

DISS. ETH Nr. 17980

# **Hygroscopic Properties of Secondary Organic Aerosols**

A DISSERTATION SUBMITTED TO THE  
**SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH**

*FOR THE DEGREE OF  
DOCTOR OF SCIENCES*

*presented by*

***Jonathan Duplissy***

*Master in Atmospheric Science, Blaise Pascal University  
born 21.02.1980*

*citizen of France*

*Accepted on the recommendation of*

Prof. Alexander Wokaun, examiner  
Prof. Urs Baltensperger, co-examiner  
Dr. Ernest Weingartner, co-examiner

2008

# Abstract

The abundance of volatile organic compounds (VOC's) in the atmosphere enables the formation of secondary organic aerosol (SOA), at levels that make a significant contribution to atmospheric particulate matter. Volatile organic compounds enter the atmosphere from a variety of biogenic and anthropogenic sources with an emission estimate of 1300 Tg C/yr. VOC emissions are associated with processes of life such as growth, maintenance and decay of organic material. They can be produced for use as hormones for signalling or defence or simply as metabolic waste products, or can be emitted through fossil fuel consumption or biomass burning. Experimental studies into the mechanisms via which SOA is formed have led to the development of aerosol chambers, where specific VOC's and oxidizing agents are investigated in a controlled environment. Reaction chambers or "smog" chambers continue to be useful tools in understanding the chemistry and physics of the Earth's atmosphere. Hygroscopic properties (i.e. the ability to take up water) of aerosol particles play a crucial role for potential impacts of atmospheric aerosols on e.g. atmospheric visibility, radiative forcing, cloud formation and with that also on the earth climate. After formation, SOA particles experience continuous modification by atmospheric aging processes, usually leading to an increase of particle hygroscopicity.

This PhD dissertation thesis focuses on the potential of isoprene, a natural VOC, to form SOA, and on the characterization of hygroscopic properties of SOA formed from various anthropogenic and biogenic VOC precursors. Photo-oxidation experiments were carried out in a 27 m<sup>3</sup> chamber at 20°C, 50% relative humidity (RH) using various VOCs and a nominal VOC to NO<sub>x</sub> mixing ratio of typically 2:1.

Isoprene is the most abundant natural VOC emitted in atmosphere. Compounds assigned to be oxidation products of isoprene have recently been observed in ambient aerosols, suggesting that they might play an important role in SOA formation. Therefore the SOA formation potential of isoprene was investigated in a series of experiments. Higher SOA yields were determined from photo-oxidation of isoprene and NO<sub>x</sub> in our chamber than previously reported. Laser desorption/ionization mass spectrometry showed the formation of high molecular weight compounds over the course of 15-hour experiments. Concurrently, the volatility of the SOA decreased markedly as observed by a volatility tandem differential mobility analyzer (VTDMA). The volume fraction remaining of SOA at 150°C increased steadily from 5 to 25% during the same experiments. These observations are attributed to oligomerization reactions occurring in the aerosol phase.

Hygroscopic growth factors (GF) (diameter at a specific RH divided by the dry diameter) of aerosol particles as a function of RH are commonly measured with a hygroscopicity tandem differential mobility analyzer (HTDMA). A new HTDMA was developed enabling measurements up to RH=95%. The instrument was tested in laboratory experiments with ammonium sulphate and sodium chloride, which are typical and well characterized inorganic aerosol constituents. The instrument proved, as shown with

theoretically calculated growth curves, to measure hygroscopic growth factors with high accuracy and high time resolution.

By measuring simultaneously SOA with six HTDMAs, the performance of the newly developed HTDMA was investigated. Despite the observed agreement of measured inorganic hygroscopicity; significant discrepancies of SOA GF have been found, highlighting the need for a better understanding of SOA hygroscopicity measurements. From these intercomparison results, recommendations to operate HTDMAs are given.

HTMDA measurements from chamber studies have provided insight into the hygroscopic properties of SOA, using a variety of VOC's and oxidizing mechanisms at different concentrations. At higher precursor concentrations the GF is lower. We show that for SOA formed in the smog chamber, the hygroscopic and chemical properties measured with an Aerodyne aerosol mass spectrometer (AMS) depend strongly on the input concentration. We hypothesize that this results from a higher degree of oxygenation of the species taking part in particle nucleation and initial growth than of all higher vapour pressure species that partition into the particle phase when the concentrations of gaseous reaction products and SOA mass are highest. Therefore smog chamber experiments should be conducted under relevant ambient conditions (low concentrations) to investigate a realistic SOA composition.

The influence of coating of ammonium sulphate seed particles with SOA formed from  $\alpha$ -pinene photo-oxidation was also investigated. It was found that this coating enhances the ability of ammonium sulphate to absorb water at lower RH i.e. decreases the deliquescence RH. This is of great importance for atmospheric processes as ambient ammonium sulphate aerosol is often present together with organic substances.

The ability of SOA, formed from  $\alpha$ -pinene and TMB, to act as cloud condensation nuclei (CCN) was also studied. Measurements show that SOA can act as CCN, and their CCN potential increases with photo-oxidation time. In addition, the CCN prediction of SOA from measurements performed in the sub- (95% RH) and supersaturated regime (100 – 101% RH) is investigated. It is shown that a simple model can link both regimes, assuming a droplet surface tension of pure water for SOA at the point of the activation.

The hygroscopic properties of SOA were also compared to various chemical properties, such as mass spectral features measured by the AMS. The relative abundance of the mass fragment  $m/z44$  in the AMS spectrum was found to drive the SOA hygroscopicity. When compared to ambient data similar results were found. A linear relation between the degree of oxidation as measured by  $m/z44$  ratio and the hygroscopic properties was proposed. Thus, under suitable conditions, the hygroscopic growth factors of SOA could be fairly well predicted from AMS measurements.

## Résumé

La présence des composés organiques volatils (COV) dans l'atmosphère entraîne la formation d'aérosols organiques secondaire (AOS) qui contribuent de manière significative à la matière particulaire atmosphérique. Les composés organiques volatils intègrent l'atmosphère via un ensemble de sources biogéniques et anthropogéniques dont les émissions sont estimées à 1300 Tg de carbone par an. Les émissions de COV sont associées à des processus biologiques tels que la croissance, l'entretien et la dégradation des organismes vivants. Les COV naturels sont par exemple des hormones de signal ou de défense, ou simplement des déchets du métabolisme. Ils peuvent aussi être émis par la combustion d'énergies fossiles ou par les feux de biomasse. Des études expérimentales visant à comprendre les mécanismes de formation des AOS ont conduit au développement des chambres à aérosols. Ces chambres, où des COV spécifiques et des agents oxydants sont étudiés dans un environnement contrôlé, sont appelées chambres a "smog" (en référence aux pollutions londoniennes). Elles continuent à être des outils performants pour la compréhension des processus physiques et chimiques de l'atmosphère terrestre. Les propriétés hygroscopiques (i.e. la capacité à absorber de l'eau) des aérosols exercent un impact crucial, sur par exemple la visibilité atmosphérique, le forçage radiatif ou la formation des nuages, lesquels vont finalement influencer sur le climat de la Terre. Après formation, les particules d'AOS subissent des modifications continues dues aux processus de vieillissement dans l'atmosphère, ceux-ci conduisant en général à une hygroscopicité accrue.

Cette thèse se concentre d'une part sur le potentiel de l'isoprène, un COV naturel, à former des AOS, et d'autre part sur la caractérisation des propriétés hygroscopiques des AOS formés à partir de COV biogéniques et anthropogéniques. Des expériences de photo-oxydation ont été réalisées dans une chambre de 27 m<sup>3</sup> à 20°C et 50% d'humidité relative (RH), en utilisant une multitude de COV et un rapport COV / NO<sub>x</sub> de 2 pour 1.

L'isoprène est le plus abondant des COV naturels émis dans l'atmosphère. Des composés considérés comme issus d'une oxydation de l'isoprène ont été récemment observés dans des aérosols ambiants, suggérant que l'isoprène pourrait jouer un rôle important dans la formation des AOS. Le potentiel de l'isoprène à former des AOS a donc été étudié à travers une série d'expériences. La photo-oxydation de l'isoprène par les NO<sub>x</sub> dans notre chambre à aérosols a conduit à un rendement en AOS plus élevé que ce qui avait été précédemment rapporté. Le spectromètre de masse d'un laser à désorption/ionisation indique la formation de molécules de grandes masses molaires durant les 15 heures de l'expérience. En parallèle, la volatilité des AOS, mesurée par un tandem analyseur de mobilité différentielle volatilité (VTDMA), diminue avec le temps. Durant la même expérience, la fraction restante du volume d'AOS chauffé à 150°C augmente de façon régulière, de 5 à 25%. Cette augmentation est attribuée à l'existence de réactions d'oligomérisation se produisant au sein de l'aérosol.

Le facteur de croissance hygroscopique (GF) des aérosols en fonction de la RH est défini comme le diamètre à une certaine RH divisé par le diamètre de la particule sèche, et

est en général mesuré au moyen d'un tandem analyseur de mobilité différentielle hygroscopticité (HTDMA). Un nouveau HTDMA a été développé, permettant de mesurer à des humidités aussi élevées que 95%. Cet instrument a été testé en laboratoire avec des substances inorganiques typiques et bien caractérisées, tel le sulfate d'ammonium et le chlorure de sodium. La comparaison des mesures avec les courbes théoriques a démontré que l'instrument était capable de délivrer des mesures d'une grande justesse et d'une grande résolution temporelle.

En analysant simultanément l'AOS avec six HTDMA, la performance de ce HTDMA nouvellement développé a été examinée. Malgré la concordance observée pour les mesures d'hygroscopticité des aérosols inorganiques, des différences de GF significatives ont été observées pour les AOS, soulignant l'importance de mieux comprendre les mesures d'hygroscopticité de ces derniers. A partir des résultats de ces inter-comparaisons, des recommandations pour mesurer avec un HTDMA sont données.

Les mesures de HTDMA réalisées en chambre à aérosols, avec une panoplie de COV et différentes concentrations ont permis une meilleure connaissance des propriétés hygroscopiques des AOS. A plus haute concentration de COV, le GF est plus bas. Nous montrons que pour les AOS formés dans la chambre à aérosols, les propriétés hygroscopiques et chimiques (ces dernières étant mesurées avec un spectromètre de masse pour aérosols (AMS)) dépendent beaucoup de la concentration initiale en COV. Cela vient du fait que le degré d'oxydation des composés qui prennent part dans la nucléation et l'accroissement initial des particules, est plus élevé que les composés qui ont une pression de vapeur plus haute. Ces derniers vont dans la phase particulaire quand leurs concentrations dans le gaz sont plus élevées et quand la masse d'OAS est plus grande. Par conséquent, les expériences menées en chambre à aérosols devraient être réalisées à des concentrations pertinentes pour l'atmosphère, afin d'étudier des AOS comparables aux AOS ambiants.

L'influence du revêtement des particules de sulfate d'ammonium par des AOS formés à partir d' $\alpha$ -pinène a également été étudiée. Ce revêtement s'avère augmenter la capacité du sulfate d'ammonium à absorber l'eau à une humidité plus basse, ce qui diminue la déliquescence du sulfate d'ammonium. Ceci revêt d'une grande importance pour les processus atmosphériques, car le sulfate d'ammonium est souvent recouvert par des substances organiques.

La capacité pour les AOS formés à partir d' $\alpha$ -pinène et de TMB à servir de noyau de condensation de nuage (CCN) a également été étudiée. Les mesures montrent que les AOS servent de CCN et que cette aptitude augmente avec le temps de photo-oxydation. La prédiction du potentiel des CCN d'AOS est examinée par des mesures en conditions de sous-saturation (95%) et de sursaturation (100 – 101% RH). On démontre qu'un modèle simple peut lier ces deux régimes, si l'on suppose pour la gouttelette d'AOS une tension de surface égale à celle de l'eau au point d'activation.

Les propriétés hygroscopiques des AOS ont été comparées à des propriétés chimiques telles que le spectre de masse délivré par l'AMS. La contribution relative du fragment de masse  $m/z44$  s'avère déterminante pour l'hygroscopticité des AOS. Les données ambiantes conduisent au même résultat. Une relation linéaire entre le GF et le degré d'oxydation mesuré par  $m/z44$  est proposée. Nous montrons que dans les conditions adéquates, les mesures effectuées par l'AMS permettent de très bien prédire les propriétés hygroscopiques des AOS.