

INSTYTUT PODSTAW INŻYNIERII ŚRODOWISKA
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

KATARZYNA JANOSZKA

Rozprawa doktorska

SEZONOWA ZMIENNOŚĆ STEŻEŃ
MARKERÓW SPALANIA BIOMASY
I WĘGLA ORGANICZNEGO
W WYBRANYCH FRAKCJACH PYŁU
ATMOSFERYCZNEGO

Promotor pracy:
Prof. dr hab. inż. Marianna Czaplicka
Promotor pomocniczy:
Dr inż. Katarzyna Jaworek

ZABRZE 2023

Streszczenie

W ostatnich dziesięcioleciach zintensyfikowano działania w poszukiwaniu alternatywnych źródeł energii takich jak m. in.: spalanie biomasy. Spalanie biomasy jest zjawiskiem globalnym wynikającym z pożarów, z wypalania lasów na potrzeby rolnictwa, jak również spalania odpadów rolniczych i produktów ubocznych przemysłu drzewnego na cele grzewcze w kotłowniach indywidualnych i elektrociepłowniach, w trakcie spalania bezpośredniego lub współspalania. Cząstki stałe pochodzące ze spalania biomasy po zmieszaniu się z cząstkami emitowanymi z innych źródeł, na przykład z transportu, stają się trudne do identyfikacji. Szereg badań prowadzonych na całym świecie dowodzi, że substancje zanieczyszczające powietrze ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne mają ogromny wpływ na zmiany klimatu oraz na zdrowie człowieka. Mając na uwadze powyższe niezbędne jest badanie jakości powietrza pod kątem stężeń substancji niebezpiecznych jak i wskaźnikowych w powietrzu. Pożary i spalanie biomasy są ważnym źródłem szerokiego spektrum związków organicznych, z których znaczna ilość może być wytwarzana w innych procesach. Jednakże anhydrocukry – lewoglukoza (LG) i jego izomery, mannoza (MN) i galaktoza (GA) - powstają głównie w wyniku pirolizy oraz spalania celulozy i hemicelulozy. Dodatkowo wykazują stosunkowo długą stabilność w określonych warunkach środowiskowych przez co są uznawane za markery spalania biomasy. Na emisję tych związków i ich względną ilość w środowisku wpływa wydajność temperaturowa tworzenia anhydrocukrów w przeliczeniu na masę spalanej/pirolizowanej biomasy, która zależy m. in.: od rodzaju roślinności. Ponieważ celuloza występuje w roślinach w większych ilościach niż hemiceluloza wydajność pirolityczna tworzenia lewoglukozy jest wyższa niż jego izomerów, a dodatkowo hemiceluloza jest znacznie bardziej zróżnicowana strukturalnie niż celuloza. Dlatego też przy spalaniu drewna iglastego można uzyskać więcej pochodnych mannany, takich jak galaktoza i mannoza, w porównaniu ze spalaniem drewna liściastego. Porównując stosunki galaktozy do lewoglukozy oraz mannozy do lewoglukozy w spalinach można zidentyfikować rodzaj spalanej biomasy.

W Polsce aktualnie nie prowadzi się pomiaru stężeń markerów spalania biomasy w aerozolach atmosferycznych na szeroką skalę, a wiadomo że wiedza na temat lokalnych źródeł emisji, w tym spalania biomasy, może mieć wpływ na większy obszar kraju. Do tej pory nie przedstawiono zalecanej techniki analitycznej oznaczania markerów spalania biomasy,

sposobu przygotowania próbek oraz frakcji pyłowej aerozolu atmosferycznego najbardziej reprezentatywnej w badaniu ich stężeń. W ramach niniejszej pracy przedstawiono wyniki długoterminowej kampanii mającej na celu oznaczenie stężeń markerów spalania biomasy w powietrzu z uwzględnieniem sezonowości. Mając na względzie korelacje między stężeniem pyłu oraz węglem organicznym.

Głównym celem naukowym rozprawy było określenie zmian stężeń markerów spalania biomasy takich jak: lewoglukoza, mannoza i galaktoza w zależności od (i) frakcji pyłu atmosferycznego tj. PM_{10} i $PM_{2.5}$ i (ii) zawartości węgla organicznego. Ponadto w pracy podjęto próby określania korelacji pomiędzy stężeniami markerów a stężeniami pyłu PM_{10} i $PM_{2.5}$ oraz stężeniem węgla organicznego związanego z pyłem PM_{10} i $PM_{2.5}$, z uwzględnieniem sezonowości (okres grzewczy i niegrzewczy).

W ramach pracy przeprowadzono badania zmierzające do aplikacji i walidacji procedury analitycznej oznaczania markerów spalania biomasy: lewoglukozy, mannozy i galaktozy w próbkach aerozolu atmosferycznego w podziale na frakcje PM, według procedury jednoczesnej ekstrakcji i derywatywacji oraz analizy ilościowej metodą chromatografii gazowej sprzężonej z detektorem spektrometrii mas.

Obiektem badań były 102 tygodniowe próbki składane pyłu PM_{10} i $PM_{2.5}$, odpowiednio po 51 próbek pyłu PM_{10} i $PM_{2.5}$. Próbkę pyłu pobierano w Zabrze na stacji pomiarowej należącej do IPIŚ PAN w okresie od 26.05.2020 r. do 30.05.2021 r. W próbkach oznaczono stężenie pyłu PM_{10} oraz $PM_{2.5}$, stężenie węgla organicznego oraz markerów spalania biomasy związanego z pyłem w podziale na frakcje PM_{10} oraz $PM_{2.5}$. Określono również zależności pomiędzy (i) stężeniem markerów spalania biomasy a stężeniem pyłu PM_{10} oraz $PM_{2.5}$, (ii) stężeniem markerów spalania biomasy a stężeniem węgla organicznego związanego z frakcjami PM_{10} oraz $PM_{2.5}$. Dodatkowo określono wpływ sezonu grzewczego na poziom stężeń frakcji pyłowych, węgla organicznego oraz markerów spalania biomasy. Ponadto obliczono udział węgla organicznego pochodzącego ze spalania biomasy w oparciu o stężenia lewoglukozy oraz podjęto się identyfikacji źródeł spalania na podstawie wzajemnych stosunków stężeń oznaczanych markerów.

W ramach przeprowadzonych badań oznaczono stężenie frakcji pyłowej PM_{10} i $PM_{2.5}$ oraz ich składowe tj.: stężenie węgla organicznego oraz zawartość markerów spalania biomasy. Średnie stężenie pyłu PM_{10} w czasie całej kampanii pomiarowej wyniosło $10,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, natomiast pyłu $PM_{2.5}$ $25,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Oznaczone średnie stężenie węgla organicznego związanego

z frakcją pyłu PM_1 w czasie całej kampanii pomiarowej wyniosło $4,66 \mu\text{g}/\text{m}^3$. W przypadku frakcji $PM_{2.5}$ średnie stężenie węgla organicznego w czasie kampanii oznaczono na poziomie $10,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$. W ramach pracy oznaczono stężenia markerów spalania biomasy. Średnia suma ich stężeń związanych z frakcją pyłu PM_1 i $PM_{2.5}$ w czasie całej kampanii pomiarowej wyniosła odpowiednio $34,1$ i $157 \text{ ng}/\text{m}^3$. Taką samą zależnością można zauważyć w przypadku poszczególnych markerów spalania biomasy: lewoglukozaonu, mannozaonu i galaktozaonu w obydwu frakcjach pyłowych. Ponadto najwyższe stężenia w próbkach pyłu oznaczono dla lewoglukozaonu. Z kolei ze wszystkich badanych markerów galaktozaon występuje na najniższym poziomie stężeń.

Podczas przeprowadzonych badań zaobserwowano wyższe stężenia pyłu PM_1 i $PM_{2.5}$ jak również węgla organicznego i markerów spalania biomasy związanych z obydwoma frakcjami pyłowymi w okresie zimowym. Różnice pomiędzy sezonem grzewczym a niegrzewczym prawdopodobnie są powiązane ze wzrostem emisji zanieczyszczeń pochodzących ze spalania paliw w celach grzewczych. Dodatkowo oznaczono wyższe stężenie pyłu $PM_{2.5}$ oraz OC związanego z tą frakcją pyłową w czasie całej kampanii pomiarowej. Dodatkowo spadek temperatury w okresie jesiennym skutkowało wzrostem sumy stężeń markerów ze względu na wyższy udział spalania biomasy. Podobnie jak w przypadku stężeń pyłu i węgla organicznego możemy zaobserwować silniejszy wzrost sumy markerów, jak i pojedynczych związków, w przypadku frakcji $PM_{2.5}$. Wśród markerów spalania biomasy, lewoglukozaon jest dominującym związkiem w każdej frakcji pyłowej, natomiast galaktozaon jest markerem występującym w najniższych stężeniach.

W prowadzonych badaniach dotyczących stężenia markerów spalania biomasy w powietrzu podejmowane były próby określenia korelacji pomiędzy stężeniem lewoglukozaonu a stężeniem pyłu oraz węgla organicznego związanego z frakcjami pyłowymi PM_1 i $PM_{2.5}$. Jednakże wykazały one brak korelacji liniowej pomiędzy sumą stężeń markerów spalania biomasy a stężeniem pyłu i węgla organicznego związanego z pyłem. Wskazuje to najprawdopodobniej na zróżnicowane właściwości spalanych paliw stosowanych w celach grzewczych w otoczeniu punktu pobierania próbek. Jednakże można zaobserwować, że wzrost stężenia węgla organicznego zarówno związanego z pyłem PM_1 i $PM_{2.5}$ powoduje wzrost sumy stężeń markerów spalania biomasy związanych z danymi frakcjami pyłowymi.

Z uwagi na to, iż markery spalania biomasy zawierają się w ogólnej zawartości węgla organicznego, znane stężenie lewoglukozaonu pozwala na obliczenie procentowego udziału

węgla organicznego pochodzącego ze spalania biomasy w oznaczonym węglu organicznym według wzoru Sanga i wsp. [152] jak również szacunkowego stężenia węgla organicznego pochodzącego ze spalania biomasy według wzoru zaproponowanego przez Puxbauma [15] i Fullera [153]. W przypadku obliczonego procentowego udziału węgla organicznego pochodzącego ze spalania biomasy w oznaczonym węglu organicznym w PM_1 i $PM_{2.5}$ najwyższy udział oszacowano w 41 tygodniu 2020 roku, tj. 5-11.10.2020 r. wynoszący odpowiednio 23,2% i 62,3%. Ponadto najwyższe szacunkowe stężenia węgla organicznego pochodzące ze spalania biomasy zaobserwowano również w 41 tygodniu 2020 roku, wynosi odpowiednio 0,696 i 4,02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, co stanowi 26,5 i 55,1 % oznaczonej zawartości OC związanej z pyłem PM_1 i $PM_{2.5}$.

W celu rozróżnienia źródeł ze spalania różnych rodzajów biomasy oznaczono względny stosunek lewoglukozy do mannozy (LG/MN) oraz lewoglukozy do sumy mannozy i galaktozy (LG/(MN+GA)). W próbkach pyłu $PM_{2.5}$, w przypadku sezonu zimowego, stosunek LG/MN wynosił 9,2 a LG/(MN+GA) 9,0 wskazując na spalanie mieszaniny drewna iglastego i liściastego. W sezonie niegrzewczym średnie stosunki LG/MN i LG/(MN+GA) są równe i wynoszą 10,7 (z uwagi na fakt, że stężenie galaktozy było poniżej granicy oznaczalności) wskazując na spalanie mieszaniny drewna z przewagą liściastego.

W ramach pracy podjęto się również ustalenia docelowej frakcji pyłu w celu oznaczania markerów spalania biomasy. W tym celu wyznaczono zależności pomiędzy poszczególnymi markerami spalania biomasy, tj. MN vs LG, GA vs LG oraz GA vs MN. Współczynnik korelacji tych stosunków był możliwy do wyznaczenia tylko dla frakcji pyłu $PM_{2.5}$ i wskazywał najwyższe dopasowanie liniowe wynoszące powyżej 0,9. Pozwala to uznać frakcję $PM_{2.5}$ za odpowiednią do analizy lewoglukozy, mannozy i galaktozy.

Extended abstract

In recent decades, more effort is put on searching for alternative energy sources such as biomass combustion. Biomass burning is a global phenomenon resulting from fires and from forest burning for agricultural purposes. Moreover the agricultural waste and by-products of the wood industry are used for heating purposes in individual boiler and combined heat and power (CHP) plants, either by direct combustion or co-firing. Particulate matter (PM) from biomass combustion, when mixed with particles emitted from other sources such as transport, becomes difficult to identify. A number of studies around the world show that air pollutants, due to their physical and chemical properties, have a huge impact on climate change and human health. Due to this facts, it is necessary to study air quality in terms of concentrations of hazardous as well as indicator/marker substances in the air. Biomass burning is an important source of a wide range of organic compounds, which can also be produced by other processes. However, the anhydrosaccharides: levoglucosan (LG) and its isomers, mannosan (MN) and galactosan (GA), are mainly formed by pyrolysis and the combustion of cellulose and hemicellulose. In addition, they show relatively long stability under certain environmental conditions. Taking into consideration the above anhydrosaccharides are called biomass burning markers. The emission of these compounds and their relative amount in the environment is influenced by the temperature efficiency of anhydrosugars formation, which depends on the type of vegetation. As cellulose is found in plants in higher quantities than hemicellulose, the pyrolytic efficiency of levoglucosan formation is higher than that of its isomers. Futhermore hemicellulose is much more structurally diverse than cellulose. Therefore, more mannan derivatives, such as galactosan and mannosan, can be obtained when coniferous wood is burned compared to burning hardwoods. By comparing the ratios of galactosan to levoglucosan and mannosan to levoglucosan in the flue gas, the type of biomass burned can be identified.

Currently, there is no large-scale measurement of concentrations of biomass burning markers in atmospheric aerosols in Poland. It is known that knowledge of local emission sources, including biomass burning, can affect a larger area of the country. To date, the recommended analytical technique for the determination of biomass burning markers, the method of sample preparation and the particulate fraction of atmospheric aerosol most representative in the study of their concentrations have not been presented. This study presents

the results of a long-term campaign to determine the concentrations of biomass combustion markers in the air, taking into account seasonality. Considering the correlations between dust concentrations and organic carbon.

The main scientific objective of the thesis was to determine changes in the concentrations of biomass burning markers such as levoglucosan, mannosan and galactosan in relation to (i) atmospheric aerosol fractions, i.e. PM₁ and PM_{2.5}, and (ii) organic carbon content. Furthermore, the study attempts to determine correlations between marker concentrations and PM₁ and PM_{2.5} as well as organic carbon concentrations associated with PM₁ and PM_{2.5}, taking into account seasonality (heating and non-heating periods).

As part of the study, research was conducted to apply and validate an analytical procedure for the determination of the biomass burning markers: levoglucosan, mannosan and galactosan in atmospheric aerosol samples. Two PM fraction were determined according to a procedure of simultaneous extraction and derivatisation and quantitative analysis by gas chromatography coupled to a mass spectrometry detector.

The object of the study was 102 weekly compositional samples of PM₁ and PM_{2.5} particulate matter, 51 samples each of PM₁ and PM_{2.5}, respectively. The atmospheric aerosol samples were collected in Zabrze at the measurement station belonging to IPIŚ PAN between 26.05.2020 and 30.05.2021. In the samples, concentrations of PM₁ and PM_{2.5}, organic carbon and biomass burning markers associated with particulate matter fraction were determined. In addition, correlations were established between (i) concentrations of biomass burning markers and concentrations of PM₁ and PM_{2.5}, (ii) the concentration of biomass burning markers and the concentration of organic carbon associated with PM₁ and PM_{2.5}. Moreover, the influence of the heating season on the level of concentrations of PM fractions, organic carbon and biomass burning markers was determined. Furthermore, the contribution of organic carbon from biomass burning was calculated based on levoglucosan concentrations, and identification of combustion sources was undertaken based on the ratios of the concentrations of the markers determined.

As part of the study, the concentration of the PM₁ and PM_{2.5} and their components, i.e.: organic carbon and biomass burning marker concentration, were determined. The average concentration of PM₁ during the measurement campaign was 10.2 µg/m³, while that of PM_{2.5}

was $25.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. The determined average concentration of organic carbon associated with the PM_1 during the measurement campaign was $4.66 \mu\text{g}/\text{m}^3$. For the $\text{PM}_{2.5}$, the mean organic carbon concentration during the campaign was determined to be $10.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$. As part of the work, concentrations of biomass burning markers were determined. The average sum of their concentrations associated with the PM_1 and $\text{PM}_{2.5}$ during the measurement campaign was 34.1 and $157 \text{ ng}/\text{m}^3$, respectively. The same relationship can be seen for the individual biomass combustion markers levoglucosan, mannosan and galactosan in both PM fractions. Furthermore, the highest concentrations in the dust samples were determined for levoglucosan. In contrast, of all the markers tested, galactosan occurs at the lowest concentrations.

During the study, higher concentrations of PM_1 and $\text{PM}_{2.5}$ as well as organic carbon and biomass burning markers associated with both particulate fractions were observed during the winter season. The differences between the heating season and the non-heating season are probably related to the increase in emissions from fuel combustion for heating purposes. Furthermore, higher concentrations of $\text{PM}_{2.5}$ and OC associated with this particulate fraction were determined throughout the measurement campaign. In addition, the decrease in temperature during the autumn period resulted in an increase in the sum of biomass burning marker concentrations due to the higher proportion of biomass combustion. As in the case of PM and organic carbon concentrations, we can observe an increase in the sum of markers, as well as individual compounds, for the $\text{PM}_{2.5}$ fraction. Among the biomass burning markers, levoglucosan is the dominant compound in each PM fraction, while galactosan is the marker found in the lowest concentrations.

In ongoing studies on the concentration of biomass burning markers in atmospheric aerosol, attempts were made to establish a correlation between the concentration of levoglucosan and the concentration of PM and organic carbon associated with the PM_1 and $\text{PM}_{2.5}$. However, these showed a lack of linear correlation between the sum of biomass burning marker concentrations and the concentration of PM and organic carbon. This most likely indicates the varying characteristics of the combusted fuels used for heating purposes in the vicinity of the sampling point. However, it can be observed that an increase in the concentration of organic carbon associated with both PM_1 and $\text{PM}_{2.5}$ results in an increase in the sum of biomass burning markers concentrations associated with the respective particulate fractions.

Biomass burning markers are included in the total organic carbon content. The known concentration of levoglucosan allows the calculation of the percentage of organic carbon from

biomass burning in the determined organic carbon according to the formula of Sang et al. [152] as well as the estimated concentration of organic carbon from biomass burning according to the formula proposed by Puxbaum [15] and Fuller [153]. For the calculated percentage of organic carbon from biomass burning in the determined organic carbon in PM_1 and $PM_{2.5}$, the highest percentages were estimated in the 41st week of 2020, i.e. 5-11.10.2020, amounting to 23.2% and 62.3%, respectively. In addition, the highest estimated organic carbon concentrations from biomass burning were also observed in week 41 of 2020, being 0.696 and 4.02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, representing 26.5 and 55.1% respectively of the determined OC content associated with PM_1 and $PM_{2.5}$.

In order to distinguish between sources from the different types of biomass, the relative ratios of levoglucosan to mannosan (LG/MN) and levoglucosan to the sum of mannosan and galactosan (LG/(MN+GA)) were determined. In the $PM_{2.5}$ samples, for the winter season, the LG/MN ratio was 9.2 and LG/(MN+GA) was 9.0 indicating the combustion of a mixture of coniferous and hardwood. For the non-heating season, the average LG/MN and LG/(MN+GA) ratios are equal and are 10.7 (due to the fact that galactosan concentrations were below the limit of quantification) indicating combustion of a predominantly hardwood mixture.

The work also undertook to establish a target PM fraction for the determination of biomass burning markers. For this purpose, the correlations between the biomass burning markers, i.e. MN vs LG, GA vs LG and GA vs MN, were determined. The correlation coefficient of these ratios could only be determined for the $PM_{2.5}$ and indicated the highest linear fit of above 0.9. This considers the $PM_{2.5}$ to be considered suitable for the analysis of levoglucosan, mannosan and galactosan.