asemenea, o aplicabilitate limitată a detecţiei prin măsurarea absorbanţei pentru discriminarea constituenţilor din aerosolii atmosferici.

Prin exploatarea echipamentului HR-ToF-AMS Aerodyne au fost puse în evidenţă următoarele aspecte:

- Utilizarea HR-ToF-AMS aduce contribuţii semnificative în discriminarea surselor pentru SOA, precum şi în ceea ce priveşte investigarea proceselor de formare şi transformare a aerosolilor, printre avantajele acestui instrument fiind rezoluţia mare de timp cumulată cu separarea după dimensiune a

aerosolilor şi caracterizarea fracţiunii organice cu o rezoluţie de masă ridicată.

- Au fost aduse indicaţii clare pentru contribuţia sulfatului la formarea aerosolilor cu diametrul aerodinamic echivalent mai mic de 1 μm.
- Procesarea datelor experimentale, utilizând programe dedicate pentru deconvoluţia semnalelor şi procesarea specifică a datelor generate din spectrele de masă, au pus în evidenţă gruparea formulelor moleculare estimate funcţie de valorile pentru defectul de masă Kendrick şi de compoziţia elementală.
- Pentru fracţia organică şi pentru speciile anorganice de tip nitrat şi sulfat din materia particulată submicrometrică s-a demonstrat faptul că instrumentul HR-ToF-AMS permite obţinerea distribuţilor monomodale cu maxime localizate la valori ale diametrului particulelor de 350-400 nm, ce confirmă comportamentul observat prin utilizarea sistemului DLPI şi analiza în regim *offline*.
- Rezultatele obţinute în cadrul activităţilor realizate susţin utilizarea HR-ToF-AMS în detrimentul sistemului DLPI, care permite realizarea determinărilor la o rezoluţie de timp scăzută a măsurătorilor, cu efort mai ridicat din partea operatorului şi cu risc crescut de apariţie a artefactelor.

Teza de doctorat prezintă în premieră informaţii privind caracteristicile moleculare ale aerosolilor organici atmosferici din România (zona urbană Iaşi). De asemenea, partea care vizează dezvoltarea metodei de analiză prin HLPC-ESI-ToF-MS a constituenţilor organici din aerosolii atmosferici se remarcă printr-o abordare comprehensivă, evaluând o multitudine de parametrii relevanţi pentru tehnica utilizată. Mai mult, cuantificarea PAHs-urilor în aerosolii atmosferici şi realizarea investigaţiilor asupra compoziţiei aerosolilor submicrometrici utilizând HR-ToF-AMS sunt elemente de noutate pentru cercetarea în domeniul chimiei atmosferei în România.

Bibliografie

Amarandei, C., Galon (Negru), A. G., Riffault, V., Tomas, A., Duncianu, M., Bejan, I. G., Olariu, R. I., Arsene, C., Attempts to characterize the organic aerosols using an Aerodyne High-Resolution Aerosol Mass Spectrometer, IasiChem 2018, Faculty of Chemistry Conference, Iaşi, România, pp.33, 25-26 octombrie, **2018**.

Amarandei, C., Olariu, R. I., Arsene, C., Implications of matrix effects in quantitative HPLC/ESI-ToF-MS analyses of atmospheric organic aerosols, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute Proceedings*, 55(1), 6, **2020**.

Amarandei, C., Olariu, R. I., Arsene, C., Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons. First steps in method development and preliminary findings in atmospheric aerosols from Iasi, Young Researchers' International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Cluj-Napoca, România, pp.57, 04-05 iunie, **2021**a.

Amarandei, C., Olariu, R. I., Arsene, C., Fragmentor and skimmer voltages effect on the electrospray ionization time-of-flight mass spectrometer response, Sesiunea de comunicări ştiinţifice a studenţilor, masteranzilor şi doctoranzilor, „Chimia - frontieră deschisă spre cunoaştere", Iaşi, România, pp.29-30, 29-30 octombrie, **2021**b.

Amarandei, C., Olariu, R. I., Arsene, C., Source apportionment of the organic aerosols in Iasi urban area using the molecular tracer method, Sesiunea de comunicări ştiinţifice a studenţilor, masteranzilor şi doctoranzilor, „Chimia - frontieră deschisă spre cunoaştere", Iaşi, România, pp.18-19, 11-12 noiembrie, **2021**c.

Amarandei, C., Olariu, R. I., Arsene, C., First insights into the molecular characteristics of atmospheric organic aerosols from Iasi, Romania: Behavior of biogenic versus anthropogenic contributions and potential implications, *Science of the Total Environment*, 877, **2023**a.

Amarandei, C., Olariu, R. I., Arsene, C., Offline analysis of secondary formation markers in ambient organic aerosols by liquid chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1702(464092), **2023**b.

Arsene, C., Iulian, R., Zarmpas, P., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Ion composition of coarse and fine particles in Iasi, north-eastern Romania: Implications for aerosols chemistry in the area, *Atmospheric Environment*, 45(4), 906–916, **2011**.

Arsene, C., Olariu, R. I., Mihalopoulos, N., Chemical composition of rainwater in the northeastern Romania, Iasi region (2003-2006), *Atmospheric Environment*, 41(40), 9452–9467, **2007**.

Breysse, P. N., Delfino, R. J., Dominici, F., Elder, A. C. P., Frampton, M. W., Froines, J. R., Geyh, A. S., Godleski, J. J., Gold, D. R., Hopke, P. K., Koutrakis, P., Li, N., Samet, J. M., Utell, M. J., Wexler, A. S., US EPA particulate matter research centers: summary of research results for 2005 – 2011, *Air Qual Atmos Health*, 6, 333–355, **2013**.

Chen, Q., Fu, T., Hu, J., Ying, Q., Zhang, L., Modelling secondary organic aerosols in China, *National Science Review*, 4(6), 806–809, **2017**.

EEA, *Air quality in Europe — 2018 report No 12/2018 by European Environmental Agency*, **2018**.

Emanuelsson, E. U., Hallquist, M., Kristensen, K., Glasius, M., Bohn, B., Fuchs, H., Kammer, B., Kiendler-Scharr, A., Nehr, S., Rubach, F., Tillmann, R., Wahner, A., Wu, A. C., Mentel, T. F., Formation of anthropogenic secondary organic aerosol (SOA) and its influence on biogenic SOA properties, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(5), 2837–2855, **2013**.

Feltracco, M., Barbaro, E., Contini, D., Zangrando, R., Toscano, G., Battistel, D., Barbante, C., Gambaro, A., Photo-oxidation products of α-pinene in coarse, fine and ultrafine aerosol: A new high sensitive HPLC-MS/MS method, *Atmospheric Environment*, 180, 149–155, **2018**.

Galon-Negru, A. G., *Caracterizarea fizico-chimică a aerosolilor submicrometrici din*

atmosfera urbană. Teză de doctorat, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi, Şcoala Doctorală de Chimie, **2019**.

Galon-Negru, A. G., Olariu, R. I., Arsene, C., Chemical characteristics of size-resolved atmospheric aerosols in Iasi, north-eastern Romania: nitrogen-containing inorganic compounds control aerosol chemistry in the area, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 5879–5904, **2018**.

Galon-Negru, A. G., Olariu, R. I., Arsene, C., Size-resolved measurements of PM2.5 water-soluble elements in Iasi, north-eastern Romania: seasonality, source apportionment and potential implications for human health, *Science of the Total Environment*, 695, 133839, **2019**.

Galon (Negru), A. G., Amarandei, C., Riffault, V., Tomas, A., Duncianu, M., Olariu, R. I., Arsene, C., High resolution time-of-flight mass spectrometry in submicrometric aerosol particles characterisation, National Conference of the Doctoral Schools from Universtaria Consortium, Iași, România, pp.27-28, 31 octombrie-3 noiembrie, **2018**.

Guerreiro, C. B. B., Horálek, J., De Leeuw, F., Couvidat, F., Benzo(a)pyrene in Europe: Ambient air concentrations, population exposure and health effects, *Environmental Pollution*, 214, 657–667, **2016**.

Hoffmann, D., Iinuma, Y., Herrmann, H., Development of a method for fast analysis of phenolic molecular markers in biomass burning particles using high performance liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1143(1–2), 168–175, **2007**.

Johnston, M. V., Kerecman, D., Molecular characterization of atmospheric organic aerosol by mass spectrometry, *Annual Review of Analytical Chemistry*, 12(1), 247–274, **2019**.

Kalisa, E., Nagato, E. G., Bizuru, E., Lee, K. C., Tang, N., Pointing, S. B., Hayakawa, K., Archer, S. D. J., Lacap-Bugler, D. C., Characterization and risk assessment of atmospheric PM2.5 and PM10 particulate-bound PAHs and NPAHs in Rwanda, Central-East Africa, *Environmental Science and Technology*, 52(21), 12179–12187, **2018**.

Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., … Wilson, J., Organic aerosol and global climate modelling: a review, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 1053–1123, **2005**.

Kitanovski, Z., Gric, I., Veber, M., Characterization of carboxylic acids in atmospheric aerosols using hydrophilic interaction liquid chromatography tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1218, 4417–4425, **2011**.

Kourtchev, I., Connors, S., Levine, J. G., Archibald, A. T., Godoi, R. H. M., Archibald, A. T., Godoi, A. F. L., Paralovo, S. L., Barbosa, C. G. G., Souza, R. A. F., Manzi, A. O., Seco, R., Sjostedt, S., Park, J.-H., Guenther, A., Kim, S., Smith, J., … Kalberer, M., Molecular composition of organic aerosols in central Amazonia: an ultra-high-resolution mass spectrometry study, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 11899–11913, **2016**.

Kristensen, K., Glasius, M., Organosulfates and oxidation products from biogenic hydrocarbons in fine aerosols from a forest in North West Europe during spring, *Atmospheric Environment*, 45(27), 4546–4556, **2011**.

Kroll, J. H., Donahue, N. M., Jimenez, J. L., Kessler, S. H., Canagaratna, M. R., Wilson, K. R., Altieri, K. E., Mazzoleni, L. R., Wozniak, A. S., Bluhm, H., Mysak, E. R., Smith, J. D., Kolb, C. E., Worsnop, D. R., Carbon oxidation state as a metric for describing the chemistry of atmospheric organic aerosol, *Nature Chemistry*, 3(2), 133–139, **2011**.

Kundu, S., Fisseha, R., Putman, A. L., Rahn, T. A., Mazzoleni, L. R., High molecular weight SOA formation during limonene ozonolysis: insights from ultrahigh-resolution FT-ICR mass spectrometry characterization, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(12), 5523–5536, **2012**.

Kwiezinski, C., Weller, C., van Pinxteren, D., Brüggemann, M., Mertes, S., Stratmann, F., Herrmann, H., Determination of highly polar compounds in atmospheric aerosol particles at ultra-trace levels using ion chromatography Orbitrap mass spectrometry, *Journal of Separation Science*, 44(12), 2343–2357, **2021**.

Martinsson, J., Monteil, G., Sporre, M. K., Maria, A., Hansen, K., Kristensson, A., Stenström, K. E., Swietlicki, E., Glasius, M., Exploring sources of biogenic secondary organic aerosol compounds using chemical analysis and the FLEXPART model, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 11025–11040, **2017**.

Mirivel, G., Riffault, V., Galloo, J. C., Analysis of phthalic, isophthalic and long-chain (C4-C12) dicarboxylic acids in atmospheric aerosols by UPLC/ESI/ToF-MS, *Analytical Methods*, 3(5), 1172–1179, **2011**.

Myers, O. D., Sumner, S. J., Li, S., Barnes, S., Du, X., Detailed Investigation and Comparison of the XCMS and MZmine 2 Chromatogram Construction and Chromatographic Peak Detection Methods for Preprocessing Mass Spectrometry Metabolomics Data, *Analytical Chemistry*, 89(17), 8689–8695, **2017**.

Patel, A. B., Shaikh, S., Jain, K. R., Desai, C., Madamwar, D., Polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, toxicity, and remediation approaches, *Frontiers in Microbiology*, 11(562813), **2020**.

Pluskal, T., Castillo, S., Villar-Briones, A., Orešič, M., MZmine 2: Modular framework for processing, visualizing, and analyzing mass spectrometry-based molecular profile data, *BMC Bioinformatics*, 11(395), **2010**.

Rolph, G., Stein, A., Stunder, B., Real-time Environmental Applications and Display sYstem: READY, *Environmental Modelling and Software*, 95, 210–228, **2017**.

Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., *From air pollution to climate change* (2nd Editio). Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., **2006**.

Stein, A. F., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J. B., Cohen, M. D., Ngan, F., Noaa's hysplit atmospheric transport and dispersion modeling system, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 96(12), 2059–2077, **2015**.

Tsigaridis, K., Daskalakis, N., Kanakidou, M., Adams, P. J., Artaxo, P., Bahadur, R., Balkanski, Y., The AeroCom evaluation and intercomparison of organic aerosol in global models, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 10845–10895, **2014**.

Warnke, J., Bandur, R., Hoffmann, T., Capillary-HPLC-ESI-MS / MS method for the determination of acidic products from the oxidation of monoterpenes in atmospheric aerosol samples, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385, 34–45, **2006**.

WHO, Ambient (outdoor) air pollution (https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health, accesat la data de 10 mai 2023), **2022**.

Yasmeen, F., Vermeylen, R., Szmigielski, R., Iinuma, Y., Böge, O., Herrmann, H., Maenhaut, W., Claeys, M., Terpenylic acid and related compounds: Precursors for dimers in secondary organic aerosol from the ozonolysis of α-and β-pinene, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(19), 9383–9392, **2010**.

Yassine, M. M., Harir, M., Dabek-Zlotorzynska, E., Schmitt-Kopplin, P., Structural characterization of organic aerosol using Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: aromaticity equivalent approach, *Rapid Communications in Mass Spectrometry: RCM*, 28(22), 2445–2454, **2014**.

Zhang, J., Yang, L., Mellouki, A., Chen, J., Chen, X., Gao, Y., Jiang, P., Li, Y., Yu, H., Wang, W., Diurnal concentrations, sources, and cancer risk assessments of PM2.5-bound PAHs, NPAHs, and OPAHs in urban, marine and mountain environments, *Chemosphere*, 209, 147–155, **2018**.

LISTA CONTRIBUŢIILOR PERSONALE INTEGRATE ÎN TEZĂ

Articole ştiinţifice publicate *in extenso* în reviste cotate cu factor de impact în baza de date Web of Science

1. Amarandei, C., Olariu, R. I., Arsene, C., First insights into the molecular characteristics of atmospheric organic aerosols from Iasi, Romania: Behavior of biogenic versus anthropogenic contributions and potential implications, *Science of The Total Environment*, 877, 162830, **2023**.
   https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162830
   Factor de impact: **10,753** - zona roşie (Q1) în categoria „ENVIRONMENTAL SCIENCES" (Journal Citation Reports 2022, Clarivate Analytics)
2. Amarandei, C., Olariu, R. I., Arsene, C., Offline analysis of secondary formation markers in ambient organic aerosols by liquid chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1702, 464092, **2023**.
   https://doi.org/10.1016/j.chroma.2023.464092
   Factor de impact: **4,601** - zona roşie (Q1) în categoria „CHEMISTRY, ANALYTICAL - SCIE" (Journal Citation Reports 2022, Clarivate Analytics)

Articole ştiinţifice publicate în volumele conferinţelor

1. Amarandei, C., Olariu, R.I., Arsene, C., Implications of matrix effects in quantitative HPLC/ESI-ToF-MS analyses of atmospheric organic aerosols, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute Proceedings*, 55 (1), 6, **2020**. https://doi.org/10.3390/proceedings2020055006
2. Amarandei, C., Galon (Negru), A.G., Olariu, R.I., Arsene, C., Investigation of organic molecular markers in the urban atmosphere by HPLC-ESI-ToF-MS. Method development, *New Frontiers în Chemistry (former Annals of West University of Timişoara - Series of Chemistry)*, *Special Issue Dedicated to National Conference of Doctoral Schools from The University Consortium - Chemistry Section - 2nd Edition*, ISSN 2393-2171, pp. 90-92, **2019**.

Participări la conferinţe şi manifestări ştiinţifice

Comunicări orale

1. Amarandei, C., Olariu, R.I., Arsene, C., Mass spectrometry-based molecular profile evaluation for new insights into the atmospheric aerosols, Sesiunea de comunicări ştiinţifice a studenţilor, masteranzilor şi doctoranzilor, „Chimia - frontieră deschisă spre cunoaştere", ediţia a XIII-a, Iaşi, România, Rezumate, pp 28-29, 28 octombrie **2022**.
2. Amarandei, C., Olariu, R.I., Arsene, C., Measurements of 4-nitrophenol and 4-nitrocatechol in urban aerosols from North-Eastern Romania, Conferinţa Naţională de Chimie, Ediţia XXXVI, Călimăneşti-Căciulata, Vâlcea, România, Book of Abstracts, pp 23, 04-07 Octombrie, **2022**.
3. Amarandei, C., Olariu, R.I., Arsene, C., Variability of pinene oxidation products in the atmospheric aerosols from the northeastern Romania. Influence of the meteorological parameters, XXIth SGEM GeoConference - „Green Sciences for Green Life", Viena, Austria, 07-10 decembrie **2021**.
4. Amarandei, C., Olariu, R.I., Arsene, C., Source apportionment of the organic aerosols in Iasi urban area using the molecular tracer method, Sesiunea de comunicări ştiinţifice a studenţilor, masteranzilor şi doctoranzilor, „Chimia - frontieră deschisă spre cunoaştere", ediţia a XII-a, Iaşi, România, abstract în Rezumate, pp. 18-19, 11-12 noiembrie **2021**.
5. Amarandei, C., Olariu, R.I., Arsene, C., Fragmentor and skimmer voltages effect on the electrospray ionization time-of-flight mass spectrometer response, Sesiunea de

comunicări ştiinţifice a studenţilor, masteranzilor şi doctoranzilor, „Chimia - frontieră deschisă spre cunoaştere”, ediţia a XI-a, Iaşi, România, abstract în Rezumate, pp. 6, 29-30 octombrie **2020**.

6. Galon (Negru), A.G., Amarandei, C., Riffault, V., Tomas, A., Duncianu, M., Olariu, R.I., Arsene, C., High resolution time-of-flight mass spectrometry in submicrometric aerosol particles characterisation, National Conference of the Doctoral Schools from Universtaria Consortium, Ediţia I, Iaşi, România, pp. 27-28, 31 Octombrie - 3 Noiembrie, **2018**.

Poster

1. Amarandei, C., Olariu, R.I., Arsene, C., Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. First Steps in Method Development and Preliminary Findings in Atmospheric Aerosols from Iasi, North-Eastern Romania, Young Researchers' International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (YRICCCE III), Cluj-Napoca, România, 04 – 05 iunie, pp. 57, **2021**.
2. Amarandei, C., Olariu, R.I., Arsene, C., Atmospheric organic aerosols in Iasi urban area. Tiny particles with big impact, Conferinţa Naţională a Doctoranzilor, Consorţiul Universitaria, Bucureşti, Romania, Abstract Online https://conferinte.doctoranzi.geo.unibuc.ro/participanti/, 12 decembrie **2020**.
3. Amarandei, C., Galon Negru, A.G., Olariu, R.I., Arsene, C., Investigation of size-resolved anthropogenic secondary organic aerosol molecular tracers derived from aromatic hydrocarbons, ICAST 2020: International Conference on Aerosol Science and Technology, Praga, Cehia, 3-4 septembrie, *IRC 2020 IX. International research conference procedings*, Online ISSN: 1307-5892, pp 39, **2020**.
4. Amarandei, C., Olariu, R.I., Arsene, C., Implications of matrix effects in quantitative HPLC/ESI-ToF-MS analyses of atmospheric organic aerosols, EURACHEM Scientific Workshop, 14-15 iulie, **2020**.
5. Amarandei, C., Galon (Negru), A.G., Olariu, R.I., Arsene, C., Investigarea markerilor moleculari organici din atmosfera urbană prin HPLC-ESI-ToF-MS. Dezvoltare de metodă, Conferinţa Şcolilor Doctorale din Consorţiu, Ediţia a II-a, Timişoara, România, 11-14 noiembrie, pp 90-92, **2019**.
6. Amarandei, C., Galon (Negru), A.G., Olariu, R.I., Arsene, C., Characterization of phenolic biomass burning molecular tracers in size-resolved atmospheric aerosols, IasiChem 2019, Iaşi, România, Book of Abstracts, pp. 17, 31 octombrie 01 noiembrie, **2019**.
7. Amarandei, C., Galon (Negru), A.G., Mutzel, A., Hartmut, H., Olariu, R.I., Arsene, C., Evidences on the α/β-pinene oxidation products contribution to the urban particulate matter in Iasi, north-eastern Romania, European Aerosol Conference, Gothenburg, Suedia, Source Apportionment Section, Program, pp. 113, P3-026, 25-30 august, **2019**.
8. Amarandei, C., Galon (Negru), A.G, Riffault, V., Tomas, A., Duncianu, M., Bejan, I.G., Olariu, R.I., Arsene, C., Attempts to characterize the organic aerosols using an Aerodyne High-Resolution Aerosol Mass Spectrometer, IasiChem 2018, Faculty of Chemistry Conference, Iaşi, România, Book of Abstracts, pp. 33, 25-26 octombrie, **2018**.
9. Amarandei, C., Galon (Negru), A.G., Olariu, R.I., Arsene, C., High-performance liquid chromatography time-of-flight mass spectrometry method development for investigation of organic aerosols, Sesiunea de comunicări ştiinţifice a studenţilor, masteranzilor şi doctoranzilor, ediţia a X-a, Rezumate, pp. 46, 20-21 iunie, **2019**.
10. Amarandei, C., Galon (Negru), A.G., Mutzel, A., Herrmann, H., Olariu, R.I., Arsene, C., A preliminary investigation on the chemical composition of secondary organic aerosols in the north-eastern Romania, Conferinţa Naţională de Chimie, Ediţia XXXV, Călimaneşti-Căciulata, Vâlcea, România, Book of Abstracts, pp 3, 02-05 octombrie, **2018**.