

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 aerozolu atmosferycznym 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 $PM_{2.5}$. Próbki 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 PM₁ w czasie całej kampanii pomiarowej wyniosło 4,66 µg/m³. W przypadku frakcji PM_{2.5} średnie stężenie węgla organicznego w czasie kampanii oznaczono na poziomie 10,3 µg/m³. W ramach pracy oznaczono stężenia markerów spalania biomasy. Średnia suma ich stężeń związanych z frakcją pyłu PM₁ i PM_{2.5} w czasie całej kampanii pomiarowej wyniosła odpowiednio 34,1 i 157 ng/m³. Taką samą zależnością można zauważyć w przypadku poszczególnych markerów spalania biomasy: lewoglukošanu, mannošanu i galaktošanu w obydwu frakcjach pyłowych. Ponadto najwyższe stężenia w próbkach pyłu oznaczono dla lewoglukošanu. Z kolei ze wszystkich badanych markerów galaktošanu występuje na najniższym poziomie stężeń.

Podczas przeprowadzonych badań zaobserwowano wyższe stężenia pyłu PM₁ 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, lewoglukošan jest dominującym związkiem w każdej frakcji pyłowej, natomiast galaktošanu jest markerem występującym w najniższych stężeniach.

W prowadzonych badaniach dotyczących stężenia markerów spalania biomasy w powietrzu podejmowane były próby określenia korelacji pomiędzy stężeniem lewoglukošanu a stężeniem pyłu oraz węgla organicznego związanego z frakcjami pyłowymi PM₁ 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 PM₁ 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 lewoglukošanu 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 galaktoz 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 stosunku 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.