

INSTYTUT PODSTAW INŻYNIERII ŚRODOWISKA
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

KATARZYNA JANOSZKA

Rozprawa doktorska

SEZONOWA ZMIENNOŚĆ STĘŻEŃ
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

Praca przyjęta pod względem
merytorycznym i formalnym
w formie papierowej i elektronicznej

.....
/data i podpis promotora/

ZABRZE 2023

Praca została wykonana w Instytucie Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrzu.

Badania zostały w znacznej części wykonane w ramach pracy statutowej: „Czasowa i przestrzenna zmienność składu chemicznego aerozoli atmosferycznych jako narzędzie do oceny efektów wdrażania programów ochrony powietrza w Polsce” pod kierownictwem dr inż. Krzysztofa Klejnowskiego.

Składam serdecznie podziękowania promotorowi Pani prof. dr hab. inż. Mariannie Czaplickiej, za cierpliwość, cenne wskazówki i wyrozumiałość udzielone mi w trakcie badań i redagowania niniejszej pracy.

Wyrazy podziękowania dla Pani dr inż. Katarzyny Jaworek za wsparcie i porady praktyczne.

Wyrazy podziękowania dla Dyrekcji Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska PAN za umożliwienie przeprowadzenia badań i wykonania pracy.

Rodzinie i przyjaciołom za wsparcie i wiarę w moje możliwości.

Katarzyna Janoszka

SPIS TREŚCI

Wykaz skrótów	6
Spis tabel	8
Spis rysunków	10
Wprowadzenie	12
I CZĘŚĆ TEORETYCZNA	15
1.1 Anhydrocukry, jako markery spalania biomasy	15
1.2. Czynniki wpływające na właściwości anhydrocukrów - drogi powstawania i degradacja termiczna	18
1.3. Właściwości anhydrocukrów	22
1.4. Trwałości anhydrocukrów w powietrzu	23
2. Oznaczanie markerów spalania biomasy metodą chromatografii gazowej	25
2.1. Ekstrakcja	25
2.2. Derywatyzacja	28
2.3. Oznaczanie markerów spalania biomasy z próbek środowiskowych metodą GC/MS	31
2.3.1. Aerosol atmosferyczny	31
2.3.2. Występowanie markerów spalania biomasy w innych matrycach środowiskowych	34
3. Oznaczanie markerów spalania biomasy metodą chromatografii cieczowej	38
4. Oznaczanie markerów spalania biomasy z wykorzystaniem technik innych niż chromatograficzne	41
5. Poziomy stężenie markerów spalania biomasy w powietrzu na świecie	45
5.1. Wpływ sezonu grzewczego na poziom stężenia monosacharydów w powietrzu	46
5.2. Udział i zależności między markerami spalania biomasy w próbkach aerozolu atmosferycznego	47
6. Podsumowanie	50
II CEL I ZAKRES PRACY	51

III CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.....	52
7. Metodyka badań	52
7.1. Charakterystyka wybranych związków	52
7.2. Lokalizacja punktu pomiarowego i metodyka pobierania próbek pyłu	53
7.3. Oznaczanie węgla organicznego	55
7.4. Oznaczanie markerów spalania biomasy.....	56
7.4.1. Odczynniki, wzorce oraz aparatura i sprzęt laboratoryjny	56
7.4.2. Optymalizacja metodyki oznaczania markerów spalania biomasy	57
7.4.3. Wyznaczenie podstawowych parametrów walidacyjnych procedury oznaczania markerów spalania biomasy	60
8. Wyniki badań.....	76
8.1. Stężenia pyłu oraz węgla organicznego w podziale na frakcje pyłowe	76
8.2. Stężenia markerów spalania biomasy związane z frakcjami pyłowymi PM ₁ i PM _{2.5}	86
9. Dyskusja	95
9.1. Zanieczyszczenia powietrza	95
9.2. Zależności pomiędzy zanieczyszczeniami powietrza.....	97
9.3. Udział spalania biomasy w oznaczonym węglu organicznym	103
9.4. Identyfikacja źródeł spalania	121
9.5. Zależność stężeń markerów spalania biomasy od frakcji pyłowej	129
10. Podsumowanie i wnioski	132
11. Literatura	138
12. Streszczenie	154
13. Extended abstract.....	158
14. Dorobek naukowy	162

Wykaz skrótów

Ac - aceton;

BSTFA - N,O-bis(trimetylosilyl) trifluoroacetamid;

CCN – jądra kondensacji chmur;

CE-PAD – elektroforeza kapilarna z detekcją pulsowo-amperometryczną;

CI - jonizacja chemiczna;

DCM - dichlorometan;

DTE - 1,4-ditioerytrol;

EA – octan etylu;

EI – jonizacja elektronowa;

ESI – jonizacja przez elektrozpylanie (elektrospray);

GA - galaktozan;

GC/MS – chromatografia cieczowa sprzężona z detektorem spektrometrii mas;

HPAEC-PAD - wysokosprawna chromatografia anionowymienna z detekcją pulsowo-amperometryczną;

HPLC-ACD - wysokosprawna chromatografia cieczowa z wykrywaniem ładunku aerozolowego (with aerosol charge detection);

IEC-HPLC-PDA; wysokosprawna chromatografia cieczowa z wykluczeniem jonów z detektorem fotodiodowym (ion exclusion high performance liquid chromatography photodiode array detector);

IC-MS – chromatografia jonowa z detektorem spektrometrii mas;

LC-MS – chromatografia cieczowa z detektorem spektrometrii mas;

LG - lewoglukoza;

LOD – granica wykrywalności;

LOQ – granica oznaczalności;

MN - mannoza;

MeOH - metanol;

MSTFA - N-metyl-N-(trimetylsilyl) trifluoroacetamid;

NO₂ – tlenek azotu (IV);

N₂O₅ – tlenek azotu (V);

NO₃[·] – rodnik azotanowy;

O₃ –ozon;

OH[·] - rodnik hydroksylowy;

PyC – węgiel pirogeniczny;

PFE ASE - ciśnieniowa ekstrakcja cieczowa z przyspieszoną ekstrakcją rozpuszczalnikową;

PM – pył atmosferyczny;

PSE – ciśnieniowa ekstrakcja rozpuszczalnikowa;

PTFE - poli(tetrafluoroetylen);

s.m.d. – sucha masa drewna

TD – desorpcja termiczna;

TMCS - trimetylochlorosilan;

TMS - trimetylosilil;

TMSI – jodek trimetylosililu;

TMSIm – trimetylosililoimidazol.

Spis tabel

Tabela 1. Stosunek masy do ładunku (m/z) dla analizy GC/MS.....	28
Tabela 2. Porównanie analizy różnych próbek metodą chromatografii gazowej.....	35
Tabela 3. Porównanie chromatografii cieczowej i innych metod.....	43
Tabela 4. Stosunki markerów spalania dla różnych biomas.....	49
Tabela 5. Charakterystyka markerów spalania biomasy.....	52
Tabela 6. Stosowane odczynniki i wzorce.....	56
Tabela 7. Roztwory do krzywych kalibracyjnych w zakresach stężeń: LG 0,1 – 0,8 oraz 0,8 – 4,0 µg/ml, MN 0,07 – 0,6 oraz 0,6 – 3,0 µg/ml, GA 0,05 – 0,48 oraz 0,4 – 2,0 µg/ml.....	60
Tabela 8. Zakresy liniowości, parametry krzywych kalibracyjnych oraz LOD i LOQ.....	67
Tabela 9. Potwierdzenie poprawności wyznaczonych granic wykrywalności.....	67
Tabela 10. Efektywność ekstrakcji dla markerów spalania biomasy w zależności od frakcji pyłu.....	69
Tabela 11. Powtarzalność, precyzja i dokładność oznaczanych markerów.....	71
Tabela 12. Wartości poszczególnych standardowych niepewności metody analitycznej.....	75
Tabela 13. Średnie tygodniowe stężenia pyłu PM ₁ i PM _{2.5} , µg/m ³ oraz średnie tygodniowe temperatury, °C.....	76
Tabela 14. Wartości minimalne, maksymalne oraz średnie stężeń pyłu w podziale na frakcje w sezonie grzewczym i niegrzewczym.....	80
Tabela 15. Średnie tygodniowe stężenia węgla organicznego w poszczególnych frakcjach w pyłe, µg/m ³ oraz średnie tygodniowe temperatury, °C.....	81
Tabela 16. Wartości minimalne, maksymalne oraz średnie stężeń węgla organicznego w podziale na frakcje pyłowe w sezonie grzewczym i niegrzewczym.....	85
Tabela 17. Wartości poszczególnych stężeń markerów spalania biomasy we frakcjach pyłu, ng/m ³	86
Tabela 18. Wartości minimalne, maksymalne oraz średnie sumy stężeń markerów spalania biomasy związanych z pyłem w sezonie grzewczym, niegrzewczym i okresie najwyższego stężenia markerów obliczona na podstawie wartości przedstawionych w tabeli 17.....	91
Tabela 19. Wartości minimalne, maksymalne oraz średnie stężeń lewoglukozy, mannozy i galaktozy związanych z pyłem PM ₁ i PM _{2.5} w sezonie grzewczym, niegrzewczym i okresie najwyższego stężenia markerów obliczona na podstawie wartości przedstawionych w tabeli 17.....	94

Tabela 20. Wartości współczynników korelacji R^2 sumy markerów spalania biomasy do stężeń pyłu oraz stężeń węgla organicznego w podziale na frakcje.....	100
Tabela 21. Udział procentowy markerów spalania biomasy w węglu organicznym.....	103
Tabela 22. Średni udział procentowy markerów spalania w węglu organicznym w sezonie grzewczym, niegrzewczym i w tygodniu najwyższego stężenia.....	105
Tabela 23. Wyniki obliczeń procentowego udziału węgla organicznego pochodzącego z procesu spalania biomasy w oznaczonym węglu organicznym wg Sanga (%).....	108
Tabela 24. Wyniki obliczeń procentowego udziału węgla organicznego ze spalania biomasy w węglu organicznym wg Sanga w sezonie grzewczym, niegrzewczym i w tygodniu najwyższego stężenia markerów w oparciu o wartości średnie.....	110
Tabela 25. Wyniki obliczeń średniego szacunkowego stężenia węgla organicznego pochodzącego ze spalania biomasy wg Puxbauma i Fullera, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	112
Tabela 26. Średnie szacunkowe stężenie węgla organicznego pochodzące ze spalania biomasy wg Puxbauma i Fullera w sezonie grzewczym, niegrzewczym i w okresie najwyższego stężenia markerów obliczone na podstawie średnich wartości stężeń lewoglukozy.....	115
Tabela 27. Zawartość węgla organicznego, szacunkowe stężenie węgla organicznego pochodzące ze spalania biomasy oraz udział stężenia OC pochodzącego z biomasy w oznaczonym węglu organicznym.....	116
Tabela 28. Średnie zawartość węgla organicznego, średnie szacunkowe stężenie węgla organicznego pochodzące ze spalania biomasy oraz średni udział stężenia OC pochodzącego z biomasy w OC oznaczonym w sezonie grzewczym, niegrzewczym i w okresie najwyższego stężenia markerów obliczone w oparciu o wartości średnie.....	119
Tabela 29. Udział procentowy poszczególnych markerów spalania biomasy w sumie oznaczonych markerów, %.....	121
Tabela 30. Średni udział procentowy poszczególnych markerów spalania biomasy w sumie oznaczonych markerów w sezonie grzewczym i niegrzewczym obliczony na podstawie wartości średnich, %.....	123
Tabela 31. Korelacje pomiędzy markerami spalania biomasy.....	125
Tabela 32. Średnie korelacje pomiędzy markerami spalania biomasy w podziale na sezon grzewczy i niegrzewczy w dwóch frakcjach pyłowych obliczone na podstawie otrzymanych wyników (tabela 31).....	127

Spis rysunków

Rysunek 1. Struktura chemiczna lewoglukozy, galaktozy i mannozy	16
Rysunek 2. Degradacja termiczna hemicelulozy i celulozy oraz tworzenie się mono- i oligomerycznych anhydrocukrów	19
Rysunek 3. Możliwa droga fragmentacji lewoglukozy	30
Rysunek 4. Lokalizacja stacji pomiarowej	54
Rysunek 5. Chromatogram wzorców markerów spalania biomasy	59
Rysunek 6. Krzywa kalibracyjna otrzymana dla lewoglukozy – zakres niskich stężeń	63
Rysunek 7. Krzywa kalibracyjna otrzymana dla lewoglukozy – zakres wysokich stężeń	63
Rysunek 8. Krzywa kalibracyjna otrzymana dla mannozy – zakres stężeń niskich	64
Rysunek 9. Krzywa kalibracyjna otrzymana dla mannozy – zakres stężeń wysokich	64
Rysunek 10. Krzywa kalibracyjna otrzymana dla galaktozy – zakres niskich stężeń	65
Rysunek 11. Krzywa kalibracyjna otrzymana dla galaktozy – zakres stężeń wysokich	65
Rysunek 12. Diagram Ishikawy przedstawiający wpływ niepewności poszczególnych parametrów procedury analitycznej oznaczania LG, MN i GA na wartość całkowitej niepewności stężenia analitów	74
Rysunek 13. Zmienność stężeń pyłu PM_{10} i $PM_{2.5}$ oraz temperatury w czasie trwania kampanii pomiarowej	79
Rysunek 14. Zmienność stężeń węgla organicznego w pyłach PM_{10} i $PM_{2.5}$ w czasie trwania kampanii pomiarowej	84
Rysunek 15. Chromatogram markerów spalania biomasy związanych z frakcją pyłu $PM_{2.5}$ w próbce rzeczywistej	88
Rysunek 16. Zmienność stężeń sumy markerów spalania biomasy w pyłach PM_{10} i $PM_{2.5}$ w czasie trwania kampanii pomiarowej	90
Rysunek 17. Stężenie sumy markerów spalania biomasy vs stężenia pyłu PM_{10}	98
Rysunek 18. Stężenie sumy markerów spalania biomasy vs stężenia pyłu $PM_{2.5}$	98
Rysunek 19. Stężenie sumy markerów spalania biomasy vs stężenia węgla organicznego związanego z pyłem PM_{10}	99
Rysunek 20. Stężenie sumy markerów spalania biomasy vs stężenia węgla organicznego związanego z pyłem $PM_{2.5}$	99

Rysunek 21. Suma stężeń węgla organicznego w okresie grzewczym i niegrzewczym w podziale na frakcje pyłowe.....	102
Rysunek 22. Suma stężeń markerów spalania biomasy w okresie grzewczym i niegrzewczym w podziale na frakcje pyłowe.....	102
Rysunek 23. Stężenie lewoglukozań vs mannozań związanych z pyłem PM ₁	129
Rysunek 24. Stężenie lewoglukozań vs mannozań związanych z pyłem PM _{2.5}	130
Rysunek 25. Stężenie lewoglukozań vs galaktozań związanych z pyłem PM _{2.5}	130
Rysunek 26. Stężenie mannozań vs galaktozań związanych z pyłem PM _{2.5}	131

Wprowadzenie

Zmniejszające się zasoby na świecie oraz rosnące ceny paliw kopalnych spowodowały w ostatnich dziesięcioleciach zintensyfikowanie działań w poszukiwaniu alternatywnych źródeł energii takich jak spalanie biomasy. Biomasa to między innymi słoma, drewno w postaci peletów, granulatów lub trocin, jak również odpady rolnicze. Może być ona wykorzystywana jako paliwo w trakcie spalania bezpośredniego lub współspalania. Spalanie biomasy jest zjawiskiem globalnym wynikającym z pożarów, z wypalania lasów na potrzeby rolnictwa, jak również ze spalania odpadów rolniczych i produktów ubocznych przemysłu drzewnego na cele grzewcze w kotłowniach indywidualnych i elektrociepłowniach. W trakcie procesu spalania materii organicznej powstaje węgiel pirogeniczny (PyC), który przedostaje się do atmosfery, pedosfery, hydrosfery, osadów i kriosfery, obejmując szeroki zakres produktów pirolizy i spalania [1]. Częstki stałe pochodzące ze spalania biomasy po zmieszaniu się z cząstkami emitowanymi z innych źródeł, na przykład z transportu, stają się trudne do identyfikacji. Szroko zakrojone badania prowadzone na całym świecie dowodzą, że substancje zanieczyszczające powietrze ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne mogą rozpraszać lub pochłaniać docierające promieniowanie słoneczne i tym samym wpływać na budżet promieniowania ziemskiego [2-5], co również ma ogromny wpływ na zmiany klimatu. Pyły atmosferyczne powodują zwiększone zatrzymywanie promieniowania cieplnego, a w konsekwencji wzrost średnich temperatur atmosfery. Ponadto dowiedziono, iż zanieczyszczenia powietrza przyczyniają się do zmian wielkości ziaren aerozolu, modyfikując procesy tworzenia się chmur i działając jako jądra ich kondensacji [2-10]. Zanieczyszczenia wydzielane w trakcie spalania biomasy mogą zaburzać bio- i geochemiczną chemię troposfery. Ponadto odkładając się na lodowcach i pokrywach lodowych zmniejszają albedo śniegu, co przyspiesza topnienie lodu przyczyniając się do dodatniego wymuszenia radiacyjnego ich powierzchni [11-14]. W okresie wiosenno-letnim spalanie biomasy jest w dużej mierze efektem pożarów, wzniesienia ognisk w celach rekreacyjnych oraz wypalania nieużytków rolnych, a takie praktyki są w Polsce zabronione. Wraz z nastaniem jesienią niższych temperatur spalanie biomasy rośnie, co jest spowodowane rozpoczęciem sezonu grzewczego. Niższe temperatury powodują

również wolniejszą wymianę mas powietrza w atmosferze, co przekłada się na zwiększenie stężenia pyłów [15].

Duży wpływ na stężenia zanieczyszczeń atmosferycznych ma depozycja. Związki mogą być usuwane z atmosfery poprzez depozycję mokrą i suchą. Sucha depozycja pyłu jako matrycy, w której obecny jest między innymi lewoglukoza, zależy głównie od lokalnych warunków meteorologicznych. Natomiast depozycja mokra jest kontrolowana głównie przez procesy zachodzące na większą skalę, takie jak tworzenie się chmur, przekształcanie kropeł z chmur w deszcz, sedymentacja i parowanie [16]. W obu przypadkach właściwości mikrofizyczne pyłu atmosferycznego (PM) takie jak rozmiar oraz powinowactwo do powierzchni związków wchodzących w skład zanieczyszczeń są ważnymi czynnikami wpływającymi na te procesy. Skala czasowa takich procesów jest rzędu kilku dni. Zwiększona hydrofilowość zanieczyszczeń może stymulować aktywację jąder kondensacji chmur (cloud condensation nuclei - CCN) w sprzyjających warunkach atmosferycznych i ostatecznie zwiększać ich mokrą depozycję. Wzrost stężeń zanieczyszczeń i ich związek z CCN zależy od wielkości ziaren pyłu oraz jego składu [17,18]. Ponadto spaliny powstałe w procesie spalania biomasy przez to, że są głównym źródłem sadzy, cząstek stałych (PM) i innych substancji, wykazują właściwości toksyczne lub mutagenne [6-8,19-25]. Narażenie na spaliny może powodować problemy zdrowotne, takie jak: podrażnienie oczu, nosa i gardła, wzrost infekcji w układzie oddechowym oraz spadek wydolności płuc, które zostały opisane w kilku badaniach epidemiologicznych [19,20].

Mając na uwadze wpływ tych zanieczyszczeń na zdrowie człowieka oraz na zmiany klimatu, niezbędne jest badanie jakości powietrza pod kątem stężeń substancji niebezpiecznych jak i wskaźnikowych w powietrzu. W ostatnich latach, kilka substancji wskaźnikowych znalazło szerokie zastosowanie w badaniu zanieczyszczeń środowiska również pod kątem spalania biomasy. Związek nazywany wskaźnikowym (markerem) pozwalający na określenie źródła spalania biomasy powinien być produktem rozkładu danego paliwa, emitowanym w dużym stężeniu, ponadto powinien być stabilny w środowisku i transporcie na duże odległości oraz łatwo wykrywalny [3,4,6,10,19,20,26-31]. Pożary i spalanie biomasy są ważnym źródłem szerokiego spektrum związków organicznych, określanych zbiorczo jako węgiel pirogeniczny. Znaczna ilość związków generowanych w czasie spalania biomasy może być również 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. Związki te spełniają wymagania stawiane markerom ze względu na ich wysokie stężenie i stosunkowo długą stabilność w określonych warunkach środowiskowych [6,32-34], co czyni je unikalnymi wskaźnikami spalania biomasy między innymi w celach grzewczych jak również pożarów lasów i łąk. Monosacharydy są jednym ze składników PyC i już wcześniej wykazywano ich powiązanie z cząstkami stałymi PM lub spalinami [4,32]. Jednakże, badania terenowe i laboratoryjne [35,36] sugerują, że anhydrocukry są również obecne w pozostałościach sadzy i węgla drzewnego i nie powstają w wyniku spalania materiałów niezawierających celulozy (paliwa półbitumiczne i ropopochodne), biodegradacji lub hydrolizy celulozy [4,6,22,27,33,37]. Przyjmuje się, że LG, MN i GA są stabilne w środowisku, odporne na fotochemiczne utlenianie i hydrolizę katalizowaną kwasem [4,6,20-25,30,38,39]. Niektóre badania wykazują jednakże, że LG nie jest stabilny i reaguje z rodnikiem hydroksylowym, a jego trwałość zależy od stężenia rodnika hydroksylowego OH[•]. W badaniach symulujących typowe letnie stężenie OH[•] ($4,9 \times 10^{10}$ cząsteczek cm⁻³ s), stwierdzono, że lewoglukoza nie ulegał reakcjom utleniania przez 0,7 do 2,2 dnia [26,40].

W Polsce aktualnie nie prowadzi się pomiaru stężeń markerów spalania biomasy w aerozolach atmosferycznych na szeroką skalę. Wiadomo już, iż wiedza na temat lokalnego spalania biomasy np. w gęsto zaludnionym obszarze Aglomeracji Górnośląskiej może mieć wpływ na większy obszar kraju. Co więcej, zmieniające się przepisy prawa w Polsce wymuszają stosowanie coraz bardziej efektywnych źródeł ciepła przy zachowaniu jak najmniejszej emisji zanieczyszczeń do środowiska. Aglomeracja Górnośląska i całe województwo śląskie objęte są ustawą antysmogową, która zobowiązuje mieszkańców do wymiany źródeł ciepła na ekologiczne. Harmonogram zakładał wymianę wszystkich kotłów pozaklasowych lub starszych niż 10 lat do końca 2021 roku. Ponadto kotły w przedziale wiekowym 5 – 10 lat należy wymienić do końca 2023 roku na nowoczesne kotły z podajnikami (ekogroszek, węgiel kamienny, pelet) co najmniej piątej klasy ekoprojektu, kotły gazowe kondensacyjne, pompy ciepła lub kotły elektryczne [41]. Najbardziej promowanymi rozwiązaniami są pompy ciepła i kotły na pelet. Podobne uchwały obowiązują w większości kraju. Ważnym aspektem będzie więc jakość spalanej biomasy, która ma spełnić wymagania paliwa ekologicznego.

I CZĘŚĆ TEORETYCZNA

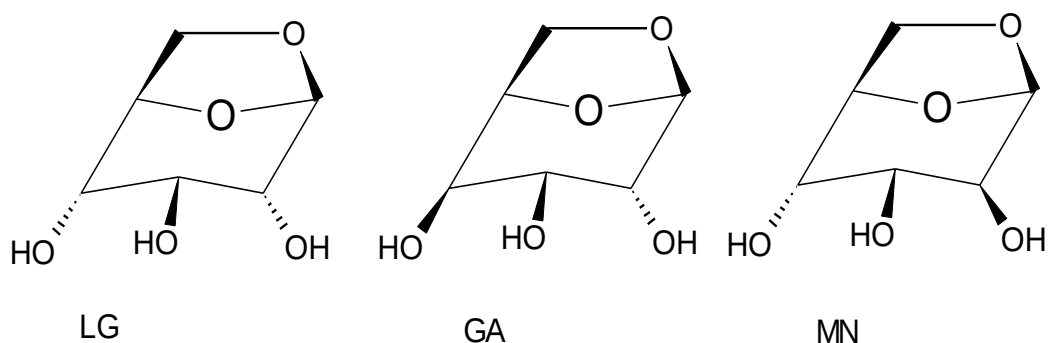
1.1 Anhydrocukry, jako markery spalania biomasy

Anhydrocukry są unikalnymi markerami pożarów lasów, łąk i kontrolowanego spalania biomasy w celach grzewczych, ponieważ są wytwarzane wyłącznie w procesie pirolizy celulozy i hemicelulozy [4,32]. Ponadto są one wskaźnikami struktury ekosystemu roślinnego, dostarczając informacji o rodzaju spalanej roślinności, poprzez określenie stosunku poszczególnych monosacharydów takich jak: LG/MN oraz LG/(MN+GA). Anhydrocukry ulegają degradacji termicznej [42], chemicznej [26,43] oraz biologicznej [44,45]. Monosacharydem występującym w największych ilościach podczas pirolizy i spalania biomasy jest lewoglukoza, który jest szeroko wykorzystywany jako molekularny marker spalania biomasy w atmosferze [27,46,47]. Ostatnie badania eksperymentalne podkreślają reaktywność lewoglukozy zarówno w suchych, jak i wilgotnych warunkach atmosferycznych, z szybką degradacją zachodzącą w skali od minut do dni [27,48].

Biomasa składa się głównie z celulozy (40-50% suchej masy drewna, s.m.d.), jak również z hemicelulozy (20-30% s.m.d.), lignin (20-30% s.m.d.) i dodatkowych składników. Dokładny skład i względna ilość substancji śladowych w biomacie może się różnić w zależności od aspektów środowiskowych, rodzaju biomasy (drewno iglaste, liściaste, trawy) [2,32] oraz proporcji poszczególnych składników chemicznych [49]. Podczas spalania każda pojedyncza roślina wydziela specyficzny "chemiczny odcisk palca" zawierający składniki organiczne o unikalnym i specyficznym składzie [4,6-9,24,27,28,32, 33,35,37,38,42,50-54].

W temperaturze poniżej 300°C celuloza ulega depolimeryzacji, usuwana jest woda, a fragmentacja i utlenianie prowadzą do powstania węgla drzewnego. W wyniku degradacji termicznej krystalicznej celulozy, która składa się z liniowo połączonych jednostek β -(1 $\rightarrow$ 4)-D-glukopiranozowych, dochodzi do powstania 1, 6 bezwodnika glukozy, polarnej odwodnionej glukozy z ketalową grupą funkcyjną - lewoglukozy (1,6-anhydro- β -D-glukopiranozy), podczas gdy w wyniku degradacji termicznej amorficznej

hemicelulozy powstaje mannozan (1,6-anhydro- β -D-mannopiranoza) i galaktozan (1,6-anhydro- β -D-galaktopiranoza) (rys. 1) [4,6-8,10,23,24,27-29,33,35,37,38,51-56].



Rysunek 1. Struktura chemiczna lewoglukoza, galaktoza i mannoza.

Anhydrocukry mogą być również produkowane przemysłowo w kontrolowanych warunkach z węglowodanów i skrobi [57], gdzie w dalszym etapie są wychwytywane w celu dalszego wykorzystania jako biopaliwa [58].

LG w stanie stałym ma strukturę krystaliczną, zawiera stosunkowo silne wiązania wodorowe O-H $\cdots$ O oraz słabsze oddziaływania C-H $\cdots$ O. Ze względu na silne wiązania wodorowe cząsteczki lewoglukoza są połączone w skończony łańcuch [30].

Wydajność temperaturowa tworzenia anhydrocukrów w przeliczeniu na masę pirolizowanej biomasy zależy m. in.: od rodzaju roślinności, co wpływa na emisję tych związków i ich względną ilość w środowisku. Ponieważ celuloza występuje w roślinach w większych ilościach niż hemiceluloza [42] wydajność pirolityczna tworzenia lewoglukoza jest wyższa niż jego izomerów (mannoza i galaktoza). Zależność ta potwierdzona jest badaniami spalin pochodzących ze spalania różnych paliw i obliczonych stosunków stężeń tych markerów tj.: LG/MN oraz LG/(MN+GA) [28,59]. Ponadto hemiceluloza jest znacznie bardziej zróżnicowana strukturalnie niż celuloza [42,60,61], a wydajność pirolityczna tworzenia dwóch izomerów lewoglukoza tj. mannoza i galaktoza również różni się w zależności od rodzaju roślinności. Na przykład w drzewie iglastym hemiceluloza składa się głównie z mannana i galaktanu (galaktomannan, galaktoglukomannan), podczas gdy w drewnie liściastym składa się głównie z ksylanu (glukuronoksylanu) [42,61,62]. Dlatego też przy spalaniu drewna

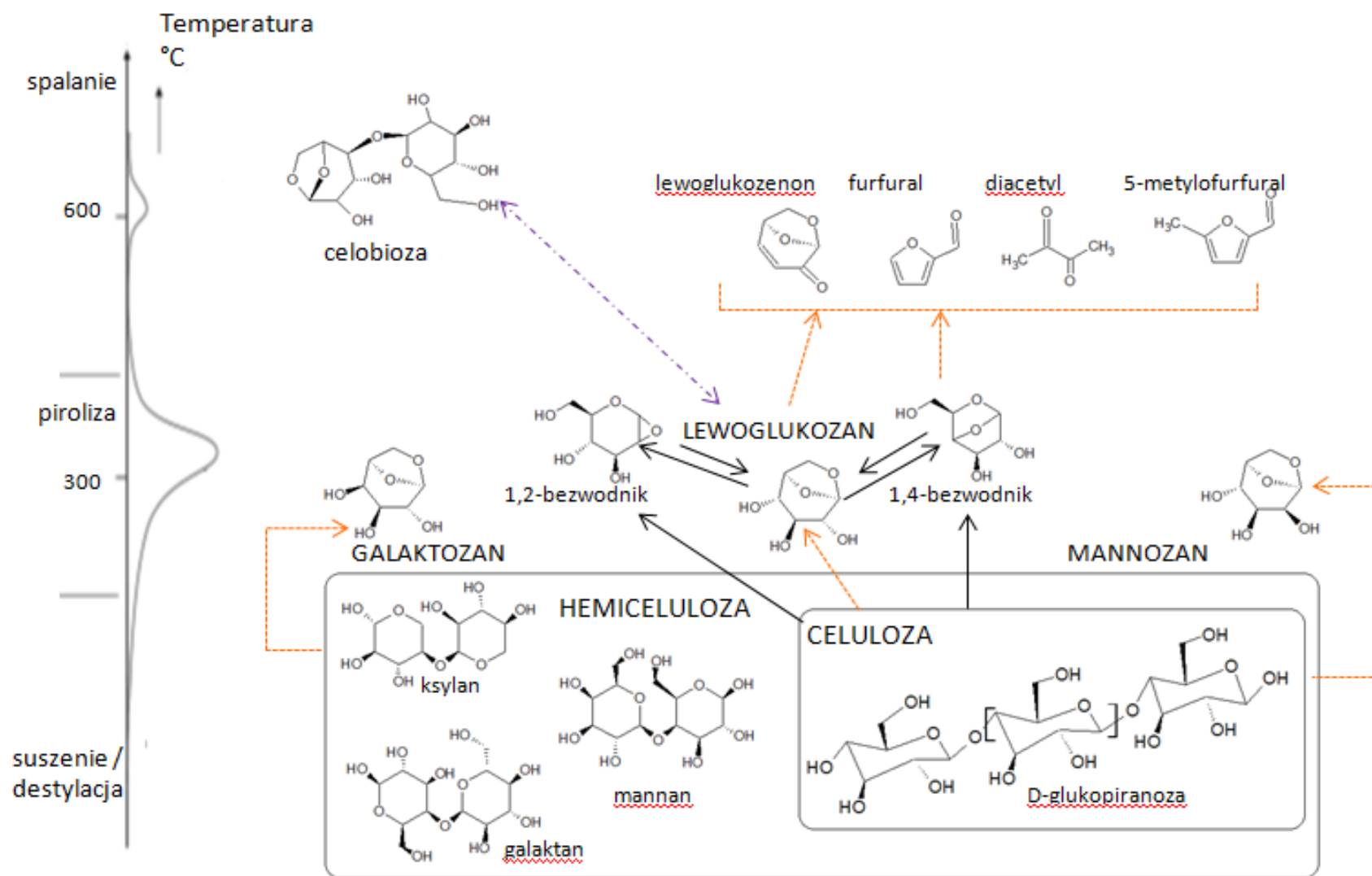
iglastego można uzyskać więcej pochodnych mannanu, takich jak galaktozan i mannozan, w porównaniu ze spalaniem drewna liściastego. W związku z tym stosunki galaktozanu do lewoglukozy oraz mannozanu do lewoglukozy w spalinach różnią się w zależności od rodzaju spalanej biomasy [59,63].

Jak wspomniano powyżej lewoglukoza występuje w największych ilościach spośród wszystkich wymienionych markerów spalania biomasy [6,64], względny stosunek lewoglukozy do mannozanu (LG/MN) oraz lewoglukozy do sumy mannozanu i galaktozanu (LG/(MN+GA)) może być wykorzystany do rozróżnienia emisji dla różnych typów paliwa i może wskazywać na rodzaj spalanego biopaliwa [22,23,25,28,33,35,64]. Jednakże należy zachować ostrożność przy interpretacji wyników oznaczeń próbek środowiskowych z uwagi na mieszanie się spalin z różnych źródeł [33,64]. Stosunek LG/MN jest wyższy niż 50 dla niskiej jakości węgla brunatnego, podczas gdy dla drewna iglastego i drewna liściastego, jak również mieszanki drewna liściastego i trawy wynosi odpowiednio około 5 i 10-20. Dla traw wynosi około 25 [33,64], a dla spalania słomy ryżowej 26,6 [56]. Stosunek LG/MN może być stosowany do rozróżnienia rodzaju spalanego drewna, ale trudno jest oddzielić emisję ze spalania drewna liściastego i pozostałości roślinnych [65]. Przykładowo, stosunek LG/MN w przypadku spalania buku amerykańskiego wynosił 17, a dla świerku białego tylko 4 [39].

1.2. Czynniki wpływające na właściwości anhydrocukrów - drogi powstawania i degradacja termiczna

W celu zastosowania anhydrocukrów jako markerów w kontekście badań środowiskowych musimy zrozumieć procesy ich powstawania i przemiany podczas pirolizy i spalania. Monosacharydy są uwalniane w największych ilościach w temperaturze około 300°C [32,42,66], gdzie następuje przejście z nisko do wysoko temperaturowej pirolizy (**rys. 2**). Mechanizmy reakcji poniżej i powyżej 300°C są różne, podobnie jak produkty tych reakcji [42,62,66-68]. Powyżej temperatury progowej, anhydrocukry mogą się łączyć i tworzyć związki o wyższej masie cząsteczkowej.

Na przedstawionym poniżej **rysunku (rys.2)**, oś pionowa przedstawia opis etapów procesu spalania biomasy. Maksimum powstawania anhydrocukrów następuje przy temperaturze tuż powyżej 300°C, przy której są one po raz pierwszy emitowane. Drugie podwyższenie stężenia wytwarzanych anhydrocukrów następuje w wyższej temperaturze (600°C) ze spalania częściowo zwęglonych pozostałości biomasy. Anhydrocukry emitowane na drugim etapie mogą rekombinować tworząc produkty oligomeryczne lub polimeryczne.



Rysunek 2. Degradacja termiczna hemicelulozy i celulozy oraz tworzenie się mono- i oligomerycznych anhydropocukrów.

Anhydrocukry mogą powstawać bezpośrednio lub pośrednio [67,68], przy czym bardziej prawdopodobne jest, że lewoglukoza będzie powstawał z 1,2- lub 1,4-anhydro- α -D-glukopiranozy, a mannoza i galaktoza – bezpośrednio z hemicelulozy [4,27,32,62,69]. Zarówno bezpośrednie, jak i pośrednie tworzenie lewoglukozy obejmuje rozszczepienie grupy glikozydowej (lub D-glukopiranozy), a ścieżka pośrednia obejmuje również układ wiązań wewnątrzcząsteczkowych, co wymaga dostarczenia większej ilości energii, czyli przy tej samej ilości paliwa należy poprawić jakość jego spalania poprzez dostarczenie większej ilości tlenu [62]. Mechanizm bezpośredni polega na tworzeniu anhydrocukrów z wolnych rodników powstających podczas depolimeryzacji, fragmentacji lub degradacji jednostek cukrowych (przedstawiony linią przerywaną na **rys. 2**). Mechanizmem pośrednim jest międzycząsteczkowa i wewnątrzcząsteczkowa transglikozylacja (symbolizowana pełną linią na **rys. 2**), w wyniku której powstają półprodukty 1,2 lub 1,4- α -D-glukopiranozowe (lub 1,2- i 1,4- bezwodnik), a następnie 1,6-b-D-glukopiranoza (lewoglukoza). W temperaturach powyżej 300°C przekształcanie jednostek glikozydowych w inne produkty w tym mechanizmie przebiega szybciej niż ich rozkład [70]. Powoduje to, że najwyższa wydajność tworzenia anhydrocukrów przypada na temperaturę około 300°C. Z drugiej strony wytwarzanie mannozy i galaktozy następuje bezpośrednio [42,67] w wyniku rozkładu innych produktów pirolizy celulozy i hemicelulozy [4,71] (linia przerywana na **rys. 2**). Sugeruje to, że pik około 300°C jest w większości zdominowany przez lewoglukoza.

W wyniku reakcji hydrolizy i/lub utleniania podczas pirolizy z lewoglukozy może pośrednio powstawać lewoglukozenon, a także inne związki o niskiej masie cząsteczkowej, takie jak: furfural, 2,3-butanodion i 5-metylofurfural (**rys. 2**) [72,73]. Pośrednia fragmentacja lewoglukozy w fazie gazowej do innych związków, takich jak aldehydy/ketony wraz z gazami niekondensującymi, została również odnotowana w temperaturach wyższych niż 500°C [74]. Z uwagi na to, że związki te są także powszechnymi produktami wielu atmosferycznych reakcji chemicznych, nie mogą być wykorzystane jako markery. Chociaż w przypadku pożarów otwartych anhydrocukry są emitowane głównie podczas tłącego się spalania, mogą być również emitowane na innych etapach połączonych procesów pirolizy i spalania. Wynika z tego, że można się

spodziewać występowania anhydrocukrów we wszystkich fazach materiału uwalnianego przez spalanie (faza gazowa, faza stała i pozostałość po spalaniu). Ilość lewoglukozy wytwarzanej podczas kontrolowanej pirolizy zależy od różnych czynników, takich jak struktura celulozy (krystaliczna lub amorficzna), temperatura, szybkość ogrzewania czy obecność katalizatorów.

1.3. Właściwości anhydrocukrów

Aby lepiej zrozumieć trwałość i degradację anhydrocukrów potrzebna więcej informacji na temat stanu skupienia, w którym są one emitowane do środowiska (gaz/ciecz/ciało stałe). Dane termodynamiczne i fizykochemiczne sugerują, że podczas pirolizy biomasy lewoglukoza nie występuje w formie stałej, ale w postaci par lub w fazie ciekłej. Właściwości termodynamiczne reakcji syntezy lewoglukozy w wyniku termicznej przemiany celulozy wykazują, że powstaje on jako gaz w zakresie temperatur 25-327°C. W dolnej granicy tego zakresu temperatur krystaliczny lewoglukoza ma bardzo niską prężność pary nasyconej i dlatego po zasorbowaniu na pyłe nie można go łatwo odparować w temperaturze otoczenia [52].

Wiele prac wskazuje, że anhydrocukry tworzą się w fazie gazowej, a następnie absorbują w pył atmosferycznym [75] lub kondensują na cząsteczkach smoły mających charakter hydrofilowy [76]. Lewoglukoza występuje także w stopionej celulozie, jej zestalenie może stanowić trzecią drogę za pośrednictwem której anhydrocukry wchodziły w skład PM [77].

Chociaż większość anhydrocukrów jest emitowana we wczesnym etapie pirolizy w fazie gazowej pewna ich frakcja trafia do węgla drzewnego. Zrozumienie mechanizmów, za pomocą których anhydrocukry łączą się z węglem drzewnym, istotne jest dla cyklu PyC. Polimeryzacja w fazie ciekłej, powodująca dehydratację do węgla drzewnego w wyższych temperaturach, jest jedną z dróg, jaką anhydrocukry mogą wpływać na skład węgla drzewnego [77]. Innym mechanizmem wyjaśniającym ich obecność w węglu drzewnym może być reakcja monosacharydów powstających w wyniku reakcji depolimeryzacji (niewielki pik około 600°C, **rys. 2**) z substancjami aromatycznymi [78].

1.4. Trwałości anhydrocukrów w powietrzu

W odległych obszarach, tj. kriosferze, wykryto bardzo małe stężenie lewoglukozy [32,79]. Przyczyną niskich stężeń anhydrocukrów obserwowanych na obszarach oddalonych od procesów spalania mogą być warunki meteorologiczne, jednakże degradacja chemiczna wydaje się być ważniejszym czynnikiem, co sugerują niektóre badania laboratoryjne i modelowe [26,40,80]. Okres trwałości par anhydrocukrów i tych związanych z pyłem, określany jako stosunek stężenia do szybkości ich degradacji jest kontrolowany przez procesy chemiczne i fizyczne, w tym utlenianie heterogeniczne i homogeniczne oraz depozycję suchą i moką. Na trwałość wpływają również pośrednie czynniki i procesy takie jak podział gaz-cząstka stała, przemiana cząstek pyłu z hydrofobowych w hydrofilowe, jak również ich aktywacja jako jąder kondensacji chmur [81,82].

Ważnym mechanizmem strat chemicznych substancji organicznych są reakcje heterogeniczne z utleniaczami w fazie gazowej. Proces obejmuje reakcję między gazowym utleniaczem obecnym w powietrzu, np. rodnikiem hydroksylowym $\text{OH}^\cdot$, a cząsteczką organiczną obecną na zewnętrznej warstwie pyłu atmosferycznego. Zidentyfikowano dwa mechanizmy wyjaśniające ten proces: fragmentacja cząsteczki poprzez rozszczepienie wiązań i funkcjonalizacja w wyniku usunięcia atomów wodoru. Mechanizmy te w różny sposób wpływają na lotność produktów, co prowadzi do zmiany w charakterze cząstek stałych [43].

Trwałość lewoglukozy w cząstkach stałych w odniesieniu do heterogenicznego utleniania przez $\text{OH}^\cdot$ może wahać się od 5 min do 53 dni. Różnice w czasie trwałości wynikają ze zmian wielkości cząstek, frakcji cząstek i stanu ich wymieszania, stężenia $\text{OH}^\cdot$, temperatury, wilgotności względnej i stałej szybkości reakcji [26,43,83-85].

Knopf i wsp. [86] badali niejednorodną reaktywność lewoglukozy wobec innych utleniaczy atmosferycznych, takich jak: ozon (O_3), tlenek azotu (IV) (NO_2), tlenek azotu (V) (N_2O_5) i rodnik azotanowy ($\text{NO}_3^\cdot$). Okres trwałości lewoglukozy wobec tych utleniaczy jest znacznie krótszy niż ten wyznaczony na podstawie doświadczalnych stałych szybkości reakcji z $\text{OH}^\cdot$. Sugeruje to, że zewnętrzna warstwa ziaren pyłu atmosferycznego

może być utleniana w znacznie krótszych przedziałach czasowych. Dotyczy to nawet pory nocnej, kiedy NO_3^- występuje w większych ilościach. Sorbowanie rodnika azotanowego zwiększa również hydrofobowość PM, co sugeruje większą odporność anhydrocukrów na utlenianie w fazie wodnej w porze nocnej [86].

Najbardziej korzystna energetycznie ścieżka degradacji lewoglukozy jest inicjowana przez rodnik $\text{OH}^\cdot$ usunięciem atomu wodoru związanego z trzecim atomem węgla. Lewoglukoza rozkłada się poprzez szereg stanów przejściowych i reakcji pośrednich, w tym utleniania produktów pośrednich przez O_2 i NO do produktu organicznego i rodnika $\text{HO}_2^\cdot$ [87]. Produkt ten następnie reaguje z inną cząsteczką lewoglukozy tworząc związek o większej masie cząsteczkowej. Wielokrotne powtórzenie tej reakcji może prowadzić do zarodkowania i tworzenia nowych cząstek pyłu [87-89].

Silne właściwości higroskopijne lewoglukozy powodują iż działa on podobnie jak jądra kondensacji chmur [31]. W atmosferze interakcje chemiczne między reagentami fazy wodnej zachodzą głównie w chmurach, gdzie wpływają na cząsteczki anhydrocukrów, które mogą parować wraz z wodą z chmur lub dostać się na powierzchnię ziemi w postaci deszczu. Homogeniczne utlenianie w fazie wodnej ma również duże znaczenie dla pedosfery, hydrosfery i kriosfery, ponieważ rozpuszczony PyC jest wymieniany między tymi sferami.

Różne eksperymenty laboratoryjne dotyczące wodnego utleniania lewoglukozy na pyłach atmosferycznych wykazały, że 50% początkowego stężenia lewoglukozy ulega degradacji po 5-15 min w zależności od rodzaju eksperymentu (kuweta, wodne ekstrakty z filtrów $\text{PM}_{2.5}$) i obecności rozpuszczalnego w wodzie węgla organicznego, który konkuruje w reakcji z $\text{OH}^\cdot$ [80]. Wykorzystując stałe szybkości reakcji opracowane na podstawie tych doświadczeń laboratoryjnych Hoffmann i wsp. [80] wyznaczyli czas trwałości lewoglukozy w fazie wodnej równoznaczny całkowitej utracie stężenia początkowego na 4,5 dnia w lecie i ponad 4,5 dnia w zimie.

2. Oznaczanie markerów spalania biomasy metodą chromatografii gazowej

W analizie lewoglukozy i innych bezwodników cukrowych najczęściej stosowaną metodą jest chromatografia gazowa sprzężona z detektorem spektrometrii mas - GC/MS. Oznaczanie markerów metodą chromatografii gazowej obejmuje kilka etapów: ekstrakcję, derywatyzację i analizę ilościową. [2,4].

2.1. Ekstrakcja

W celu określenia stężenia analitu, pierwszym etapem analizy jest jego ekstrakcja z próbki, następnie zatężenie lub wysuszenie i derywatyzacja. Możliwe metody ekstrakcji próbek:

- aparat Soxhleta
- ciśnieniowa ekstrakcja płynem z przyspieszoną ekstrakcją rozpuszczalnikową (PFE ASE)
- łąźnia ultradźwiękowa
- wymrożeniu zhomogenizowanej próbki (w przypadku próbek śniegu i lodu)

Ekstrakcja próbek w aparacie Soxhleta [21,25] aktualnie jest rzadko stosowana z uwagi na długość procesu oraz niższe odzyski analitów w porównaniu z ekstrakcją w polu ultradźwiękowym. Jako rozpuszczalnik można stosować aceton [25] lub mieszaninę dichlorometan/aceton (DCM/Ac, 80:20, v/v) [21]. Larsen i wsp. [21] wykazali, że ekstrakcja w aparacie Soxhleta charakteryzuje się gorszą precyzją i pracochłonnością w porównaniu do ciśnieniowej ekstrakcji płynem z przyspieszoną ekstrakcją rozpuszczalnikową (pressurized fluid extraction with an accelerated solvent extraction PFE ASE). Natomiast Piot i wsp. [39] nie odnotowali żadnego sygnału z próbek środowiskowych przy ekstrakcji w aparacie Soxhleta i analizie GC/MS.

W przypadku wyżej wymienionej PFE ASE jako rozpuszczalnika używano mieszaniny dichlorometanu/metanolu (DCM/MeOH, 9:1, v/v) [37] lub octanu etylu [21] pod wyższym ciśnieniem (100-140 atm) i w podwyższonej temperaturze. Proces trwał około 5 do 15 minut, a jego główną zaletą jest ograniczenie czasu i ilości rozpuszczalnika potrzebnego do ekstrakcji.

Najpopularniejszą techniką ekstrakcji lewoglukozy, mannozy i galaktozy jest ekstrakcja w polu ultradźwiękowym z wykorzystaniem różnych rozpuszczalników lub ich mieszanin. W artykułach Simpsona i wsp. [19], Adetony i wsp. [20] oraz Bergauffa i wsp. [90] opisano zastosowanie octanu etylu (EA) z dodatkiem trietyloaminy. Innym przykładem rozpuszczalnika do ekstrakcji danych analitów jest DCM [8]. Może on być stosowany jako pojedynczy rozpuszczalnik z ewentualnymi modyfikacjami, takimi jak wykonanie pierwszego etapu ekstrakcji w warunkach kwasowych [53,91] poprzez dodanie kwasu octowego lub w mieszaninie z metanolem [23,24,50,51,92].

Efektywność ekstrakcji rozpuszczalnikiem, który nie zawiera MeOH jest dyskusyjna, ponieważ metanol umożliwia pęcznienie cząstek i zwiększa efektywność przenikania rozpuszczalnika, poprawiając efektywność ekstrakcji analitów. Mając na uwadze powyższe EA nie jest tak wydajnym rozpuszczalnikiem ekstrakcyjnym jak mieszanina zawierająca przynajmniej niewielką część metanolu [23,28]. Cordell i wsp. [23] podali, że wystarczająca jest ekstrakcja tylko przy użyciu 1,5 ml MeOH, która dała odzysk na poziomie 93% dla LG oraz 67% i 69% odpowiednio dla galaktozy i mannozy. W związku z tym faktem i przeprowadzonymi doświadczeniami najbardziej popularnym rozpuszczalnikiem do ekstrakcji jest mieszanina DCM i MeOH w różnych proporcjach.

W przypadku próbek gleby i osadów ekstrakcję przeprowadza się w polu ultradźwiękowym przy pomocy metanolu [27], sekwencji rozpuszczalników takich jak DCM, DCM:MeOH i MeOH [35] lub tylko dichlorometanem [93].

W celu analizy GC/MS z próbki należy wyeliminować wodę pozostałą po ekstrakcji. Sprawia to problemy w przypadku próbek depozycyjnych, takich jak śnieg i rdzenie lodowe. Jedną z możliwych metod przygotowania próbki jest jej odparowanie do sucha za pomocą wyparki rotacyjnej, a następnie ekstrakcja całkowitej substancji

organicznej w suchej pozostałości w polu ultradźwiękowym mieszaniną DCM i MeOH [94]. Inne podejście polega na wymrożeniu zhomogenizowanej próbki i podobnie jak poprzednio ekstrakcji suchej pozostałości w polu ultradźwiękowym mieszaniną DCM:MeOH [95].

W spektrometrii masowej często używana jest metoda dodatku wzorca wewnętrznego w celu kompensacji możliwych strat podczas przygotowania próbki i wstrzykiwania jej do aparatu, jak również monitorowania wydajności ekstrakcji i derywatyzacji. W przypadku analizy markerów spalania biomasy istnieje kilka związków stosowanych jako wzorce wewnętrzne lub wzorce odzysku, na przykład: deuterowany LG [20,21,28,90,93], sedoheptulosan [19,28], 1,5-anhydro-D-mannitol [19], β -D-ksylopiranozyd [22], 1-fenylododekan [23,90], metylo- β -L-ksylanopiranozyd [24], triizopropylbenzen [37], metylo- β -L-arabinopiranozyd [54] czy znakowany lewoglukoza ^{13}C [96].

W niektórych przypadkach metoda zastosowana do analizy bezwodników cukrowych została zoptymalizowana również dla dodatkowych związków powstających w procesie spalania biomasy. Pozostałe oznaczane związki to: metoksyfenole i triizopropylbenzen [19], kwas palmowy, β -sitosterol, katechol, kwas dehydroabietynowy, kwas wanilinowy i kwas syringowy [6], arabitol i mannitol [24] oraz kwas abietynowy, wanilina, acetowanilon, gwajakol i 4-etylogwajakol [90].

2.2. Derywatyzacja

W celu dalszej analizy metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas wyekstrahowane próbki muszą być poddane derywatyzacji. Analiza GC markerów polega głównie na ich silylowaniu dając pochodną eteru trimetylosililowego (TMS) w celu zmniejszenia ich polarności przy jednoczesnym zwiększeniu lotności. W przypadku bezpośredniej analizy lewoglukozy z wykorzystaniem chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas wyniki oznaczeń były niezadowalające, a odpowiedź chromatograficzna niska (objawiająca się szerokim, rozmytym pikiem). Derywatyzacja lewoglukozy pozwala uzyskać wyższy współczynnik odpowiedzi chromatograficznej [19,27]. Próbkę po ekstrakcji, najczęściej jest poddawana silylowaniu, przekształcana w pochodną trimetylosililową. Stosowane są różne odczynniki silylujące, takie jak: N,O-bis(trimetylosililo)trifluoroacetamid (BSTFA), trimetylochlorosilan (TMCS), jodek trimetylosililu (TMSI), trimetylosililoimidazol (TMSIm), jak również N-metylo-N-(trimetylosililo) trifluoroacetamid (MSTFA). Czynnikiem silylującym używanym jest w obecności rozpuszczalnika lub jego braku, np.: tego samego co stosowanego do ekstrakcji albo pirydyny lub 1,4-ditioerytrytolu (DTE). Jednakże należy uważać w czasie derywatyzacji w szczególności, gdy ekstrakcja była prowadzona w metanolu (lub innym alkoholu), ponieważ BSTFA reaguje z metanolem w sposób gwałtowny [97].

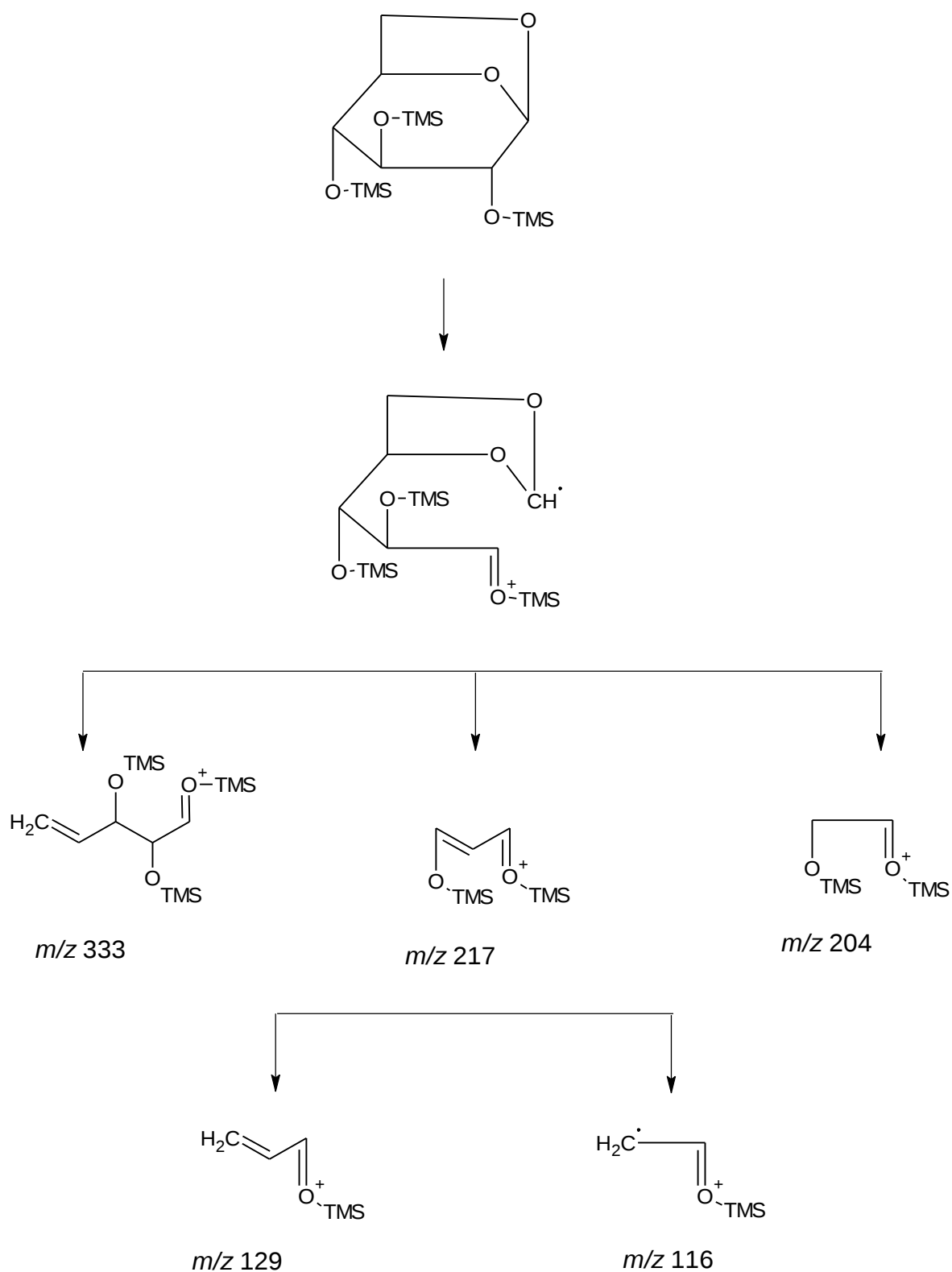
Po dodaniu środka silylującego lub jego mieszaniny do przygotowanego ekstraktu z próbki mieszaninę tę pozostawia się na okres inkubacji w podwyższonej temperaturze w celu przeprowadzenia reakcji. Najpopularniejszą mieszaniną reagentów jest MSTFA [20,23-25,95] lub BSTFA [21,28,33,37,51,93] z TMCS w obecności pirydyny [98].

Tabela 1. Stosunek masy do ładunku (m/z) dla analizy GC/MS.

	Jonizacja elektronowa	Jonizacja chemiczna
Pik molekularny	378	379 $[M+H]^+$
Pik główny	204	379 $[M+H]^+$
Pik jonów fragmentacyjnych	217, 333, 363	-

Jony fragmentacyjne użyte do identyfikacji pochodnych lewoglukozy to m/z 204, 217, 333 dla jonizacji elektronowo-uderzeniowej (EI). Hsu i wsp. [91] poddali próbki jonizacji chemicznej (CI) i wykazali jony charakterystyczne o stosunku m/z 379 i 361. W **tabeli 1** przedstawiono stosunek masy do ładunku charakterystyczny dla oznaczania markerów spalania biomasy. Kolejność retencji na kolumnach DB-5, DB-5MS, HP-5MS i CP Sil8 CB jest następująca: GA→MN→LG. Możliwą drogę fragmentacji LG przedstawiono na **rysunku 3**.

Powyższe przykłady ekstrakcji i derywatyzacji wskazują na najbardziej popularne podejście do przygotowania próbki. Sheesley i wsp. [96] zaproponowali technikę derywatyzacji in situ do szybkiej analizy lewoglukozy. Metoda ta opierała się na termicznej desorpcji (TD) filtra z rozcieńczonym BSTFA (1% TMCS) i ogrzewanego w 70°C przez 1 godzinę. Metoda TD- GC/MS pozwala na redukcję kosztów, rozpuszczalników i czasu.



Rysunek 3. Możliwa droga fragmentacji lewoglukozaenu.

2.3. Oznaczanie markerów spalania biomasy z próbek środowiskowych metodą GC/MS

Markery spalania biomasy są uwięzione w pyłe atmosferycznym, więc są obecne w próbkach aerozolu zebranych na filtrach, jak również w mokrej i suchej depozycji [27,28].

2.3.1. Aerosol atmosferyczny

Jak wspomniano wcześniej lewoglukozan jest anhydrocukrem występującym w największych ilościach w aerozolu pochodzących ze spalania biomasy [6,80]. Specyficzność źródła i wysokie wskaźniki emisji czynią go unikalnym markerem spalania biomasy w powietrzu atmosferycznym [4,32,80].

Stężenie anhydrocukrów w cząstkach atmosferycznych analizuje się zwykle poprzez pobieranie próbek aerozolu atmosferycznego na filtry kwarcowe, a następnie ekstrakcję z filtrów, sililowanie ekstraktów i pomiar metodą GC/MS. Pomiar zawartości anhydrocukrów w pyłe atmosferycznym były prowadzone w wielu badaniach [30,43,50,63,65,79,99-110]. Oznaczane stężenia lewoglukozanu są bardzo zróżnicowane w zależności od rodzaju próbki, lokalizacji, pory roku czy frakcji PM. Stężenie lewoglukozanu w atmosferze jest średnio 5-8 razy większe niż jego izomerów MN i GA.

Próbki aerozoli mogą być pobierane na różnego rodzaju filtry, np. mikroporowatej membranie filtracyjnej z poli(tetrafluoroetyleny) (PTFE) [3,7,19,20], filtry z włókna kwarcowego [7,8,24-24,31,38,50,51,53,90-92] lub filtry z włókna szklanego [25,30].

W przypadku ekstrakcji próbek cząstek stałych w aparacie Soxhleta [21,25] jako rozpuszczalnik stosowano aceton [25] lub mieszaninę dichlorometan/aceton (80:20, v/v) [21]. Po ekstrakcji i redukcji rozpuszczalnika ekstrakt przenoszono do octanu etylu, filtrowano, a następnie derywatyzowano z BSTFA (1% TMCS) [21] lub MSTFA

(1% TMCS) [25] w obecności pirydyny. Dla ekstraktów acetonowych średni odzysk lewoglukozy wynosił 69%, a granica wykrywalności (LOD) wynosiła 40 ng/próbkę dla aerozolu miejskiego [25].

W metodzie PFE-ASE jako rozpuszczalnik stosowano mieszaninę DCM:MeOH w stosunku 99:1, v/v [37], 2:1 [92] lub octan etylu [21]. Ekstrakty zatężano i poddawano derywatacji za pomocą BSTFA (1% TMCS) w obecności pirydyny. Gdy jako rozpuszczalnika użyto mieszaniny DCM:MeOH, LOD dla LG wynosiła 0,016 µg/ml [37].

Simpson i wsp. [19] oraz Adetona i wsp. [20] używali mieszaniny octanu etylu z trietyloaminą jako ekstrahenta do ekstrakcji w polu ultradźwiękowym. Filtr z membrany PTFE poddano sonikacji z EA i derywatacji. Simpson i wsp. [19] użyli TMSI i podali, że odzysk LG wynosił 69±6%, a LOD 0,1 µg/ml. Adetona i wsp. [20] zastosowali MSTFA z TMCS w obecności pirydyny jako mieszaniny derywatyzującej i odnotowali odzysk lewoglukozy na poziomie 69±13%, a LOD 0,05 µg/filtr. Oros i wsp. [8] do ekstrakcji filtra z włókna kwarcowego użyli DCM. Następnie ekstrakt przefiltrowano i zatężono w celu derywatacji BSTFA (1% TMCS).

Cordell i wsp. [23] analizowali aerozole atmosferyczne, do ekstrakcji używali DCM, MeOH i DCM:MeOH (80:20, v/v), każdy ekstrakt był odparowany do sucha i poddany derywatacji z MSTFA (1% TMCS) ze śladową ilością pirydyny. Odzysk był na poziomie 93% dla lewoglukozy, 69% dla mannozy i 67% dla galaktozy, a LOD wynosiła 0,105 ng/m³. Ekstrakcja w środowisku kwaśnym w pierwszym etapie została opisana w pracach Zdráhala i wsp. [53] oraz Hsu i wsp. [91]. Połączone ekstrakty były suszone i ponownie rozpuszczane w pirydynie w celu derywatacji przy użyciu BSTFA (1% TMCS) i 0,2% DTE [91] lub MSTFA (1% TMCS) i pirydyny, odzysk LG wynosił 60%. [53]. Hsu i wsp. [91] podali odzysk 81±4% i instrumentalną granicę wykrywalności 29 pg dla lewoglukozy, 68 pg i 34 pg odpowiednio dla mannozy i galaktozy.

W swojej pracy Abas i wsp. [50] ekstrahowali 3-krotnie próbki cząstek aerozolu mieszaniną DCM:MeOH (3:1, v/v), następnie ekstrakt filtrowano, zatężano i derywatyzowano przy użyciu BSTFA w obecności pirydyny. Mochida i wsp. [51] próbki zebrane na filtrach kwarcowych ekstrahowali mieszaniną DCM:MeOH (2:1, v/v). Ekstrakt suszono w celu dalszej derywatacji za pomocą BSTFA (1% TMCS).

W przypadku aerozolu miejskiego zebranego na filtrach kwarcowych do ekstrakcji i sililowania stosowano mieszaninę DCM:MeOH (4:1, v/v) i MSTFA (1% TMCS) w obecności pirydyny. Odzysk dla lewoglukozy wynosił 90%, a LOD $0,8 \text{ ng/m}^3$ [24]. Cordell i wsp. [22] dla tych samych próbek użyli MeOH w polu ultradźwiękowym, następnie ekstrakt przefiltrowali, wysuszyli i derywatyzowali przy użyciu MSTFA (1% TMCS).

Thepnuan i wsp. [111] ekstrahowali filtry kwarcowe pobrane w okresie spalania biomasy w Tajlandii w mieszaninie heksan:DCM (1:1) przez 30 min. Ekstrakt filtrowali i zatężali do sucha na wyparce rotacyjnej. Nie stosowali derywatyzacji co skutkowało szerokim i ciągnącym się pikiem na chromatogramie oraz słabym odzyskiem na poziomie 25% w porównaniu do metody HPAEC-PAD. Dlatego ustalono współczynnik korekcyjny równy 4. LOD oraz LOQ wynosiły odpowiednio $30,7 \text{ ng/ml}$ oraz 102 ng/ml . Średnie stężenie lewoglukozy wynosiło $3,42 \text{ } \mu\text{g/m}^3$.

Jedną z metod zasługuje na szczególną uwagę, ponieważ ekstrakcja i derywatyzacja przebiegały in situ. Próbkę $\text{PM}_{2.5}$ zebraną na filtrach membranowych PTFE [3] lub kwarcowych [112] umieszczano w fiolce i dodawano pirydynę z MSTFA [3] lub BSTFA z TMCS [112]. Reakcja przebiegała przez 30 minut w temperaturze 40°C . Poor [3] podał, że odzysk LG mieścił się w zakresie 94-104%, a LOD wynosiła $0,1 \text{ } \mu\text{g/ml}$. Klejnowski i wsp. [112] wykazali odzysk lewoglukozy na poziomie 95%, a LOD wynosiło $1,0 \text{ ng/m}^3$.

2.3.2. Występowanie markerów spalania biomasy w innych matrycach środowiskowych

Ponieważ anhydrocukry są markerami spalania mogą one pomóc w określeniu historii pożarów. Wpływają również na ekosystemy, w których pośredniczy gleba, będąca największym lądowym rezerwuarem węgla [113]. Znaczna część lewoglukozy ulatnia się podczas wczesnej pirolizy, co sugeruje, że (i) niewielka część gazowego lewoglukozy może skraplać się z powrotem na zwęglonej biomase podczas późniejszych etapów spalania oraz (ii) inna część może polimeryzować w węglu drzewnym w wyższych temperaturach. Lewoglukoza i jego izomery są również oznaczane w glebie i osadach dennych.

Kriosfera obejmująca systemy lądowe (wieczna zmarzlina, śnieg, lodowce, pokrywy lodowe i lodolody) i morskie (szelfy lodowe i lód morski) jest również wrażliwa na zmiany klimatu oraz stanowi ważny magazyn cyklu węgla [114,115]. W wyniku procesów transportu atmosferycznego i depozycji PyC jest obecny w kriosferze lądowej [48]. Anhydrocukry, jako związki półlotne, mogą fizycznie adsorbować się na powierzchni lodu. Przykładem tego może być oznaczone stężenie lewoglukozy, które było trzykrotnie wyższe w antarktycznym rdzeniu lodowym w okresach odpowiadających okresom glacialnym niż interglacialnym [116].

W **tabeli 2** przedstawiono sposób ekstrakcji, derywatyzacji, odzysku i LOD preparatów próbek środowiskowych analizowanych metodą GC.

Tabela 2. Porównanie analizy różnych próbek metodą chromatografii gazowej.

Próbka	Ekstrakcja	Derywatyzacja	Odzysk	LOD	Lit.
aerozol atmosferyczny	Soxhlet / DCM:Ac PFE-ASE / EA	BSTFA (TMCS) pirydyna	-	-	21
aerozol atmosferyczny	Soxhlet / Ac	MSTFA (TMCS) pirydyna	LG: 69%	LG: 40 ng/próbkę	25
aerozol atmosferyczny	PFE-ASE / DCM:MeOH	BSTFA (TMCS) pirydyna	-	LG: 0,016 µg/ml	37
aerozol atmosferyczny	łaznia ultradźwiękowa / EA	TMSI	LG: 69±6%	LG: 0,1 µg/ml	19
aerozol atmosferyczny PM _{2,5}	łaznia ultradźwiękowa / EA	MSTFA (TMCS), pirydyna	LG: 69±13%	LG: 0,05 µg/filtr	20
spaliny	łaznia ultradźwiękowa / DCM	BSTFA (TMCS)	-	-	8
spaliny, aerozol atmosferyczny	łaznia ultradźwiękowa / DCM (x3), 1 krok w war. kwasowych	BSTFA (TMCS) DTE	LG: 81±4%	LG: 29 pg, MN: 68 pg, GA: 34 pg	91
aerozol atmosferyczny	łaznia ultradźwiękowa / DCM (x3), 1 krok w warunkach kwasowych	MSTFA (1%TMCS): pirydyna	LG: 60%	-	53

aerozol atmosferyczny	łaźnia ultradźwiękowa / DCM, MeOH, DCM :MeOH	MSTFA (TMCS) pirydyna	LG: 93% MN: 69% GA: 67%	LG: 0,105 ng/m ³	23
aerozol atmosferyczny	łaźnia ultradźwiękowa / DCM:MeOH	BSTFA, pirydyna	-	-	50
aerozol atmosferyczny	łaźnia ultradźwiękowa / DCM:MeOH	BSTFA (TMCS) pirydyna	-	-	51
aerozol atmosferyczny	łaźnia ultradźwiękowa / DCM:MeOH	MSTFA (TMCS) pirydyna	LG: 90%	LG: 0,8 ng/m ³	24
aerozol atmosferyczny	łaźnia ultradźwiękowa / MeOH	MSTFA (TMCS)	-	-	22
aerozol atmosferyczny PM _{2.5}	derywatyizacja in situ	pirydyna MSTFA	LG: 94-107%	LG: 0,1 µg/ml	3
aerozol atmosferyczny	derywatyizacja in situ	pirydyna BSTFA (TMCS)	LG: 95%	LG: 1,0 ng/m ³	112
aerozol atmosferyczny PM _{2.5}	DCM, heksan:DCM, łaźnia ultradźwiękowa	-	LG: 25%	LG: 30,7 ng/ml	111
osady	łaźnia ultradźwiękowa / MeOH	BSTFA	-	LG: 18 pg	27

gleba	łaźnia ultradźwiękowa / DCM DCM:MeOH MeOH	BSTFA pirydyna	-	-	35
gleba, osady	łaźnia ultradźwiękowa / DCM:MeOH	BSTFA (TMCS), pirydyna	LG: 94.7-114%	LG: 0,13 µg/mL	93
śnieg, rdzenie lodowe	suszenie – wyparka rotacyjna, łaźnia ultradźwiękowa / DCM:MeOH	BSTFA (TMCS)	LG: 73%	LG: 0,005 ng/g lodu	94
śnieg, rdzenie lodowe	liofilizacja, łaźnia ultradźwiękowa / DCM:MeOH	MSTFA (TMCS)		LG: 0,070 mg/ml, MN: 0,058 mg/ml, GA: 0,046 ng/ml	95

3. Oznaczanie markerów spalania biomasy metodą chromatografii cieczowej

Lewoglukozan ekstrahowalny przez mieszaninę wody i rozpuszczalników organicznych może być oznaczany innymi technikami niż chromatografia gazowa, jak np.: wysokosprawna chromatografia cieczowa z wykluczeniem jonowym i detektorem fotodiodowym (IEC-HPLC-PDA) [117] oraz wysokosprawna chromatografia anionowymienna z pulsacyjną detekcją amperometryczną (HPAEC-PAD) [56,118,119]. Inne metody oznaczania markerów spalania biomasy powstały z powodu trudności związanych z analizą GC/MS: wysokich kosztów, długiego czasu i pracochłonnej, wieloetapowej ekstrakcji rozpuszczalnikowej i konieczności derywatyzacji [10,31].

Przed analizą metodą IEC-HPLC-PDA próbki są przygotowywane w inny sposób niż w przypadku GC/MS. Próbkę aerozolu ekstrahowano wodą poprzez krótkie mieszanie, następnie odwirowywano i filtrowano. Próbkę wody deszczowej po zateżeniu można było bezpośrednio wstrzyknąć do aparatu lub podobnie jak próbki aerozolu oczyszczać przy użyciu kondycjonowanych wkładów anionowymiennych Accell QMA SPE, a eluat poddać analizie IEC-HPLC-PDA. Detektor PDA pracował przy długości fali 194 nm. Odzysk lewoglukozy wynosił $95 \pm 3\%$, LOD i LOQ odpowiednio 0,5 i 1,0 $\mu\text{g/ml}$ [117].

W przypadku analizy próbek rdzeni osadów dennych metodą chromatografii jonowej z pojedynczym kwadropolem spektrometru mas (IC-MS) próbki mokre były liofilizowane i mielone. Ekstrakcję przeprowadzono za pomocą ciśnieniowej ekstrakcji rozpuszczalnikowej (PSE) z MeOH, a ekstrakt przefiltrowano, odparowano do sucha, rozpuszczono w wodzie i poddano działaniu pola ultradźwiękowego. Na koniec odwirowano przed przeniesieniem do fiolek pomiarowych. Aby poprawić jonizację w spektrometrze mas metodą jonizacji przez elektrorozpylanie (elektrospray ESI), dodano MeOH/NH₄OH. Lewoglukozan, mannozan i galaktozan analizowano w stosunku m/z 161, 101 i 113. Odzysk wynosił $99,8 \pm 1,3\%$ dla LG, a LOD mieściła się w zakresie od 0,9 do 1,8 ppb. Odzysk dla mannozy wynosił 97,7%, a dla galaktozy 94,1%. Kolejność retencji związków na kolumnach CarboPac PA1 i CarboPac P10 była następująca:

LG→MN→GA [120]. Do analizy rdzeni osadów dennych Norström i wsp. [121] używali LC/MS Thermo Scientofoc TSQ Quantum Access MAX z potrójnym kwadropolem. Próbkę były trzykrotnie ekstrahowane w metanolu, filtrowane i rozpuszczone w mieszaninie rozpuszczalników do analizy. W skamieniałych osadach dennych oznaczono sumę markerów spalania biomasy LG, MN i GA, która wynosiła od 34 do 41 ng/g OC.

Zawartość markerów spalania biomasy w próbkach rdzeni lodowych również może być oznaczana przy użyciu chromatografii cieczowej. You i wsp. [122] rozpuszczali próbki lodu z lodowca środkowo-tybetańskiego, filtrowali, dodawali acetonitrylu i analizowali przy użyciu Waters Acquity UPLC w trybie fazy odwróconej na amidowej kolumnie BEH. Najwyższe oznaczone stężenie lewoglukozy wynosiło 8,49 ng/ml w rdzeniu lodowym z głębokości 1,70 m.

Do analizy metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją ładunku aerozolu (HPLC-ACD) zastosowano kolumnę Benson BC-100 Ca²⁺ (zaprojektowaną do separacji węglowodanów). Próbkę aerozolu atmosferycznego pobranego na filtr z włókna kwarcowego dzielono i poddawano ekstrakcji, jedną połowę wodą dejonizowaną, a drugą mieszaniną MeOH z wodą za pomocą pola ultradźwiękowego. Derywatyzacja i zatężanie nie były wymagane. Odzysk wynosił 94%, 93% i 79% odpowiednio dla lewoglukozy, mannozy i galaktozy. LOD wynosi 0,09 µg/ml, 0,15 µg/ml i 0,18 µg/ml odpowiednio dla LG, MN i GA [5]. Ward i wsp. [55] zastosowali tę samą procedurę co opisana powyżej z niewielkimi zmianami i uzyskali LOD dla lewoglukozy 0,04 µg/ml. Do próbek aerozoli zastosowano wysokosprawną chromatografię cieczową ze spektrometrią mas z jonizacją ESI. Filtry z włókna kwarcowego pocięto na małe kawałki i poddano ekstrakcji wodnej w polu ultradźwiękowym. Połączone ekstrakty były filtrowane przed analizą chromatograficzną, a detektor MS był wyposażony w kwadropol. Do ilościowego oznaczania LG zastosowano stosunek m/z 160,70/112,90, dokładność metody wynosi 5% [29].

Chromatografia cieczowa może być sprzęgana z innymi detektorami, na przykład z pulsacyjnym detektorem amperometrycznym (HPAEC-PAD). Przygotowanie próbki, przeznaczonej do analizy z wykorzystaniem HPAEC-PAD przebiega podobnie jak

w procedurach opisanych powyżej, filtr z włókna kwarcowego ekstrahowano dwukrotnie wodą dejonizowaną w łaźni sonicznej. Połączone ekstrakty następnie filtrowano i poddawano analizie [56,118,119]. W tym przypadku również nie istnieje potrzeba zateżniania ani chemicznej derywatyzacji analitów. Kolejność retencji z wykorzystaniem kolumn CarboPac PA10 i CarboPac MA1 to LG→MN→GA, a LOD dla lewoglukozy 0,002 µg/ml [56]. Iinuma i wsp. [118] podali, że LOD wynosiła 0,006 µg/ml (0,5 ng/m³) dla LG; 0,004 µg/ml (0,3 ng/m³) dla MN i 0,01 µg/ml (0,8 ng/m³) dla GA z odzyskiem 96% dla mannozy i 103% dla fruktozy. Jung i wsp. [119] uzyskali LOD równe 3 ng/m³ dla lewoglukozy, natomiast dla mannozy i galaktozy LOD wynosiła odpowiednio 0,7 i 1,0 ng/m³.

Metoda ESI-MS pozwala oznaczyć próbki ekstraktu wodnego z próbek aerozolu zebranych na teflonowych filtrach membranowych. Precyzja mieści się w zakresie od ±2% do ±12%, odpowiedź liniowa leży w zakresie od 60 do 2500 ppb, a stosunek m/z dla LG wynosił 185. Dla porównania użyto IC, ale wykazuje on słabą rozdzielczość. Za pomocą tej metody oznaczano również mannitol i glukozę [9]. Połączoną metodę ESI-MS z wysokosprawną chromatografią ciekłą zastosowano do analizy markerów spalania w próbkach śniegu i rdzeni lodowych. Roztopiona próbka wraz z wzorcem wewnętrznym, znakowanym ¹³C₆ lewoglukozy, była bezpośrednio wstrzykiwana do aparatu. W przypadku elucji izokratycznej 15% roztworem metanolu w wodzie LOD wynosiło 3 pg/ml, odzysk wynosił 95%. Metodą tą oznaczano również szczawiany [123]. W przypadku elucji gradientowej z mieszaniną metanolu i wody od 50% do 90% zastosowano kolumnę Zorbax Eclipse XDB C18, a granica wykrywalności wynosiła 10 ng/ml [124].

4. Oznaczanie markerów spalania biomasy z wykorzystaniem technik innych niż chromatograficzne

Najpopularniejszymi metodami oznaczania markerów spalania biomasy są chromatografia gazowa i cieczowa, jednakże stosowane są również inne metody, takie jak elektroforeza kapilarna i kolorymetria. Analiza LG jest możliwa również w mikroskali. Przykładem jest kapilarny mikrochip elektroforetyczny z detekcją pulsowo-amperometryczną (CE-PAD). Technika ta pozwala na redukcję kosztów, czasu pracy, nie wymaga wieloetapowej ekstrakcji i derywatyzacji. Próbki aerozolu atmosferycznego były zbierane na filtry z włókna kwarcowego, ekstrahowane wodą dejonizowaną w łaźni ultradźwiękowej i filtrowane. LG jest bardziej elektroaktywnym związkiem niż MN i GA. Po optymalizacji, do analizy wybrano następujące warunki: potencjał separacji +1000V, 5 mM bufor boran sodu $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ o pH 12,30 oraz potencjał detekcji +0,9 V. Dla tych parametrów LOD wynosi 16,7 μM dla lewoglukozy i 258,7 μM dla galaktozy. Analiza ta wymaga niewielkiej ilości materiału, umożliwia pobieranie próbek on-line i dzięki temu może dostarczyć informacji o zmianach składu spalin w zależności od warunków spalania drewna [31].

Markery spalania biomasy w próbkach aerozoli były również oznaczane metodą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H NMR (dla chemicznych grup funkcyjnych) wraz z GC/MS. Próbki pobrane na filtry z włókna kwarcowego ekstrahowano wodą deuterowaną D_2O w celu analizy NMR i wodą Milli-Q do analizy GC po uprzedniej filtracji, odparowaniu, rozpuszczeniu w DCM, ponownym odparowaniu do sucha i derywatyzacji w dwóch etapach. Pierwszym etapem derywatyzacji było dodanie do suchego ekstraktu mieszaniny chlorowodoru metoksyaminy/pirydyny i ogrzewanie. W drugim etapie dodawano BSTFA z 1% TMCS i ponownie ogrzewano. NMR dostarczył informacji o organicznych grupach funkcyjnych, a stężenie LG można było oszacować przez porównanie z wzorcem wewnętrznym. Analiza z wykorzystaniem GC pozwoliła na identyfikację badanego związku. Wyniki uzyskane z tych dwóch technik różnią się, jednakże są porównywalne (1,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dla ^1H NMR i 2,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dla GC/MS) [10].

Do analizy próbek aerozolu atmosferycznego i sadzy zastosowano także metodę kolorymetrii UV-Vis w celu oznaczenia markerów spalania biomasy. Bibułę filtracyjną z próbkami aerozolu poddawano działaniu pola ultradźwiękowego z wodą dejonizowaną i filtrowano. Sadzę ekstrahowano tą samą procedurą. Oznaczanie lewoglukozy oparto na tworzeniu barwnych kompleksów jonowo-asocjacyjnych metodą kolorymetryczną antronowo-siarkową. Do ekstraktu dodawano odczynnik antronowy (9,10-dihydro-9-oksoantracenin rozpuszczony w H₂SO₄, 97%) i umieszczano w łaźni wodnej w celu wytworzenia zielonego barwnika, następnie chłodzono do 4°C i ponownie umieszczano w łaźni wodnej w 20°C. Absorbancję mierzono przy długości fali 620 nm. Dolna granica wykrywalności wynosiła 7µM. [125].

W **tabeli 3** przedstawiono porównanie parametrów chromatografii ciekowej z różnymi detektorami z innymi metodami.

Tabela 3. Porównanie chromatografii cieczowej i innych metod.

Próbka	Ekstrakcja	Technika	Odzysk	LOD	Lit.
próbki spalin,	wytrząsanie z H ₂ O, SPE	IEC-HPLC-PAD	95±3%	LG: 0,5 µg/ml	117
woda deszczowa	zateżanie przy użyciu strumienia azotu	IEC-HPLC-PAD	95±3%	LG: 0,5 µg/ml	117
osady denne	PSE z MeOH	IC/MS <i>m/z</i> 161	LG: 99.8% MN: 97.7% GA: 94.1%	0,9-1,8 ppb	120
aerozol atmosferyczny	łaźnia ultradźwiękowa, ½ z MeOH, ½ z H ₂ O	HPLC-ACD	LG: 96% MN: 93% GA: 79%	LG: 0,09 µg/ml MN: 0,15 µg/ml GA: 0,18 µg/ml	5
aerozol atmosferyczny,	łaźnia ultradźwiękowa z H ₂ O	HPLC/ESI-MS/MS	-	-	29
aerozol atmosferyczny,	łaźnia ultradźwiękowa z H ₂ O	HPAEC-PAD	100%	0,002 µg/ml	56
aerozol atmosferyczny	łaźnia ultradźwiękowa z H ₂ O	HPAEC-PAD	MN 96 %	LG: 0,5 ng/m ³ MN: 0,3 ng/m ³ GA: 0,8 ng/m ³	118
aerozol atmosferyczny	łaźnia ultradźwiękowa z H ₂ O	HPAEC-PAD	-	LG: 3,0 ng/m ³ MN: 0,7 ng/m ³ GA: 1,0 ng/m ³	119

aerozol atmosferyczny	wytrząsanie mechaniczne z H ₂ O	ESI-MS, LG <i>m/z</i> 185	-	-	9
śnieg, rdzenie lodowe	-	HPLC-ESI-MS	95%	3 pg/ml	123
śnieg, rdzenie lodowe	-	HPLC-ESI-MS	-	10 ng/ml	124
aerozol atmosferyczny	łąźnia ultradźwiękowa z H ₂ O	CE-PAD	-	LG: 16,7 μM GA: 258,7 μM	31
aerozol atmosferyczny	ekstrakcja D ₂ O	H ¹ NMR	-	-	10
aerozol atmosferyczny, sadza	łąźnia ultradźwiękowa z H ₂ O, dodatek reagentu antronowego	kolorymetria (absorbancja 620nm)	-	7μM	125

5. Poziomy stężenie markerów spalania biomasy w powietrzu na świecie

Markery spalania biomasy na całym świecie są oznaczane w ramach krótko- i długoterminowych kampanii pomiarowych. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że różnice stężeń markerów spalania biomasy pomiędzy krajami europejskimi, jak również w odniesieniu światowym charakteryzują się dużą zmiennością [126-129]. Przykładowo, najwyższe dzienne stężenie lewoglukozy w Barcelonie w pyłe PM_{10} wynosiło $0,2 \mu g/m^3$ [130], podczas gdy średnie stężenie lewoglukozy w pyłe PM_1 na stanowisku tła miejskiego w Helsinkach zimą 2008-2009 wynosiło $90 ng/m^3$ [131], a w Pekinie i Shijiazhuang w Chinach $630 ng/m^3$ w okresie od 1 do 12 listopada 2014 r. w pyłe $PM_{2.5}$ [132]. W przypadku lewoglukozy stężenie może wahać się od $10 ng/m^3$ w stacji pomiarowej Taman Negara do $34\,000 ng/m^3$ w stacji pomiarowej na Uniwersytecie Malezyjskim (Petaling Jaya) w Malezji [50]. Średnie stężenie LG w Dolinie Padu, w północnych Włoszech w PM_1 wynosiło $176 ng/m^3$ oraz $19,3$ i $12,8 ng/m^3$ odpowiednio dla MN i GA [133]. W Morogoro w Tanzanii stężenie LG dla pyłu PM_{10} wynosiło 209 i $308 ng/m^3$, odpowiednio w porze mokrej i suchej oraz $20 ng/m^3$ dla mannozy w porze mokrej i $30 ng/m^3$ w porze suchej. Dla pyłu $PM_{2.5}$ stężenie lewoglukozy w porze mokrej i suchej wynosiło odpowiednio 253 i $146 ng/m^3$, dla MN wyniki wynosiły 24 i $13 ng/m^3$ dla pory mokrej i suchej [134].

5.1. Wpływ sezonu grzewczego na poziom stężeń monosacharydów w powietrzu

Stężenia wskaźników spalania biomasy w powietrzu wykazują zmienność w zależności od pory roku. W miesiącach chłodniejszych, czyli w sezonie grzewczym, charakteryzują się wyższymi stężeniami oznaczanymi w próbach aerozolu atmosferycznego z uwagi na zwiększenie emisji pyłów przez kotły służące do ogrzewania budynków indywidualnych, użyteczności publicznej oraz przemysłowych. Klejnowski i wsp. w swojej pracy [112] wyznaczyli zmienność sezonową stężenia lewoglukozału w pyłe PM_{10} w Krynicy Zdroju w okresie grzewczym 25.03 - 21.04.2016 i 26.09.2016 - 30.04.2017 oraz w okresie niegrzewczym 22.04 - 25.09.2016. Stężenie LG wahało się od 0,01 do $1,72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ w zależności od sezonu. Średnie stężenie w czasie pomiarów wynosiło $0,51 \mu\text{g}/\text{m}^3$, w sezonie niegrzewczym $0,19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ oraz grzewczym $0,72 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Podobny poziom stężeń zaobserwował Zhang i wsp. [135]. Średnie stężenie lewoglukozału w pyłe $PM_{2.5}$ w czasie kampanii pomiarowej odbywającej się od 05.06.2008 do 27.06.2009 w Xi'an w Chinach wynosiło $428 \text{ ng}/\text{m}^3$ i wahało się od 46 do $1889 \text{ ng}/\text{m}^3$. W okresie letnim stężenie wynosiło $85 \text{ ng}/\text{m}^3$, a w sezonie zimowym $923 \text{ ng}/\text{m}^3$. Na podobne korelacje między latem, a zimą wskazują również wyniki badań przeprowadzone przez Kourtcheva i wsp. [136] podczas kampanii letniej w Cork Harbor w Irlandii. Średnie stężenie lewoglukozału w lecie w okresie od 28.07 do 28.08.2008 w pyłe $PM_{2.5}$ wynosiło średnio $9,3 \text{ ng}/\text{m}^3$, podczas gdy w okresie zimowym (02 - 22.02.2009) wzrosło do $298 \text{ ng}/\text{m}^3$. Natomiast w PM_{10} w zimie od 09.11.2000 do 08.03.2001 roku w Gandawie w Belgii stężenie LG wynosiło $420 \text{ ng}/\text{m}^3$, a w sezonie letnim od 28.05 do 09.09.2001 roku tylko $19,1 \text{ ng}/\text{m}^3$. Zaobserwowane różnice między sezonem grzewczym i niegrzewczym mogły wynikać z większej emisji zanieczyszczeń pochodzących ze spalania biomasy w sezonie grzewczym, wolniejszej degradacji markerów spalania w czasie zimy, gdyż wyższa wilgotność względna i niższa temperatura mogą prowadzić do większej trwałości lewoglukozału [137].

5.2. Udział i zależności między markerami spalania biomasy w próbkach aerozolu atmosferycznego

Jak wspomniano wcześniej lewoglukoza jest dominującym markerem spalania biomasy w próbkach aerozoli. Z uwagi na to, że w biomacie roślinnej celuloza występuje w większej ilości w stosunku do hemicelulozy, wydajność pirolityczna tworzenia lewoglukozy jest wyższa niż kolejnych dwóch markerów, mannozy i galaktozy. Dodatkowo hemiceluloza wykazuje więcej różnic strukturalnych wśród źródeł botanicznych w porównaniu z celulozą. Zdráhal i wsp. [53] zaobserwowali tę zależność, przy czym udział lewoglukozy w PM_{10} wynosił 84,9%, mannozy - 11,8%, a galaktozy - 3,3%. Podobne wyniki zaobserwowano dla PM_1 w Brnie i Šlapanicach w Czechach, gdzie udział LG wynosił 80%, MN 13%, a GA 7% [138]. Saarikoski i wsp. (2012) [133] w Dolinie Padu we Włoszech odnotowali udział LG wynoszący 84,4%, MN 9,56%, a GA - 6,0%. W Krynicy Zdroju w sezonie 2017/2018 udział procentowy lewoglukozy, mannozy i galaktozy wynosił odpowiednio 88,6%, 8,4% i 3,0%, natomiast w sezonie 2018/2019 odpowiednio 72,4%, 18,4% i 9,2% [139]. Udział procentowy markerów w Rokietnie w sezonie 2017/2018 wynosił 78,1% 15,5% i 6,4 % dla LG, MN i GA. W przypadku Zabrze w sezonie 2017/2018 udział procentowy markerów wynosił 82,8% dla LG oraz 12,7 i 4,4% dla MN i GA [140].

Wydajność pirolityczna tworzenia mannozy i galaktozy zmienia się w zależności od typu roślinności. W przypadku drzew iglastych hemiceluloza składa się głównie z mannany i galaktanu, natomiast w drzewach liściastych z ksylanu. Dlatego też spalanie drewna iglastego prowadzi do otrzymania większej ilości pochodnych mannany, tj. mannozy i galaktozy, w porównaniu do spalania drewna liściastego [42,62]. Stąd stosunek markerów spalania biomasy, lewoglukozy do mannozy, LG/MN oraz lewoglukozy do sumy mannozy i galaktozy $LG/(MN+GA)$ może być wykorzystywany do rozróżniania różnych rodzajów spalanego paliwa podczas analizy aerozoli atmosferycznych.

Stosunki stężeń markerów spalania były oznaczane w ramach kampanii pomiarowych prowadzonych w różnych rejonach na świecie, w tym w Wielkiej Brytanii

w Leicester. Dla tej lokalizacji stosunek oznaczonych stężeń LG/MN w sezonie 2018/2019 wahał się od 2,6 do 4,6, a stosunek LG/(MN+GA) od 2,1 do 3,0, co jest typowe dla drewna iglastego. W przypadku Lille we Francji stosunek LG/MN wahał się od 2,8 do 6,7, a stosunek LG/(MN+GA) od 2,0 do 4,3, co może wskazywać na większy udział drewna liściastego [22]. Wyniki stosunku oznaczonych stężeń LG/MN ze standardowego materiału odniesienia dla aerozoli miejskich z Waszyngtonu w USA i Pragi w Republice Czeskiej były równe odpowiednio 9,4 i 4,9, co sugeruje spalanie mieszaniny drewna iglastego i liściastego w przypadku próbek z Waszyngtonu oraz przewagę spalania drewna iglastego w próbkach z Pragi [28]. Caseiro i Oliveira [141] podali średni stosunek LG/MN w Birmingham, w Wielkiej Brytanii, dla tła miejskiego w okresie grzewczym. Dla drobnej frakcji PM_{2.5} stosunek stężeń LG/MN wynosi 7, a dla frakcji PM_{2.5-10} wynosił 18. Natomiast również w okresie zimowym na Okinawie wahał się od 12,3 do 13,9, co sugeruje spalanie drewna liściastego, mieszanek drewna iglastego i liściastego lub mieszanek drewna iglastego i słomy roślinnej [142]. Wyniki uzyskane przez Rodriguesa i wsp. [143] dla próbek z Australii z Mt. Wellington przy stosunku oznaczonych stężeń LG/MN równym 5,68 i stosunku LG/(MN+GA) wynoszącym 2,85 wskazują na spalanie drewna iglastego. W Gingin w Australii Zachodniej stosunki stężeń LG/MN i LG/(MN+GA) wynoszące odpowiednio 10,19 i 4,25 wskazują na większy udział w spalaniu drewna liściastego. Mkoma i wsp [134] podali wartości stosunku LG/MN w zakresie od 10 do 13 dla PM_{2.5} oraz od 9 do 13 dla PM₁₀, co sugeruje spalanie drewna liściastego i pozostałości po uprawach. W przypadku Krynicy w sezonie 2017/2018 stosunki te wynosiły 10,5 oraz 3,9; natomiast w okresie 2018/2019 odpowiednio 3,9 i 2,6 dla LG/MN i LG/(MN+GA). Wyniki te wskazują na współspalanie drzew liściastych i traw z węglem w sezonie grzewczym 2017/2018 oraz przewagę spalania drzew iglastych w okresie 2018/2019 [139]. Stosunek LG/MN w przypadku stacji w Rokietnicy wynosił 5,3; a w Zabrzu 8,4. Z kolei stosunek LG/(MN+GA) wynosił 3,8 oraz 5,9 odpowiednio dla Rokietnicy i Zabrza. Wyniki wskazują na większy udział spalania drzew liściastych w przypadku Rokietnicy oraz spalanie drzew liściastych i iglastych w Zabrzu [140]. W tabeli 4 przedstawiono stosunki LG/MN oraz LG/(MN+GA).

Tabela 4. Stosunki markerów spalania dla różnych biomas.

LG/MN	LG/(MN+GA)	Biomasa	Lit.
3,6	-	świerk	64
3,9	-	modrzew	64
2,5	-	brykiet	64
14,8	-	buk	64
14,4	-	dąb	64
2,6-4,6	2,1-3,0	drewno iglaste	22
2,8-6,7	2,0-4,3	mieszanina drewna iglastego i liściastego	22
5,68	2,85	mieszanina z przewagą drewna iglastego	143
9,4	-	mieszanina z przewagą drewna liściastego	28
10,19	4,25	mieszanina z przewagą drewna liściastego	143
9-13	-	drewno liściaste i pozostałości po uprawach	141
12,3-13,9		mieszanina drewna iglastego, liściastego i słomy	142
25	10-20	trawy	33,64
26,6	-	słoma ryżowa	56

6. Podsumowanie

Anhydrocukry: lewoglukoza, mannoza i galaktoza jako wskaźniki spalania biomasy są analizowane w próbkach aerozolu atmosferycznego. Najczęściej wykorzystywanymi technikami w celu ich oznaczania są chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas oraz wysokosprawna chromatografia anionowymienna z detekcją pulsowo-amperometryczną. Jednakże do tej pory nie ma zalecanej techniki ani sposobu przygotowania próbek. Ponadto z uwagi na ograniczone badania i problemy związane z niskimi stężeniami oznaczanych związków nie określono, która frakcja pyłowa jest najbardziej reprezentatywna w badaniu stężeń markerów spalania biomasy w powietrzu. Tworzy to trudności w porównywaniu danych literaturowych z uwagi na różne metody przygotowywania próbek oraz różną frakcję pyłu atmosferycznego pobieraną do analizy. Anhydrocukry: lewoglukoza, mannoza i galaktoza jako związki powstające wyłącznie w trakcie pirolizy i spalania paliw zawierających celulozę i hemicelulozę są unikalnymi markerami spalania biomasy. Dostarczają informacji o rodzaju spalanego paliwa roślinnego, jak również pomagają w monitorowaniu występowania pożarów. Równocześnie ich właściwości, a szczególnie silna higroskopijność, wpływają na zmiany klimatu poprzez wpływ na albedo śniegu i chmur, modyfikują również procesy tworzenia się chmur poprzez działanie jako jądra ich kondensacji.

Analizując dane literaturowe widzimy kilka metod używanych w celu oznaczania markerów spalania biomasy, jak również różne frakcje pyłu atmosferycznego pobieranego w celu analizy. Pożądane jest opracowanie metodyki pozwalającej na szybką analizę w celu oznaczenia markerów i wybranie frakcji pyłowej, która dostarczy pełnej informacji na ich temat, pozwoli na ocenę wkładu spalania biomasy w zanieczyszczenia powietrza oraz identyfikację źródeł spalania i rodzaju spalanego paliwa.

W Polsce nie są w sposób regularny prowadzone badania stężeń anhydrocukrów, zwłaszcza w ramach długoterminowych kampanii pomiarowych. Z uwagi na to w ramach niniejszej pracy przedstawiono po raz pierwszy w sposób kompleksowy, uwzględniający korelacje między stężeniem pyłu oraz węglem organicznym, wyniki długoterminowej kampanii mającej na celu oznaczenie stężeń markerów spalania biomasy w powietrzu z uwzględnieniem sezonowości.

II CEL I ZAKRES PRACY

Głównym celem naukowym rozprawy jest określenie zmian stężeń markerów spalania biomasy takich jak: lewoglukozan, mannozan i galaktozan w zależności od (i) frakcji pyłu atmosferycznego tj. PM_1 i $PM_{2.5}$ i (ii) zawartości węgla organicznego. Ponadto w pracy podjęto próby określania korelacji pomiędzy stężeniami markerów a stężeniami pyłu PM_1 i $PM_{2.5}$ oraz stężeniem węgla organicznego związanego z pyłem PM_1 i $PM_{2.5}$, z uwzględnieniem sezonowości (okres grzewczy i niegrzewczy).

Zakres pracy obejmował:

- (i) Oznaczenie stężeń pyłu PM_1 oraz $PM_{2.5}$ pobranych na terenie stacji pomiarowej w Zabrze w okresie 26.05.2020 r. do 30.05.2021 r.,
- (ii) Oznaczenie stężeń węgla organicznego związanego z pyłem w podziale na frakcje PM_1 oraz $PM_{2.5}$,
- (iii) Oznaczenie stężeń markerów spalania biomasy we frakcjach pyłowych PM_1 oraz $PM_{2.5}$,
- (iv) Określenie zależności pomiędzy
 - (i) stężeniem markerów spalania biomasy a stężeniem pyłu PM_1 oraz $PM_{2.5}$
 - (ii) stężeniem markerów spalania biomasy a stężeniem węgla organicznego związanego z frakcjami PM_1 oraz $PM_{2.5}$,
- (v) Określenie wpływu sezonu grzewczego na poziom stężeń frakcji pyłowych, węgla organicznego oraz markerów spalania biomasy,
- (vi) Określenie, na podstawie stężenia lewoglukozanu, udziału węgla organicznego pochodzącego ze spalania biomasy,
- (vii) Identyfikację źródeł spalania na podstawie wzajemnych stosunków stężeń oznaczanych markerów.

III CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

7. Metodyka badań

7.1. Charakterystyka wybranych związków

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. Poniżej podano krótkie charakterystyki oznaczanych związków (tabela 5).

Tabela 5. Charakterystyka markerów spalania biomasy.

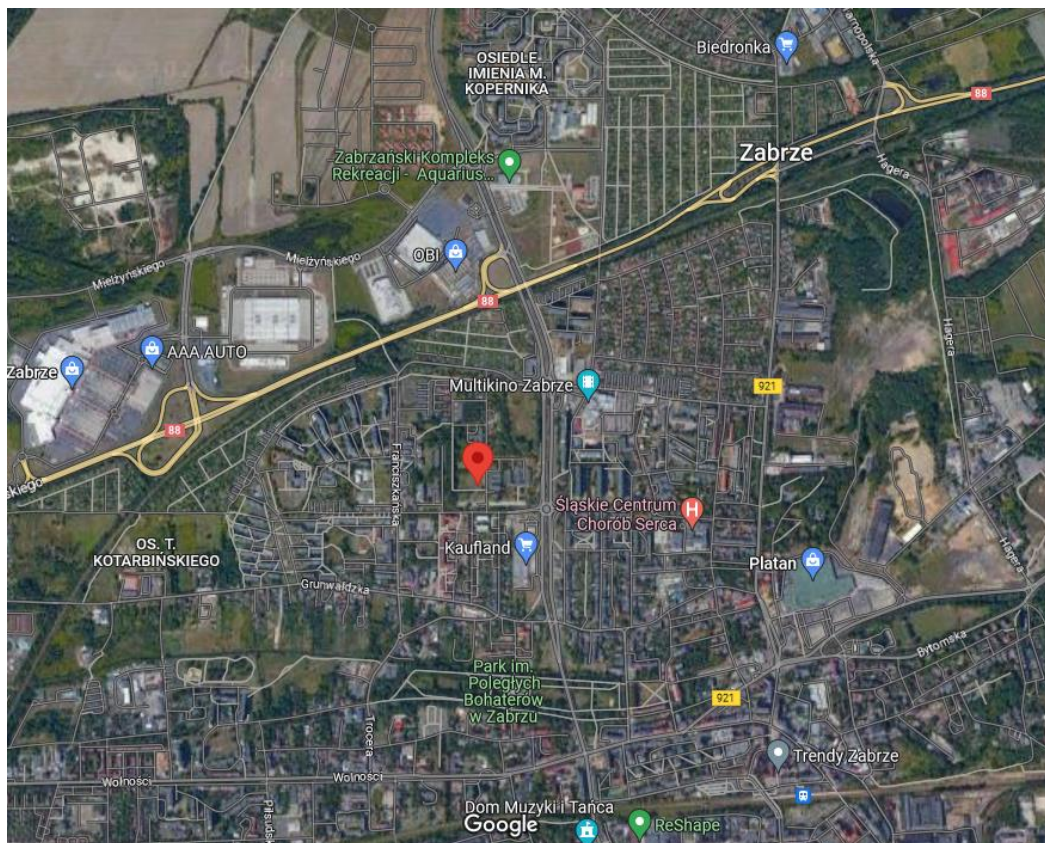
Nazwa	Lewoglukoza	Mannoza	Galaktoza
Wzór sumaryczny	$C_6H_{10}O_5$	$C_6H_{10}O_5$	$C_6H_{10}O_5$
Masa molowa	162,14 g/mol	162,14 g/mol	162,14 g/mol
Nr CAS	498-07-7	14168-65-1	644-76-8
Stan fizyczny	bezbarwne kryształy	bezbarwne kryształy	bezbarwne kryształy
Rozpuszczalność	62,3 mmL	b.d.	b.d.
Rozpuszczalny w	wodzie, metanolu	wodzie, metanolu	wodzie, metanolu, dichlorometanie
Gęstość	$1,688\text{g/cm}^3$	b.d.	b.d.
Prężność par	$24,1\text{ }\mu\text{Pa}$	b.d.	$7,50 \cdot 10^{-8}\text{ mmHg}$
Temperatura topnienia	$182-184^\circ\text{C}$	b.d.	183°C
Temperatura wrzenia	$383-384^\circ\text{C}$ przy 760mmHg	b.d.	b.d.
Xlog P3-AA	-2,1	-2,1	-2,1
logP	-1,694	b.d.	b.d.

b.d. – brak danych

7.2. Lokalizacja punktu pomiarowego i metodyka pobierania próbek pyłu

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 ($\varphi = 50^{\circ}18'53''N$; $\lambda = 18^{\circ}46'17''E$; $h = 254$ m n.p.m.). Z tak pobranych próbek przygotowano próbki składane, tygodniowe. Równocześnie dla każdej serii pomiarowej składającej się z 10 próbek przygotowano jedną próbkę ślepą. W sumie analizowano 10 próbek ślepych, czystych filtrów kwarcowych. Kampania pomiarowa obejmowała okres od 26.05.2020 r. do 30.05.2021 r. Lokalizację punktu pomiarowego przedstawiono na **rysunku 4**. Stacja pomiarowa znajduje się niedaleko centrum miasta liczącego około 170 tysięcy mieszkańców. Z południowej strony stacji zlokalizowane są kamienice ogrzewane indywidualnymi źródłami ciepła. Podobnie po stronie północnej znajdują się osiedla domków jednorodzinnych również wyposażone w indywidualne źródła ciepła. Po stronie wschodniej oraz zachodniej usytuowane są ogródki działkowe.

Kampania pomiarowa została podzielona na okres grzewczy od 13.10.2020 do 27.03.2021 (tydzień 42/2020 – 12/2021) oraz niegrzewczy od 26.05.2020 do 11.10.2020 i od 29.03.2021 do 30.05.2021 (tydzień 22/2020 – 41/2020 oraz 13/2021 – 21/2021).



Rysunek 4. Lokalizacja stacji pomiarowej.

Próbki pyłu PM_{10} oraz $PM_{2.5}$ pobierano w cyklu 24-godzinnym na filtry kwarcowe Whatman QMA o średnicy 150 mm. Zostały one pobrane z wykorzystaniem próbników wysokoprzepływowych Digitel DHA-80, wyposażonych w głowice umożliwiające separowanie frakcji PM_{10} i $PM_{2.5}$. Pobieranie, analiza grawimetryczna oraz analiza węgla organicznego zostały przeprowadzone zgodnie z normą PN-EN 12-341:2014-07: Jakość powietrza atmosferycznego – Standardowa grawimetryczna metoda oznaczania frakcji masowej $PM_{2.5}$ i PM_{10} pyłu zawieszonego. Równocześnie dla każdej serii pomiarowej analizowano próbkę ślepą. Kondycjonowanie, ważenie na mikrowadze Sartorius CP 225D-OCE o rozdzielczości 10 μg oraz przechowywanie próbek, tj.: próbek pyłów PM_{10} , $PM_{2.5}$ i próbek ślepych przeprowadzono w pomieszczeniu wagowym, wyposażonym w suszarkę i nawilzacz, w stałych warunkach temperatury ($20 \pm 1^\circ C$) i wilgotności ($45 \pm 5\% RH$).

7.3. Oznaczanie węgla organicznego

Analizę zawartości węgla organicznego (OC) przeprowadzono z wykorzystaniem termiczno-optycznego analizatora węgla organicznego i pierwiastkowego (EC), firmy Sunset Laboratory Inc. W tym celu użyto protokołu EUSAAR_2, który został opracowany jako proponowana standardowa metoda dla europejskich stacji pomiarowych w ramach projektu European Supersites for Atmospheric Aerosol Research (projekt EUSAAR, CEN/TR 16243, 2011). Dla każdej serii próbek rzeczywistych analizowano próbkę zerową (próbka ślepa) w celu weryfikacji obecności OC. Przy walidacji metody, na podstawie analizy 1,0 cm² wycinków z 25 próbek ślepych, obliczona dla OC granica oznaczalności LOQ wynosiła 0,94 µgC/cm². Powtarzalność została oszacowana na podstawie 25 niezależnych pomiarów tej samej próbki w tych samych warunkach pomiarowych (wycinek filtra kwarcowego ze standardowym roztworem glukozy o stężeniu 4 µgC/µL). Względne odchylenie standardowe metody wynosiło 1,6%.

7.4. Oznaczanie markerów spalania biomasy

Analizę zawartości markerów spalania biomasy przeprowadzono według procedury jednoczesnej ekstrakcji i derywatyzacji oraz analizy ilościowej metodą chromatografii gazowej sprzężonej z detektorem spektrometrii mas.

7.4.1. Odczynniki, wzorce oraz aparatura i sprzęt laboratoryjny

W tabeli 6 przedstawiono wykaz stosowanych w badaniach odczynników chemicznych i wzorców.

Tabela 6. Stosowane odczynniki i wzorce.

WZORCE	▪ lewoglukoza 98 %, LGC (Niemcy), Toronto Research Chemicals ▪ mannoza 96%, LGC (Niemcy), Toronto Research Chemicals ▪ galaktoza 98%, LGC (Niemcy), Toronto Research Chemicals
ODCZYNNIKI	▪ pirydyna, cz.d.a. POCH S.A. (Gliwice, Polska) ▪ <i>N,O</i>-Bis(trimetylosilyl)trifluoroacetamid z trimetylochlorosilanem, BSTFA:TMCS (99:1%), Merck (Niemcy) ▪ metanol HPLC, Chemsolve (Polska) ▪ dichlorometan, cz.d.a. POCH S.A. (Gliwice, Polska)

Sprzęt laboratoryjny stosowany w trakcie badań:

- fiołki o objętości 4 cm³, nakrętki z septami
- szkło laboratoryjne ogólnego zastosowania
- waga analityczna Radwag XA110
- mikrostrzykawka o objętości 10 µl, 50 µl, 100 µl, 500 µl, 1000 µl
- kolumna kapilarna TG-5MS (30m x 0,25mm x 0,25µm), Thermo Scientific, USA

Oznaczenia końcowe prowadzono za pomocą techniki chromatograficznej stosując:

- chromatograf gazowy Trace 1300 (Thermo Scientific, USA) sprzężony z detektorem spektrometrii mas ISQ 7000 firmy Thermo Scientific.

7.4.2. Optymalizacja metodyki oznaczania markerów spalania biomasy

- ***Roztwory wzorcowe***

Roztwory podstawowe markerów spalania biomasy zostały przygotowane przez odważenie 0,01 g danych substancji i ich rozpuszczenie w 1 ml metanolu. Stężenie każdego ze związków w roztworze podstawowym wynosiło 10 mg/ml.

Roboczy roztwór wzorcowy przygotowano poprzez dodanie odpowiednio 100 µl, 75 µl i 50 µl lewoglukozy, mannozy i galaktozy do 10 ml pirydyny otrzymując następujące stężenia poszczególnych markerów: 100 µg/ml LG, 75 µg/ml MN i 50 µg/ml GA. Roztwór roboczy był stosowany w celu przeprowadzenia optymalizacji poszczególnych parametrów procedury analitycznej i walidacji (wykreślanie krzywych kalibracyjnych, wyznaczenie wartości liczbowych granic wykrywalności i oznaczalności oraz zakresów stosowalności metodyk analitycznych). Do wyznaczenia granic wykrywalności i oznaczalności sporządzono próbki ślepe.

- ***Przygotowanie wzorców, próbki oraz warunki pracy chromatografu gazowego***

W pierwszym etapie prowadzonych badań ustalono optymalne warunki ekstrakcji, derywatyzacji i pracy układu chromatograficznego, tj. dobrano odpowiednie narosty temperatury, natężenie przepływu gazu i warunki pracy układu chromatograficznego umożliwiające rozdzielenie i oznaczenie wybranych związków.

Ze względu na niską lotność markerów spalania biomasy ich bezpośrednie oznaczenie za pomocą chromatografii gazowej nie było możliwe. Wymagało przeprowadzenia związków w pochodną silylową. W tym celu przeprowadzono procedurę derywatyzacji przy użyciu mieszaniny N,O-bis(trimetylosililo)trifluoroacetamidu i trimetylochlorosilanu, BSTFA:TMCS (99:1%).

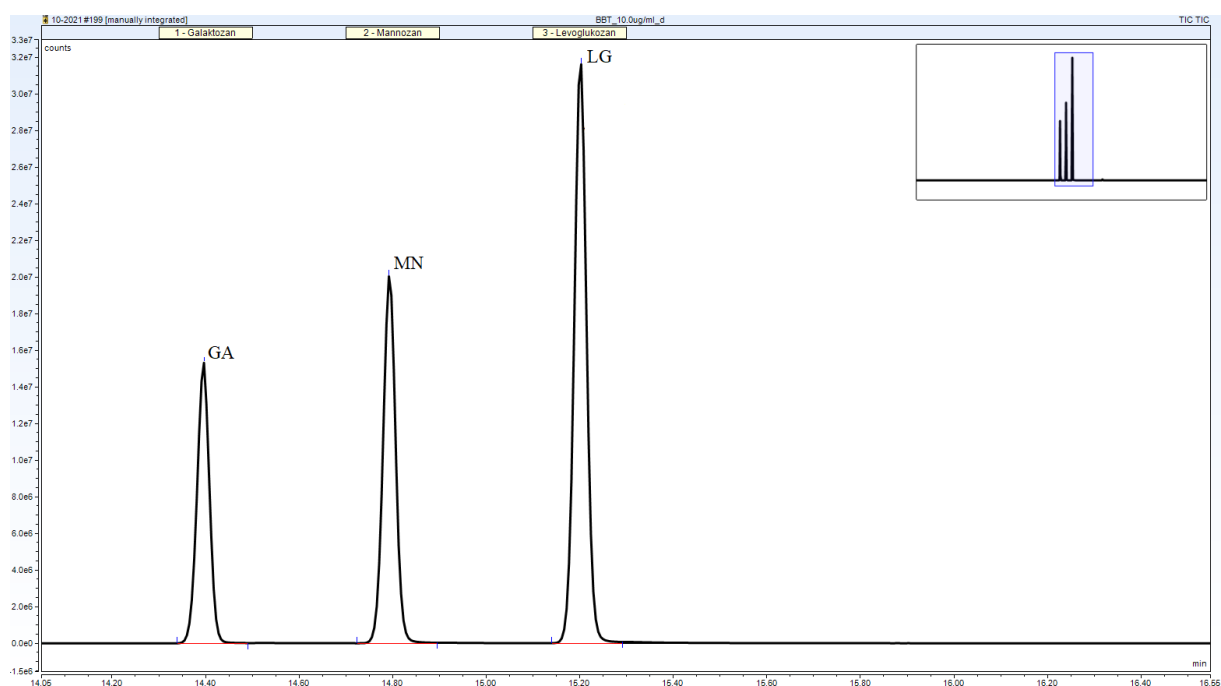
Roztwór wzorcowy o objętości 1 ml został umieszczony w fiolce z ciemnego szkła o pojemności 2 ml. Następnie, dodano 50 µl środka derywatyzującego - mieszaniny BSTFA i TMCS. Fiolkę zamknięto, wstrząsano przez 1 min, potem umieszczono w piecu w temperaturze 40 °C na 30 min. Po reakcji roztwór analizowano przy użyciu chromatografu gazowego sprzężonego z detektorem spektrometrii masowej, wyposażonym w kolumnę TG-5MS.

W przypadku próbek ślepych i rzeczywistych każda z 10 próbek ślepych i 102 próbek składanych została umieszczona w fiolce z ciemnego szkła o pojemności 4 ml. Następnie dodano 2 ml pirydyny i 100 µl czynnika derywatyzującego. Fiolkę zamknięto, wstrząsano przez 1 min, potem umieszczono w piecu w temperaturze 40 °C na 30 min. Po reakcji 1 ml ekstraktu przefiltrowano przez filtr strzykawkowy (0,22 µm) i analizowano przy użyciu chromatografu gazowego sprzężonego z detektorem spektrometrii masowej, wyposażonym w kolumnę TG-5MS.

Do analizy markerów spalania biomasy wykorzystano chromatograf gazowy firmy Thermo Scientific Trace 1300 sprzężony z detektorem spektrometrii mas ISQ 7000 oraz kolumnę kapilarną TG-5MS o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,25 µm. Opracowano następujące warunki analizy:

- początkowa temperatura kolumny wynosiła 100°C, a następnie rosła do 230°C z szybkością 6°C/min.
- temperatura dozownika wynosiła 280°C,
- temperatura linii transferowej 280°C,
- temperatura źródła jonów 250°C,
- energia jonizacji 70 eV

Stosowano kwadrupolowy spektrometr mas pracujący w trybie przemiatania całego widma (SCAN) oraz monitorowania wybranych jonów (SIM). Widma mas rejestrowano w zakresie wartości liczbowej parametru m/z od 50 do 500 w trybie SCAN oraz dla trybu SIM wybrano jony m/z : 204, 217 i 333. Przykładowy chromatogram wzorców przedstawiono na **rysunku 5**.



Rysunek 5. Chromatogram wzorców markerów spalania biomasy.

7.4.3. Wyznaczenie podstawowych parametrów walidacyjnych procedury oznaczania markerów spalania biomasy

Przeprowadzono walidację metody analitycznej, która uwzględniła takie parametry jak: selektywność, zakres liniowości, granice wykrywalności i oznaczalności, precyzję, dokładność oraz niepewność.

- ***Zakres liniowości metody***

W celu sporządzenia krzywych kalibracyjnych przygotowano roztwór roboczy zawierający lewoglukozan, mannozan i galaktozan, stężenie każdego ze związków wynosiło odpowiednio 100, 75, i 50 µg/ml. Następnie metodą kolejnych rozcieńczeń sporządzono roztwory do kalibracji i każdy poddano derywatyzacji (**tabela 7**).

Tabela 7. Roztwory kalibracyjne w zakresach stężeń: LG 0,1 – 0,8 oraz 0,8 – 4,0 µg/ml, MN 0,07 – 0,6 oraz 0,6 – 3,0 µg/ml, GA 0,05 – 0,40 oraz 0,4 – 2,0 µg/ml.

LG	Stężenie wzorca [µg/ml]	MN	Stężenie wzorca [µg/ml]	GA	Stężenie wzorca [µg/ml]
krzywa dla zakresu 0,1 – 0,8 µg/ml	0,1	krzywa dla zakresu 0,07 – 0,6 µg/ml	0,07	krzywa dla zakresu 0,05 – 0,4 µg/ml	0,05
	0,2		0,15		0,10
	0,4		0,30		0,20
	0,6		0,45		0,30
	0,8		0,60		0,40
krzywa dla zakresu 0,8 – 4,0 µg/ml	0,8	krzywa dla zakresu 0,6 – 3,0 µg/ml	0,6	krzywa dla zakresu 0,4 – 2,0 µg/ml	0,4
	1,0		0,75		0,5
	2,0		1,5		1,0
	3,0		2,2		1,5
	4,0		3,0		2,0

Analizę ilościową LG, MN i GA w próbkach aerozolu wykonano metodą wzorca zewnętrznego. Ze względu na brak liniowości w całym badanym zakresie oznaczanych stężeń, tj.: od 0,1 do 4,0 µg/ml dla lewoglukozy, od 0,07 do 3,0 µg/ml dla mannozy i od 0,05 do 2,0 µg/ml w przypadku galaktozy, wykreślono dwie krzywe kalibracyjne tj. dla zakresu niskich i wysokich stężeń. Zakres stężeń niskich dla LG obejmował stężenia od 0,1 do 0,8 µg/ml, dla MN od 0,07 do 0,6 µg/ml oraz od 0,05 do 0,4 µg/ml dla GA. Zakres stężeń wysokich obejmował stężenia 0,8 – 4,0 µg/ml w przypadku lewoglukozy, 0,6 – 3,0 µg/ml dla mannozy i 0,4 – 2,0 µg/ml dla galaktozy. Każdą krzywą wykreślono na podstawie analizy roztworów wzorcowych dla pięciu poziomów stężeń. W przypadku lewoglukozy krzywa dla stężeń niskich obejmowała stężenia 0,1, 0,2, 0,4, 0,6 i 0,8 µg/ml a dla stężeń wysokich 0,8, 1,0, 2,0, 3,0 i 4,0 µg/ml. Dla mannozy krzywa dla stężeń niskich obejmowała stężenia 0,07, 0,15, 0,30, 0,45 i 0,60 µg/ml, dla stężeń wysokich 0,6, 0,75, 1,5, 2,2 i 3,0 µg/ml. Dla GA krzywa stężeń niskich: 0,05, 0,1, 0,2, 0,3 i 0,4 µg/ml oraz stężeń wysokich: 0,4, 0,5, 1,0, 1,5 i 2,0 µg/ml. Wszystkie krzywe wykonano na podstawie powierzchni pików średnich z trzech powtórzeń. Krzywe kalibracyjne dopasowano metodą najmniejszych kwadratów w postaci:

$$y = ax + b \quad (1)$$

gdzie: a – współczynnik kierunkowy prostej;

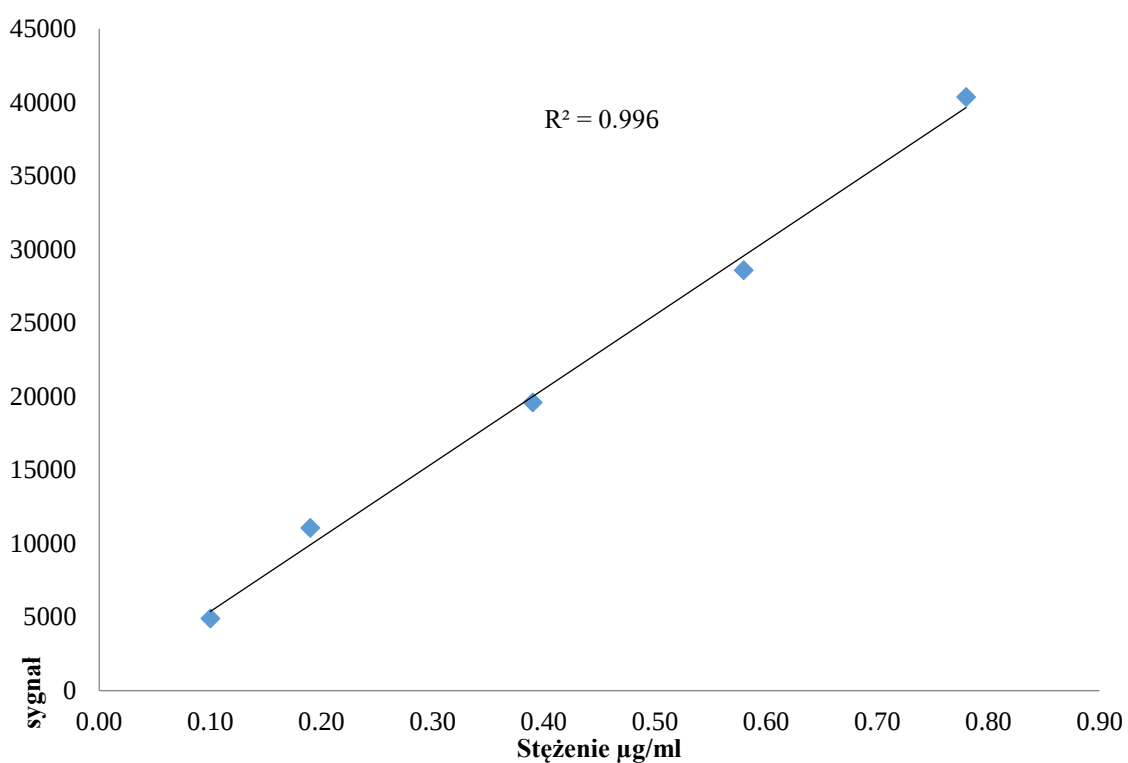
b – wyraz wolny;

x – stężenie analitu;

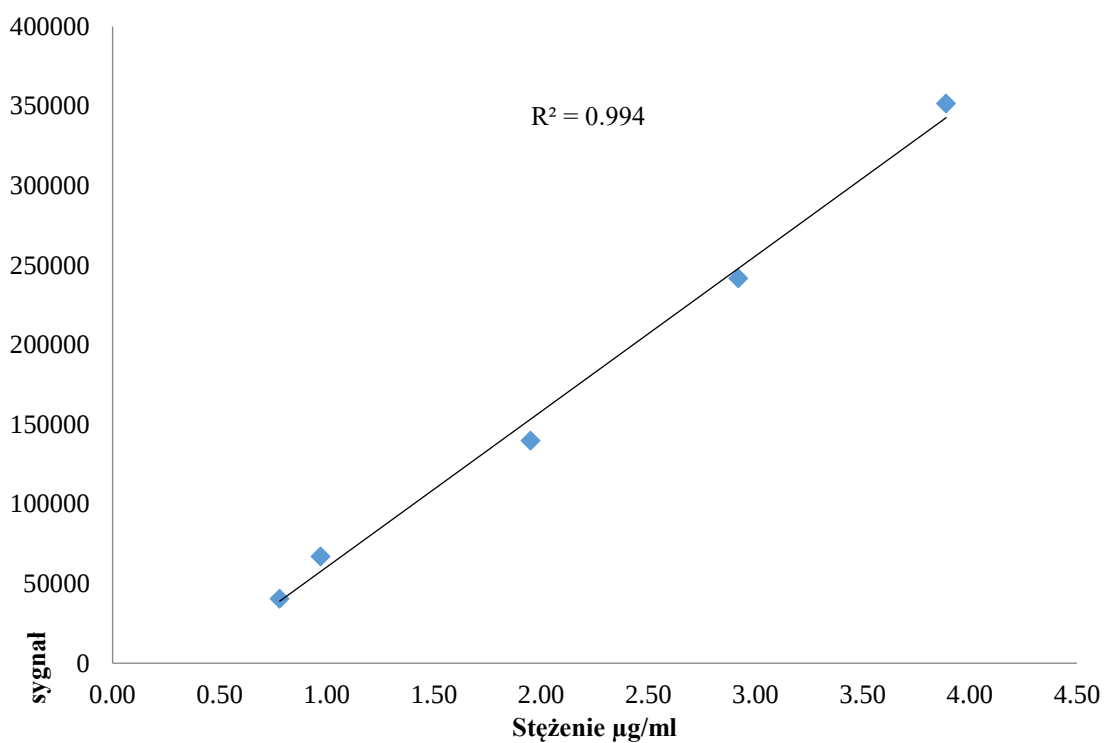
y – pole powierzchni pod pikiem analitu.

Zakresy stężeń dla kalibracji zostały dobrane w zależności od poziomu stężeń, jakie spodziewano się znaleźć w próbkach rzeczywistych. Zależności sygnałów od stężeń mają przebieg liniowy w wybranych zakresach stężeń, co potwierdzają wysokie wartości współczynników regresji liniowej (R^2) wynoszące powyżej 0,980. W przypadku lewoglukozy jest to 0,996 dla krzywej 0,1 – 0,8 $\mu\text{g/ml}$ i 0,994 dla krzywej 0,8 – 4,0 $\mu\text{g/ml}$. Dla mannozy to 0,990 dla krzywej 0,07 – 0,6 $\mu\text{g/ml}$ i 0,982 dla krzywej 0,6 – 3,0 $\mu\text{g/ml}$. Natomiast dla GA: 0,984 dla krzywej 0,05 – 0,4 $\mu\text{g/ml}$ i 0,983 dla krzywej 0,4 – 2,0 $\mu\text{g/ml}$.

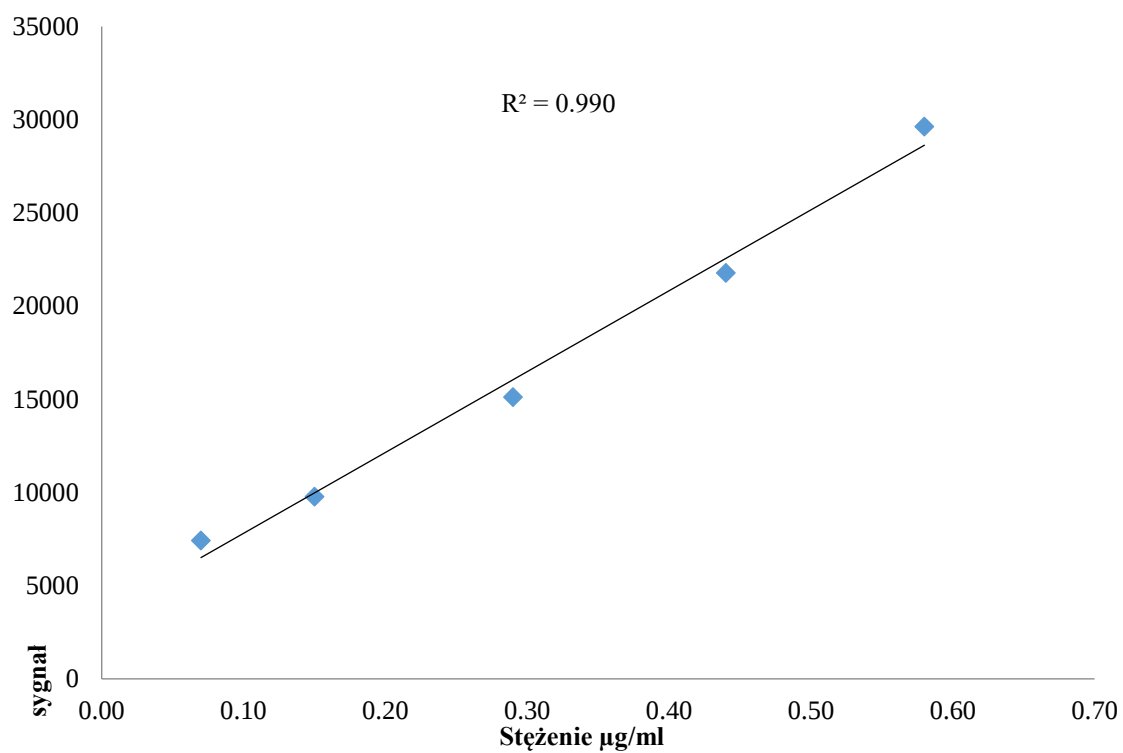
Poniżej przedstawiono krzywe kalibracyjne dla wybranych markerów w zakresach ich liniowości (**rys. 6-11**).



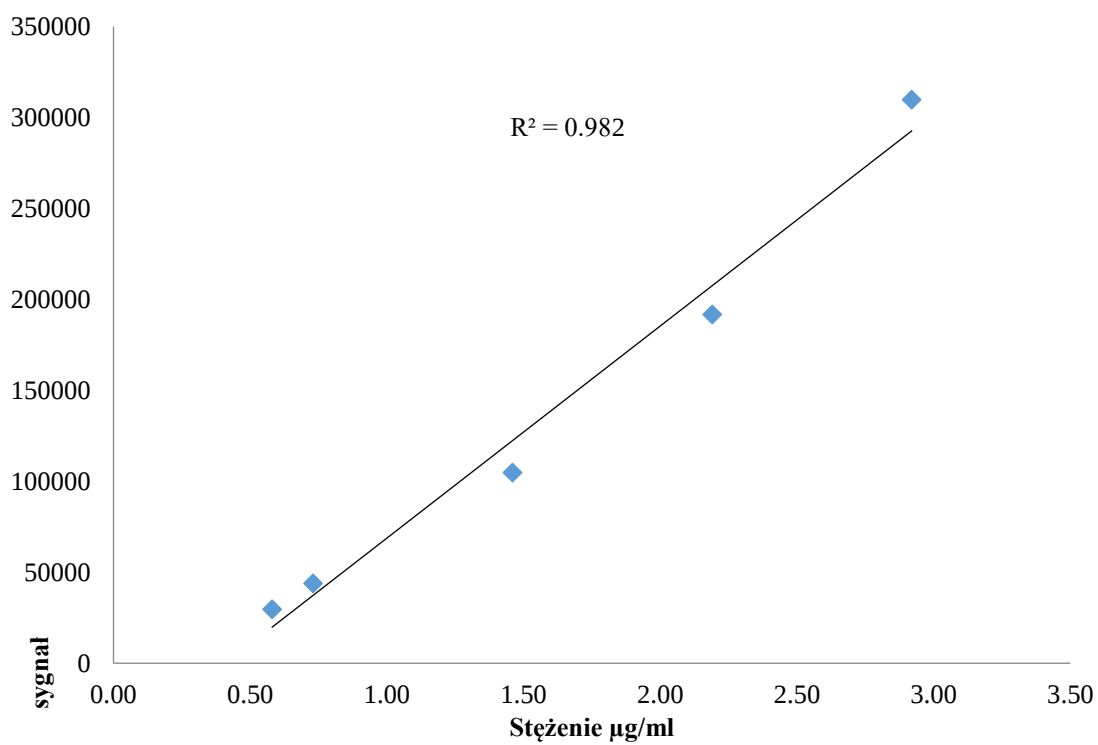
Rysunek 6. Krzywa kalibracyjna otrzymana dla lewoglukozańu - zakres niskich stężeń.



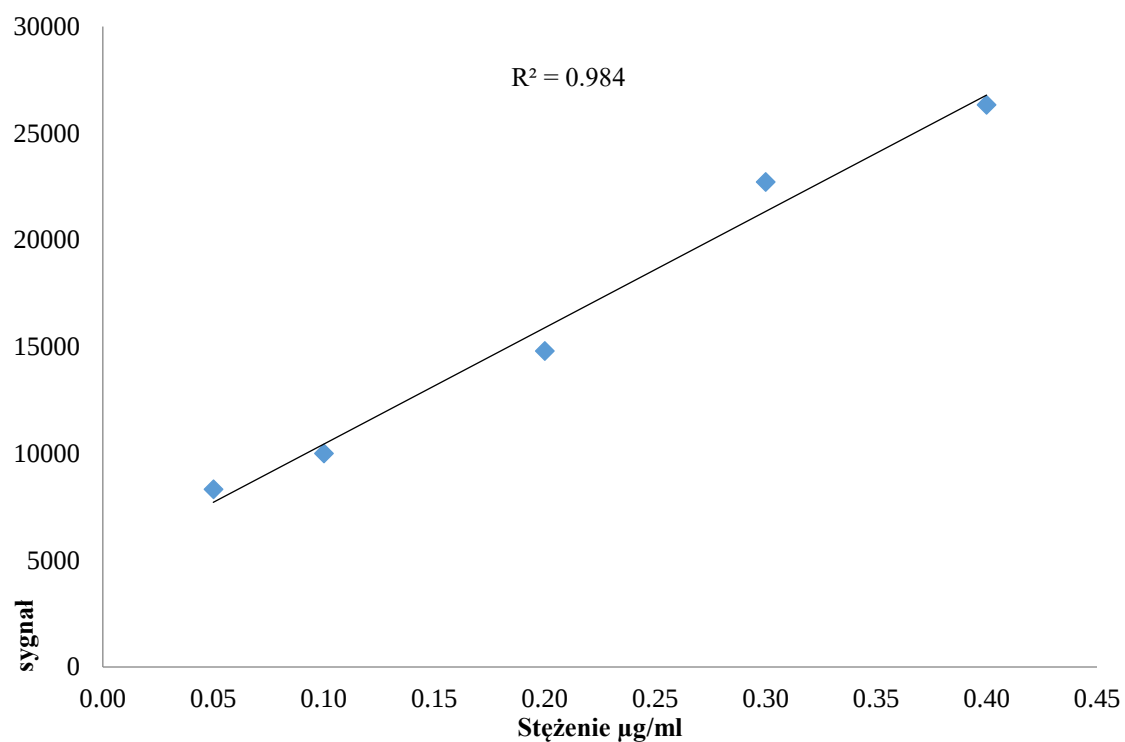
Rysunek 7. Krzywa kalibracyjna otrzymana dla lewoglukozańu - zakres wysokich stężeń.



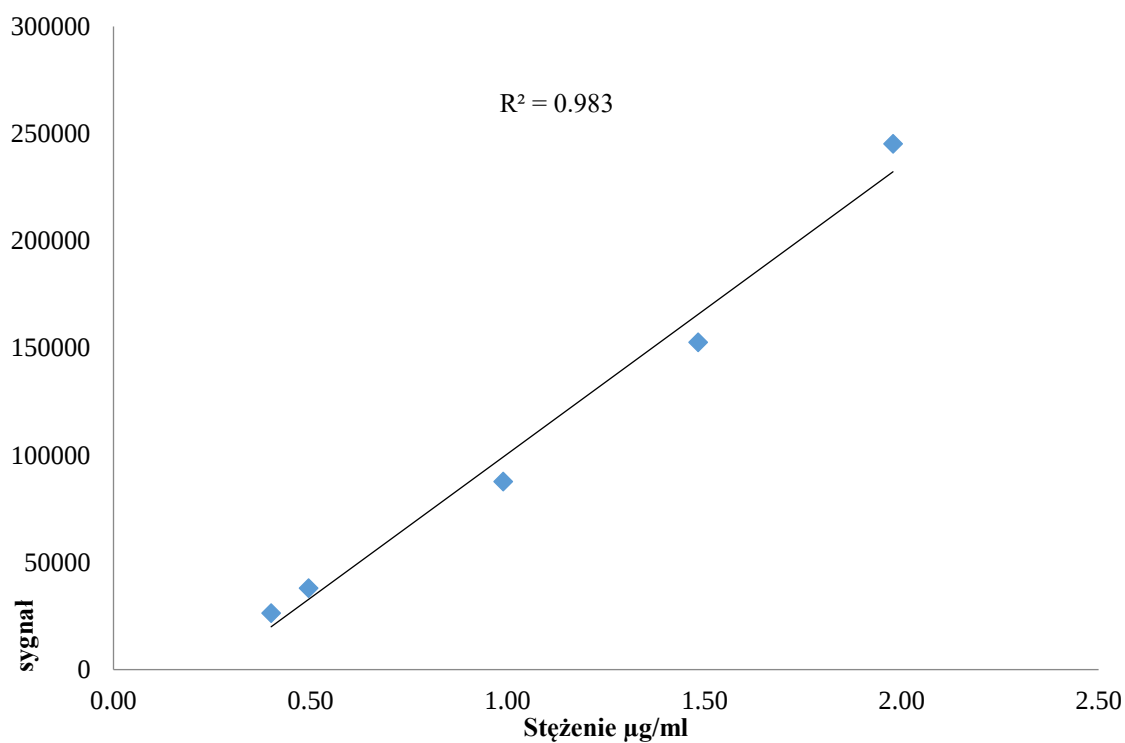
Rysunek 8. Krzywa kalibracyjna otrzymana dla mannozanu - zakres stężeń niskich.



Rysunek 9. Krzywa kalibracyjna otrzymana dla mannozanu - zakres stężeń wysokich.



Rysunek 10. Krzywa kalibracyjna otrzymana dla galaktozanu - zakres niskich stężeń.



Rysunek 11. Krzywa kalibracyjna otrzymana dla galaktozanu – zakres stężeń wysokich.

- **Granice oznaczalności i wykrywalności**

Granice wykrywalności (LOD) obliczono na podstawie odchylenia standardowego zbioru sygnałów i kąta nachylenia krzywej kalibracyjnej. Obliczenia wykonano korzystając

z zależności:

$$LOD = \frac{3,3 \cdot S_b}{a} \quad (2)$$

gdzie: S_b – odchylenie standardowe wyrazu wolnego uzyskanej krzywej kalibracyjnej;

a – współczynnik kierunkowy krzywej kalibracyjnej.

Natomiast granicę oznaczalności (LOQ) obliczono na podstawie zależności:

$$LOQ = 3 \cdot LOD \quad (3)$$

W celu sprawdzenia poprawności wyliczonej wartości granicy wykrywalności procedury analitycznej sprawdzono następujące zależności:

$$10 \cdot LOD > c_{min} \quad \text{i} \quad LOD < c_{min} \quad (4 \text{ i } 5)$$

gdzie: c_{min} – stężenie analitu w próbkach roztworu wzorcowego o najniższym stężeniu

W **tabeli 8** ukazano zakresy liniowości, parametry krzywych kalibracyjnych oraz granice oznaczalności i wykrywalności. Natomiast w **tabeli 9** przedstawiono potwierdzenie poprawności wyznaczonych granic wykrywalności.

Tabela 8. Zakresy liniowości, parametry krzywych kalibracyjnych oraz LOD i LOQ.

Związek	Zakres liniowości [µg/ml]	Równanie regresji	R ²	LOD [ng/ml]	LOQ [ng/ml]
LG	0,1-0,8	y=50386x+348,46	0,996	16,5	49,6
	0,8-4,0	y=97667x-37202	0,994		
MN	0,07-0,6	y=43378x+3471,3	0,990	7,70	23,1
	0,6-3,0	y=116599x-47830	0,982		
GA	0,05-0,4	y=54495x+4989,6	0,984	6,10	18,3
	0,4-2,0	y=134482x-33813	0,983		

Granica wykrywalności i oznaczalności lewoglukozy wynosi odpowiednio 16,5 i 49,6 ng/ml. W przypadku mannozy granica wykrywalności wynosi 7,70 ng/ml, a granica oznaczalności 23,1 ng/ml. Dla galaktozy LOD i LOQ równa się odpowiednio 6,10 i 18,3 ng/ml.

Tabela 9. Potwierdzenie poprawności wyznaczonych granic wykrywalności.

Związek	10·LOD > C _{min.}	LOD < C _{min.}
LG	0,165 µg/ml > 0,1 µg/ml	0,016 µg/ml < 0,1 µg/ml
MN	0,077 µg/ml > 0,07 µg/ml	0,008 µg/ml < 0,07 µg/ml
GA	0,061 µg/ml > 0,05 µg/ml	0,006 µg/ml < 0,05 µg/ml

Granice wykrywalności wyznaczone dla wszystkich markerów są poprawnie wyliczone, co potwierdzają dane w tabeli 9. We wszystkich przypadkach 10-krotność wartości granicy wykrywalności jest większa od najniższego stężenia krzywej

kalibracyjnej tj.: 0,165 µg/ml dla najniższego stężenia LG równego 0,1 µg/ml, 0,077 µg/ml dla najniższego stężenia MN wynoszącego 0,07 µg/ml oraz 0,061 µg/ml dla najniższego stężenia GA równego 0,05 µg/ml. Również granica wykrywalności jest niższa od najniższego stężenia krzywej kalibracyjnej. tj.: 0,016 µg/ml dla najniższego stężenia LG równego 0,1 µg/ml, 0,008 µg/ml dla najniższego stężenia MN wynoszącego 0,07 µg/ml oraz 0,006 µg/ml dla najniższego stężenia GA równego 0,05 µg/ml.

- **Odzysk**

W **tabeli 10** pokazano wartości odzysku analitów dla danej metody analitycznej obliczone ze wzoru:

$$R = \frac{x_{sr}}{c} \cdot 100\% \quad (6)$$

gdzie: x_{sr} – oznaczona ilość analitu w próbce badanej;

c – znana ilość analitu w próbce badanej.

Tabela 10. Efektywność ekstrakcji dla markerów spalania biomasy w zależności od frakcji pyłu.

Związek	Odzysk [%] dla danej frakcja pyłu		
	PM ₁	PM _{2.5}	PM ₁₀
LG	113,5	96,2	118,5
MN	68,8	67,9	79,6
GA	65,2	85,5	64,7

Najwyższą efektywność ekstrakcji otrzymano dla lewoglukozy. Wynosi ona odpowiednio 113,5, 96,2 i 118,5 % dla frakcji pyłowej PM₁, PM_{2.5} i PM₁₀, natomiast dla MN i GA odzysk wynosi około 70%. W przypadku mannozy efektywność ekstrakcji wynosi 68,8, 67,9 i 79,6 % dla frakcji PM₁, PM_{2.5} i PM₁₀, a dla galaktozy odpowiednio 65,2, 85,5 i 64,7 % dla PM₁, PM_{2.5} i PM₁₀.

- ***Powtarzalność i precyzja pośrednia procedury***

Powtarzalność opracowanych procesów wyznaczono w oparciu o obliczone wartości współczynników zmienności (CV) dla serii próbek, do których dodano określoną ilość wzorca danego związku, tj. dla LG 0,7 µg/ml, dla MN 0,5 µg/ml oraz dla GA 0,35 µg/ml. W tym celu przygotowano próbki kontrolne aerozolu atmosferycznego z dodatkiem oznaczanych związków dla jednego stężenia z zakresu krzywej wzorcowej w 6 niezależnie przygotowanych próbkach, które analizowano w ciągu jednego dnia.

$$CV = \frac{S_{xo}}{\bar{x}} \quad (7)$$

gdzie: S_{xo} – odchylenie standardowe metody;

$\bar{x}$ - wartość średnia pomiarów

W celu wyznaczenia precyzji pośredniej wykorzystano odchylenia standardowe serii pomiarów uzyskanych w 7 dniowym okresie czasu. Średnia wartość precyzji powinna mieścić się w zakresie $\pm 15\%$ wartości rzeczywistej.

W **tabeli 11** przedstawiono wartości współczynnika zmienności (CV) oraz dokładności metody (RE).

Tabela 11. Powtarzalność, precyzja i dokładność oznaczanych markerów.

Związek	Ilość dodana [µg/ml]	Powtarzalność i dokładność (wyznaczona w ciągu 1 dnia)			Powtarzalność i dokładność (wyznaczona w ciągu 7 dni)		
		Ilość oznaczona [µg/ml]	CV [%]	RE [%]	Ilość oznaczona [µg/ml]	CV [%]	RE [%]
LG	0,70	0,66	5,13	4,86	0,67	7,32	2,03
MN	0,50	0,53	2,43	5,07	0,54	6,04	7,38
GA	0,35	0,36	2,63	1,03	0,36	4,21	3,17

Na podstawie uzyskanych wyników przedstawionych w **tabeli 11** można wnioskować, że sporządzone krzywe kalibracyjne charakteryzują się dobrą precyzją i powtarzalnością, gdyż współczynniki zmienności są stosunkowo niskie, mieszczą się w wartości poniżej 10%. W przypadku niezależnie przygotowanych próbek analizowanych w ciągu jednego dnia współczynnik zmienności wynosił odpowiednio 5,13% dla LG, 2,43% dla MN i 2,63% dla GA. Natomiast dla serii pomiarów uzyskanych w 7 dniowym okresie czasu CV wynosił odpowiednio 7,32, 6,04 i 4,21% dla LG, MN oraz GA.

- ***Poprawność metody***

Dokładność metody wyznaczono przez dodanie znanej ilości analitów do przygotowanych wcześniej próbek aerozolu atmosferycznego, tj. 0,7 µg/ml dla LG, 0,5 µg/ml dla MN oraz 0,35 µg/ml dla GA, następnie wykonano analizę ilościową opracowaną metodą chromatograficzną. Dokładność przedstawiono jako różnicę między oznaczoną a znaną ilością analitu w badanej próbce i wyrażono jako błąd względny (RE):

$$RE(\%) = \left| \frac{x_i - \mu}{\mu} \right| \cdot 100\% \quad (8)$$

gdzie: x_i – oznaczona ilość analitu w badanej próbce;

μ - znana ilość analitu.

Dokładność metody, jak i precyzję, wyznaczono poprzez wykonanie sześciu równoległych oznaczeń dla badanego stężenia w ciągu jednego dnia, a także w 7 dniowym okresie czasu. Dopuszczalne wartości RE powinny mieścić się w takim samym zakresie jak podany powyżej dla precyzji zakres współczynników zmienności (CV), a więc w zakresie $\pm 15\%$ wartości rzeczywistej.

Wyznaczone parametry dokładności wskazują, że spełnia ona wymagania stawiane metodom analitycznym i może być wykorzystana do badania stężenia markerów spalania biomasy w aerozolu atmosferycznym (**tabela 11**).

Błędy względne (RE%) są stosunkowo niskie i również mieszczą się w wartości poniżej 10%. W przypadku niezależnie przygotowanych próbek analizowanych w ciągu jednego dnia RE wynosił odpowiednio 4,86% dla LG, 5,07% dla MN i 1,03% dla GA. Natomiast dla serii pomiarów uzyskanych w 7 dniowym okresie czasu RE wynosił odpowiednio 2,03, 7,38 i 3,17% dla LG, MN oraz GA.

- **Niepewność**

Wartość niepewności (U) może być szacowana jako przedział niepewności. Wielkość rozszerzonej niepewności pomiaru obliczono korzystając z zależności:

$$U = k \cdot u_c \quad (9)$$

gdzie: u_c – niepewność standardowa;

k – współczynnik rozszerzenia (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%, $k=2$).

W celu oszacowania niepewności rozszerzonej opracowanej procedury analitycznej oznaczania markerów spalania biomasy zastosowano metodę obliczania względnych niepewności standardowych. Metoda ta polegała na analizie poszczególnych fragmentów procedury analitycznej, jak np. odważanie, ekstrakcja, rozcieńczanie, kalibracja. W tym celu sporządzano diagramy przyczynowo – skutkowe tzw. diagramy Ishikawy (**rysunek 12**). Następnie obliczono wszystkie niepewności standardowe dla wielkości wejściowych. Wszystkie udziały niepewności wyrażono przed podstawieniem do wzoru (przed zsumowaniem) jako niepewności standardowe, to jest jako odchylenia standardowe lub ich pochodne, przy założeniu rozkładu normalnego danych.



Rysunek 12. Diagram Ishikawy przedstawiający wpływ niepewności poszczególnych parametrów procedury analitycznej oznaczania LG, MN i GA na wartość całkowitej niepewności stężenia analitów.

W celu obliczenia niepewności rozszerzonej przekształcono wszystkie niepewności cząstkowe do niepewności względnych, następnie zsumowano je zgodnie z poniższym równaniem:

$$u_c(x) = x \cdot \sqrt{u_{wzg}^2(x_1) + u_{wzg}^2(x_2) + \dots + u_{wzg}^2(x_n)} \quad (10)$$

Po rozpatrzeniu diagramu przyczynowo – skutkowego zdecydowano, że składnik niepewności związany z pracą chromatografu gazowego (GC/MS) może być wykluczony z budżetu niepewności, ponieważ parametry pracy aparatu są automatycznie ustawiane zgodnie z ustalonym programem. W budżecie niepewności rozszerzonej uwzględniono takie niepewności standardowe jak: niepewność związana z przygotowaniem mieszanin do kalibracji, niepewność standardowa związana z dopasowaniem liniowym krzywej kalibracyjnej, niepewność związana z etapem derywatywacji i ekstrakcji, niepewność wykonywania oznaczeń.

Wartości poszczególnych niepewności standardowych, które wnoszą istotny wkład do budżetu niepewności rozszerzonej procedury analitycznej oznaczania markerów i posłużyły do jej obliczenia przedstawiono w **tabeli 12**. Są to niepewności związane z przygotowaniem mieszanin wzorcowych do kalibracji (0,026), z dopasowaniem liniowym krzywej kalibracyjnej (0,017), z ekstrakcją i derywatyzacją (0,012) oraz z precyzją wykonywanych oznaczeń (0,036). Niepewność złożona metody wynosi 0,090.

Tabela 12. Wartości poszczególnych standardowych niepewności metody analitycznej.

Niepewności standardowe	u_{wzg}
Niepewność związana z przygotowaniem mieszanin wzorcowych do kalibracji	0,026
Niepewność związana z dopasowaniem liniowym krzywej kalibracyjnej	0,017
Niepewność związana z ekstrakcją i derywatyzacją	0,012
Niepewność związana z precyzją wykonywanych oznaczeń	0,036
Niepewność złożona metody	0,090

Na podstawie uzyskanych wartości niepewności standardowych obliczono niepewność rozszerzoną z zastosowaniem współczynnika rozszerzenia $k=2$, który dla rozkładu normalnego zapewnia w przybliżeniu 95% poziomu ufności. Niepewność rozszerzona procedury analitycznej oznaczania markerów spalania biomasy wynosi **17,9%**.

Zaadaptowana metoda do oznaczania markerów spalania biomasy w pyłe PM_{10} i $PM_{2.5}$ spełnia warunki stawiane metodom analitycznym, a uzyskane wartości granic wykrywalności i oznaczalności są zbliżone do publikowanych w literaturze metod analitycznych.

8. Wyniki badań

8.1. Stężenia pyłu oraz węgla organicznego w podziale na frakcje pyłowe

- *Pył PM₁ i PM_{2.5}*

Wyniki oznaczonych stężeń pyłu w podziale na frakcje zostały przedstawione w **tabeli 13**. Kolorem pomarańczowym przedstawiono sezon grzewczy, kolorem zielonym przedstawiono sezon niegrzewczy.

Tabela 13. Średnie tygodniowe stężenia pyłu PM₁ i PM_{2.5}, µg/m³ oraz średnie tygodniowe temperatury, °C.

Tydzień roku	Temperatura [°C]	PM ₁ [µg/m ³]	PM _{2.5} [µg/m ³]
22/2020	11,13	5,41	11,3
22/2021	16,32	5,84	11,3
24/2020	16,46	5,65	13,7
25/2020	17,33	4,28	10,9
26/2020	18,54	3,51	8,71
27/2020	21,32	6,58	10,6
28/2020	15,28	3,87	8,53
29/2020	17,49	6,70	10,7
30/2020	19,51	8,00	11,6
31/2020	21,93	7,62	9,25
33/2020	22,98	8,10	14,4
35/2020	19,87	5,23	8,47
36/2020	16,22	4,60	10,6
37/2020	17,07	8,07	16,5
38/2020	17,22	7,21	16,6

39/2020	15,37	6,99	17,5
40/2020	14,41	7,33	14,0
41/2020	12,46	5,62	17,7
42/2020	6,25	5,55	34,7
43/2020	10,36	13,3	24,8
44/2020	10,04	9,33	25,3
45/2020	8,89	8,77	40,8
46/2020	4,50	11,6	24,9
47/2020	5,69	9,26	23,6
48/2020	2,44	8,08	29,7
49/2020	2,83	19,6	46,5
50/2020	-0,19	11,7	36,7
51/2020	2,69	9,94	38,3
52/2020	3,95	7,88	22,3
53/2020	3,58	29,8	64,1
1/2021	2,09	10,8	47,3
2/2021	-2,52	8,40	20,0
3/2021	0,65	21,2	48,6
4/2021	-0,83	13,7	33,7
5/2021	-3,93	16,8	41,2
6/2021	-7,49	18,5	44,2
7/2021	0,50	21,2	57,4
8/2021	7,01	15,2	50,0
9/2021	3,18	13,3	39,8
10/2021	2,68	20,8	47,4
11/2021	0,96	13,2	34,1
12/2021	6,30	19,8	49,1
13/2021	9,24	13,8	33,5
14/2021	4,70	8,00	20,6

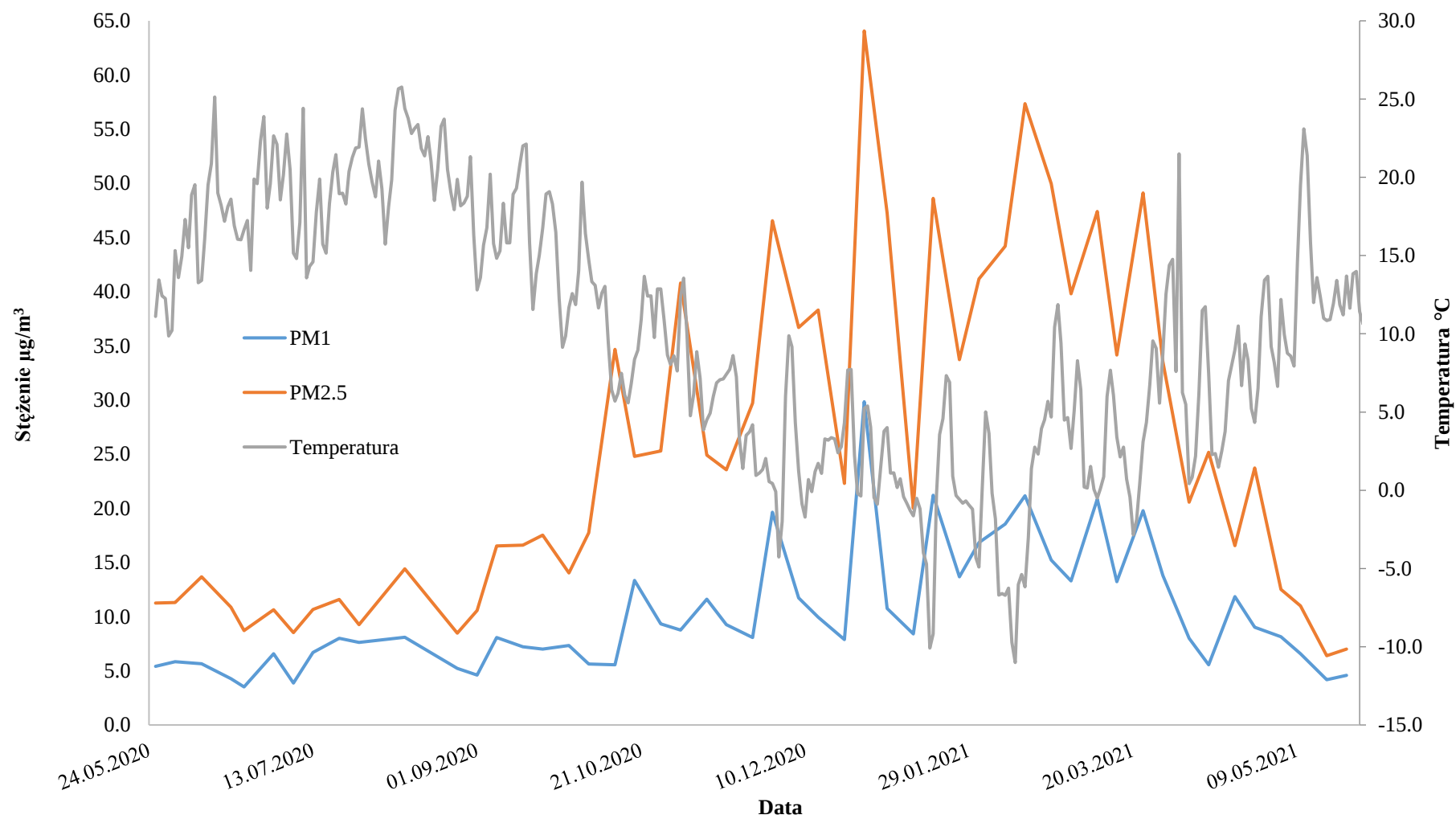
15/2021	4,83	5,56	25,2
16/2021	8,00	11,9	16,6
17/2021	9,31	9,02	23,7
18/2021	9,63	8,14	12,5
19/2021	16,31	6,59	11,0
20/2021	11,54	4,18	6,39
21/2021	12,44	4,59	7,01
Średnia dla kampanii pomiarowej		10,2	25,5

Stężenie pyłu PM_{10} w czasie całej kampanii pomiarowej mieściło się w zakresie od 3,51 do 29,8 $\mu g/m^3$, a jego wartość średnia wyniosła 10,2 $\mu g/m^3$. W przypadku sezonu grzewczego stężenie PM_{10} wahało się od 5,55 do 29,8 $\mu g/m^3$ (**tabela 14**), ze średnim stężeniem na poziomie 14,1 $\mu g/m^3$. Natomiast w sezonie niegrzewczym stężenie PM_{10} zmieniano się w zakresie od 3,51 do 13,8 $\mu g/m^3$, ze średnią wynoszącą 6,75 $\mu g/m^3$.

W przypadku stężeń pyłu $PM_{2.5}$ zawierały się one w przedziale od 6,39 do 64,1 $\mu g/m^3$, ze średnią wartością rzędu 25,5 $\mu g/m^3$. W okresie zimowym i letnim stężenie pyłu $PM_{2.5}$ odpowiednio mieściło się w przedziale od 20,0 do 64,1 $\mu g/m^3$ z wartością średnią wynoszącą 38,5 $\mu g/m^3$ i w przedziale od 6,39 do 33,5 $\mu g/m^3$ ze średnią wartością 14,0 $\mu g/m^3$.

Zmienność stężeń pyłu oraz temperatury w czasie trwania kampanii pomiarowej przedstawiono w formie wykresu na **rysunku 13**.

Wartości minimalne, maksymalne oraz średnie stężeń pyłu w podziale na frakcje dla sezonu grzewczego i niegrzewczego zostały przedstawione w **tabeli 14**.



Rysunek 13. Zmienność stężeń pyłu PM_{10} i $\text{PM}_{2.5}$ oraz temperatury w czasie trwania kampanii pomiarowej.

Tabela 14. Wartości minimalne, maksymalne oraz średnie stężeń pyłu w podziale na frakcje w sezonie grzewczym i niegrzewczym.

Sezon		Pył PM ₁ [µg/m ³]	Pył PM _{2.5} [µg/m ³]
Grzewczy	min	5,55	20,0
	max	29,8	64,1
	średnia	14,1	38,5
Niegrzewczy	min	3,51	6,39
	max	13,8	33,5
	średnia	6,75	14,0

Wyższe stężenia pyłu oznaczono w okresie zimowym w przypadku obu frakcji PM. W czasie całej kampanii pomiarowej odnotowano wyższe stężenie pyłu PM_{2.5} w porównaniu do stężenia frakcji PM₁ (**tabela 13-14, rysunek 13**). W okresie letnim stężenie pyłu PM_{2.5} jest dwa razy większe od stężenia frakcji PM₁, natomiast w okresie zimowym trzy razy większe.

Różnice pomiędzy sezonem grzewczym a niegrzewczym powiązane są prawdopodobnie ze wzrostem emisji zanieczyszczeń pochodzących ze spalania paliw w celach grzewczych.

- **Węgiel organiczny**

Wyniki oznaczonych stężeń węgla organicznego w podziale na frakcje zostały przedstawione w **tabeli 15**. Kolorem pomarańczowym przedstawiono sezon grzewczy, kolorem zielonym przedstawiono sezon niegrzewczy.

Tabela 15. Średnie tygodniowe stężenia węgla organicznego w poszczególnych frakcjach w pyle, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ oraz średnie tygodniowe temperatury, $^{\circ}\text{C}$.

Tydzień roku	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	OC w PM_{10} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	OC w $\text{PM}_{2.5}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
22/2020	11,13	2,15	3,78
22/2021	16,32	2,30	4,14
24/2020	16,46	1,87	3,78
25/2020	17,33	1,65	3,23
26/2020	18,54	1,75	3,10
27/2020	21,32	2,91	3,95
28/2020	15,28	1,57	2,52
29/2020	17,49	2,51	3,78
30/2020	19,51	3,23	4,09
31/2020	21,93	3,13	3,71
33/2020	22,98	3,14	4,89
35/2020	19,87	2,02	2,74
36/2020	16,22	2,20	4,11
37/2020	17,07	2,93	5,75
38/2020	17,22	3,03	5,89
39/2020	15,37	2,84	5,03
40/2020	14,41	2,03	3,28
41/2020	12,46	2,63	7,31
42/2020	6,25	2,72	14,4

43/2020	10,36	5,73	8,22
44/2020	10,04	3,61	12,2
45/2020	8,89	5,39	18,6
46/2020	4,50	5,90	8,25
47/2020	5,69	4,91	9,59
48/2020	2,44	4,19	10,8
49/2020	2,83	9,11	22,3
50/2020	-0,19	5,97	15,6
51/2020	2,69	5,70	17,7
52/2020	3,95	3,92	9,63
53/2020	3,58	15,8	29,1
1/2021	2,09	5,00	22,6
2/2021	-2,52	3,73	7,09
3/2021	0,65	10,3	22,8
4/2021	-0,83	6,82	14,8
5/2021	-3,93	6,95	16,3
6/2021	-7,49	6,96	16,7
7/2021	0,50	10,5	24,7
8/2021	7,01	8,98	19,9
9/2021	3,18	6,06	15,2
10/2021	2,68	9,02	22,2
11/2021	0,96	6,35	14,2
12/2021	6,30	8,34	19,6
13/2021	9,24	6,63	15,1
14/2021	4,70	4,09	8,71
15/2021	4,83	2,56	5,18
16/2021	8,00	4,71	6,08
17/2021	9,31	3,57	7,53
18/2021	9,63	3,59	5,00

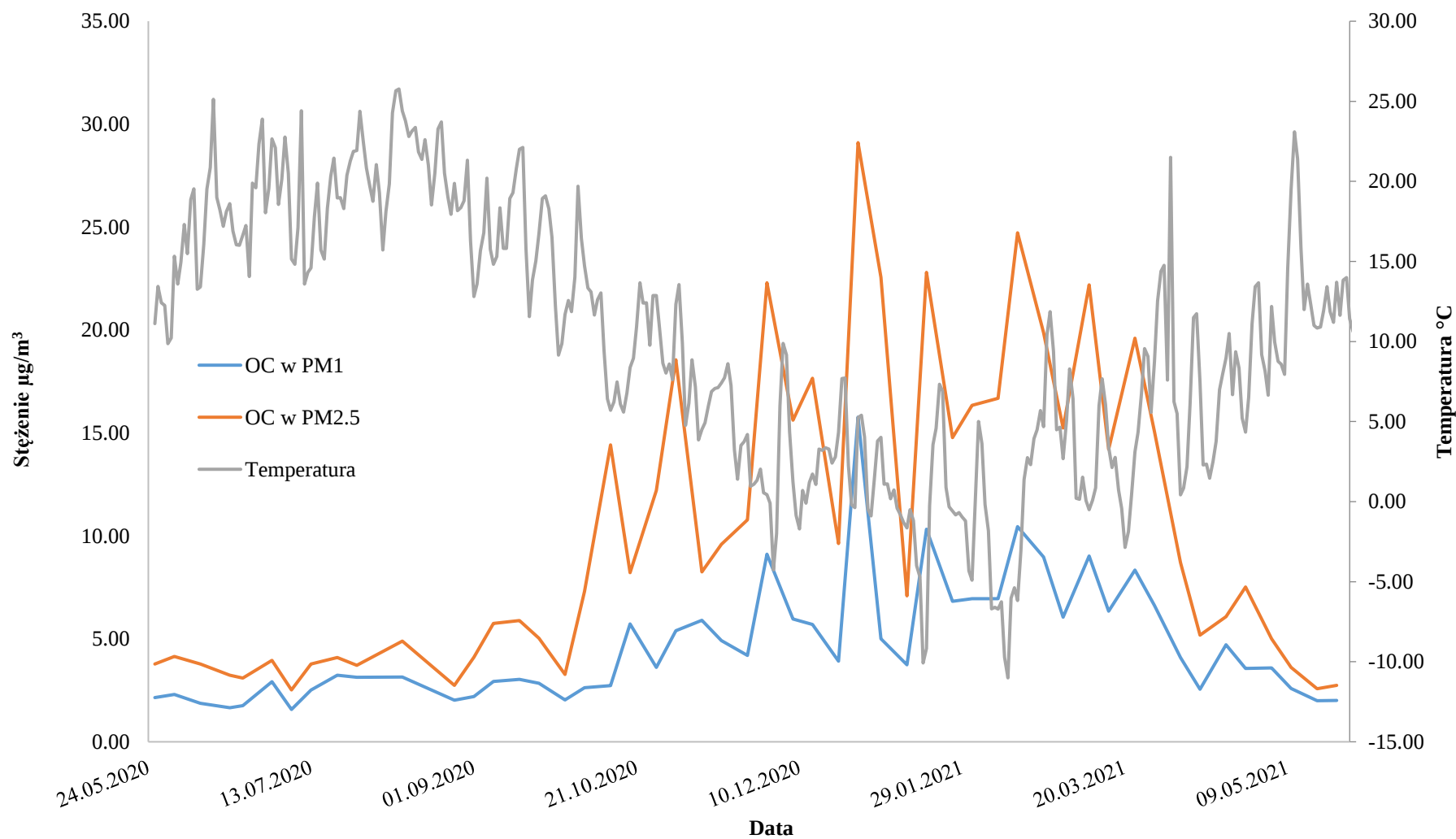
19/2021	16,31	2,59	3,62
20/2021	11,54	1,99	2,57
21/2021	12,44	2,01	2,74
Średnia dla kampanii pomiarowej		4,66	10,3

Stężenie węgla organicznego związanego z frakcją pyłu PM_1 w czasie całej kampanii pomiarowej wahało się od 1,57 do 15,8 $\mu g/m^3$, a jego średnie stężenie wyniosło 4,66 $\mu g/m^3$. W sezonie grzewczym (**tabela 16**) stężenie OC powiązanego z PM_1 wahało się w zakresie od 2,72 do 15,8 $\mu g/m^3$ ze średnim stężeniem wynoszącym 6,75 $\mu g/m^3$. Natomiast w sezonie niegrzewczym stężenie OC związanego z frakcją PM_1 zawierało się w przedziale od 1,57 do 6,63 $\mu g/m^3$ z wartością średnią wynoszącą 2,80 $\mu g/m^3$.

W przypadku frakcji $PM_{2.5}$ średnie stężenie węgla organicznego w czasie kampanii oznaczono na poziomie 10,3 $\mu g/m^3$, a jego stężenie w tym czasie zmieniał się w zakresie od 2,52 do 29,1 $\mu g/m^3$. W okresie zimowym zawartość węgla organicznego związanego z pyłem $PM_{2.5}$ mieściła się w zakresie od 7,09 do 29,1 $\mu g/m^3$, natomiast wartość średnia stężenia wynosiła 16,4 $\mu g/m^3$. W przypadku sezonu letniego stężenie OC związanego z frakcją pyłu $PM_{2.5}$ zmieniał się od 2,52 do 15,2 $\mu g/m^3$ ze średnim stężeniem oznaczonym na poziomie 4,87 $\mu g/m^3$.

Wartości minimalne, maksymalne oraz średnie stężeń węgla organicznego w podziale na frakcje pyłowe dla sezonu grzewczego i niegrzewczego zostały przedstawione w **tabeli 16**.

Na **rysunku 14** przedstawiono graficznie zmienność stężeń OC w zależności od frakcji pyłowej oraz temperatury w czasie trwania kampanii pomiarowej.



Rysunek 14. Zmienność stężeń węgla organicznego w pyłe PM_1 i $\text{PM}_{2.5}$ oraz temperatury w czasie trwania kampanii pomiarowej.

Tabela 16. Wartości minimalne, maksymalne oraz średnie stężeń węgla organicznego w podziale na frakcje pyłowe w sezonie grzewczym i niegrzewczym.

Sezon		OC w PM ₁ [µg/m ³]	OC w PM _{2.5} [µg/m ³]
Grzewczy	min	2,72	7,09
	max	15,8	29,1
	średnia	6,75	16,4
Niegrzewczy	min	1,57	2,52
	max	6,63	15,1
	średnia	2,80	4,87

Podobnie, jak w przypadku pyłu, wyższe stężenie węgla organicznego oznaczono w okresie zimowym oraz we frakcji pyłowej PM_{2.5} w porównaniu do frakcji PM₁ (**tabela 15-16, rysunek 14**). W okresie letnim zawartość OC związana z frakcją pyłu PM_{2.5} jest dwa razy większa od stężenia OC powiązanego z PM₁, natomiast w okresie ogrzewczym dwa i pół razy większa.

Różnice pomiędzy sezonem grzewczym a niegrzewczym, tak jak w przypadku pyłu, powiązane są prawdopodobnie z większą intensywnością spalania paliw w celach grzewczych i co z tym związane wzrostem emisji zanieczyszczeń.

8.2. Stężenia markerów spalania biomasy związane z frakcjami pyłowymi PM₁ i PM_{2.5}

Wyniki oznaczonych stężeń markerów spalania biomasy zostały przedstawione w **tabeli 17**. Podobnie jak we wcześniejszych przypadkach kolorem pomarańczowym oznaczono sezon grzewczy, natomiast zielonym sezon niegrzewczy. Dodatkowo czcionką niebieską zostały oznaczone dane obejmujące okres najwyższego stężenia mareków spalania biomasy, tj.: próbki od 36 tygodnia 2020 roku do 7 tygodnia 2021 roku (36/2020 – 7/2021).

Tabela 17. Wartości poszczególnych stężeń markerów spalania biomasy we frakcjach pyłu, ng/m³.

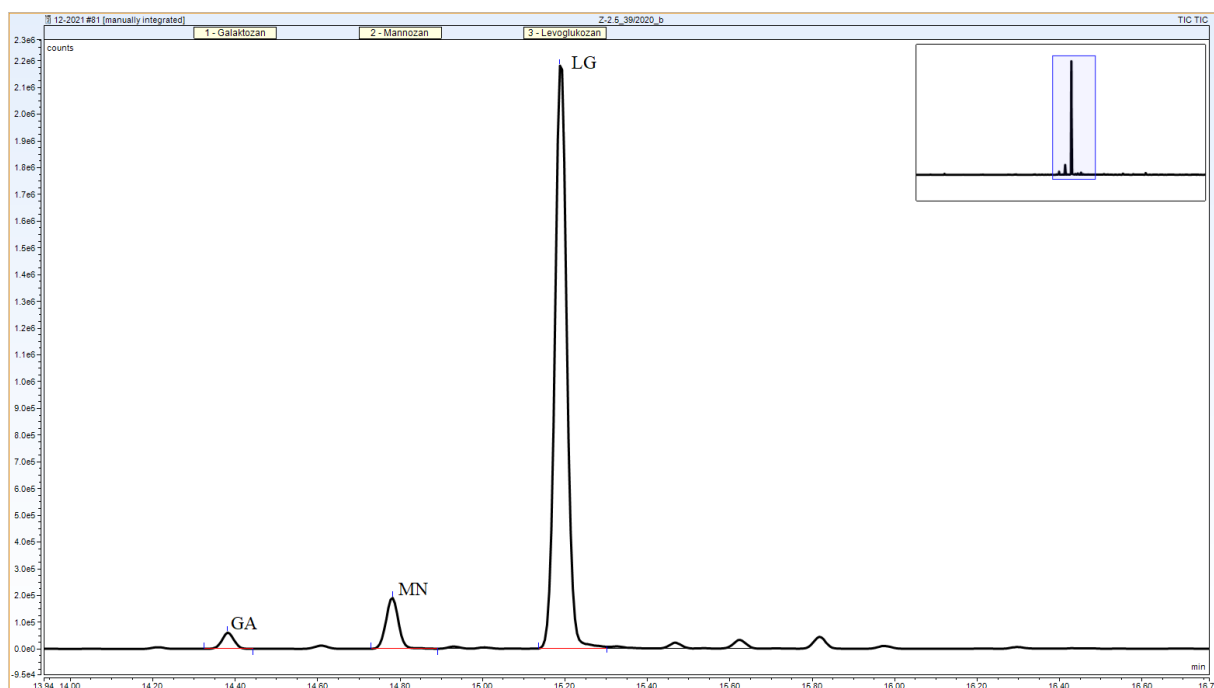
Tydzień roku	PM ₁				PM _{2.5}			
	LG [ng/m ³]	MN [ng/m ³]	GA [ng/m ³]	suma [ng/m ³]	LG [ng/m ³]	MN [ng/m ³]	GA [ng/m ³]	suma [ng/m ³]
22/2020	51,1	<LOD	<LOD	51,1	118	11,0	<LOD	129
22/2021	36,5	<LOD	<LOD	36,5	138	19,2	<LOD	158
24/2020	15,7	<LOD	<LOD	15,7	26,4	<LOD	<LOD	26,4
25/2020	2,58	<LOD	<LOD	2,58	20,0	<LOD	<LOD	20,0
26/2020	5,23	<LOD	<LOD	5,23	25,2	<LOD	<LOD	25,2
27/2020	10,6	<LOD	<LOD	10,6	38,0	<LOD	<LOD	38,0
28/2020	8,00	<LOD	<LOD	8,00	14,2	<LOD	<LOD	14,2
29/2020	6,62	<LOD	<LOD	6,62	59,9	<LOD	<LOD	59,9
30/2020	8,37	<LOD	<LOD	8,37	31,2	<LOD	<LOD	31,2
31/2020	1,50	<LOD	<LOD	1,50	2,97	<LOD	<LOD	2,97
33/2020	4,06	<LOD	<LOD	4,06	118	5,38	<LOD	123
35/2020	0,54	<LOD	<LOD	0,54	0,96	<LOD	<LOD	0,96
36/2020	3,24	<LOD	<LOD	3,24	151	25,0	<LOD	176

37/2020	13,6	<LOD	<LOD	13,6	246	44,1	<LOD	290
38/2020	7,22	<LOD	<LOD	7,22	131	9,70	<LOD	141
39/2020	47,2	<LOD	<LOD	47,2	139	10,9	<LOD	150
40/2020	36,3	<LOD	<LOD	36,3	119	7,48	<LOD	126
41/2020	67,7	<LOD	<LOD	67,7	391	132	17,6	541
42/2020	31,8	<LOD	<LOD	31,8	356	112	13,0	482
43/2020	67,1	<LOD	<LOD	67,1	334	83,9	8,65	427
44/2020	44,7	<LOD	<LOD	44,7	361	98,2	11,7	471
45/2020	23,1	<LOD	<LOD	23,1	615	148,4	28,4	792
46/2020	8,44	<LOD	<LOD	8,44	84,5	11,9	<LOD	96,4
47/2020	19,9	<LOD	<LOD	19,9	256	47,7	2,12	306
48/2020	65,8	<LOD	<LOD	65,8	190	<LOD	<LOD	190
49/2020	116	7,02	<LOD	123	411	111	<LOD	521
50/2020	119	15,3	<LOD	134	166	8,88	<LOD	175
51/2020	82,3	2,07	<LOD	84,3	134	5,21	<LOD	139
52/2020	43,8	<LOD	<LOD	43,8	73,5	<LOD	<LOD	73,5
53/2020	146	13,9	<LOD	160	306	51,3	<LOD	358
1/2021	56,3	5,33	<LOD	61,7	162	20,1	<LOD	182
2/2021	22,3	<LOD	<LOD	22,3	27,9	<LOD	<LOD	27,9
3/2021	109	5,57	<LOD	115	173	14,2	<LOD	187
4/2021	30,7	<LOD	<LOD	30,7	125	<LOD	<LOD	125
5/2021	40,3	<LOD	<LOD	40,3	113	<LOD	<LOD	113
6/2021	36,6	<LOD	<LOD	36,6	104	<LOD	<LOD	104
7/2021	90,4	<LOD	<LOD	90,4	190	11,0	<LOD	201
8/2021	29,1	<LOD	<LOD	29,1	36,3	<LOD	<LOD	36,3
9/2021	19,7	<LOD	<LOD	19,7	59,2	<LOD	<LOD	59,2
10/2021	20,7	<LOD	<LOD	20,7	56,5	<LOD	<LOD	56,5
11/2021	15,5	<LOD	<LOD	15,5	68,9	<LOD	<LOD	68,9
12/2021	12,9	<LOD	<LOD	12,9	49,8	<LOD	<LOD	49,8

13/2021	24,1	<LOD	<LOD	24,1	59,4	<LOD	<LOD	59,4
14/2021	24,4	<LOD	<LOD	24,4	116	<LOD	<LOD	116
15/2021	16,5	<LOD	<LOD	16,5	61,7	<LOD	<LOD	61,7
16/2021	11,1	<LOD	<LOD	11,1	112	<LOD	<LOD	112
17/2021	9,65	<LOD	<LOD	9,65	135	<LOD	<LOD	135
18/2021	21,8	<LOD	<LOD	21,8	78,8	<LOD	<LOD	78,8
19/2021	2,09	<LOD	<LOD	2,09	76,8	<LOD	<LOD	76,8
20/2021	2,47	<LOD	<LOD	2,47	40,0	<LOD	<LOD	40,0
21/2021	1,64	<LOD	<LOD	1,64	41,6	<LOD	<LOD	41,6

<LOD – stężenie poniżej granicy wykrywalności

Przykładowy chromatogram markerów spalania biomasy związanych z frakcją pyłu PM_{2.5} w próbce rzeczywistej przedstawiono na **rysunku 15**.



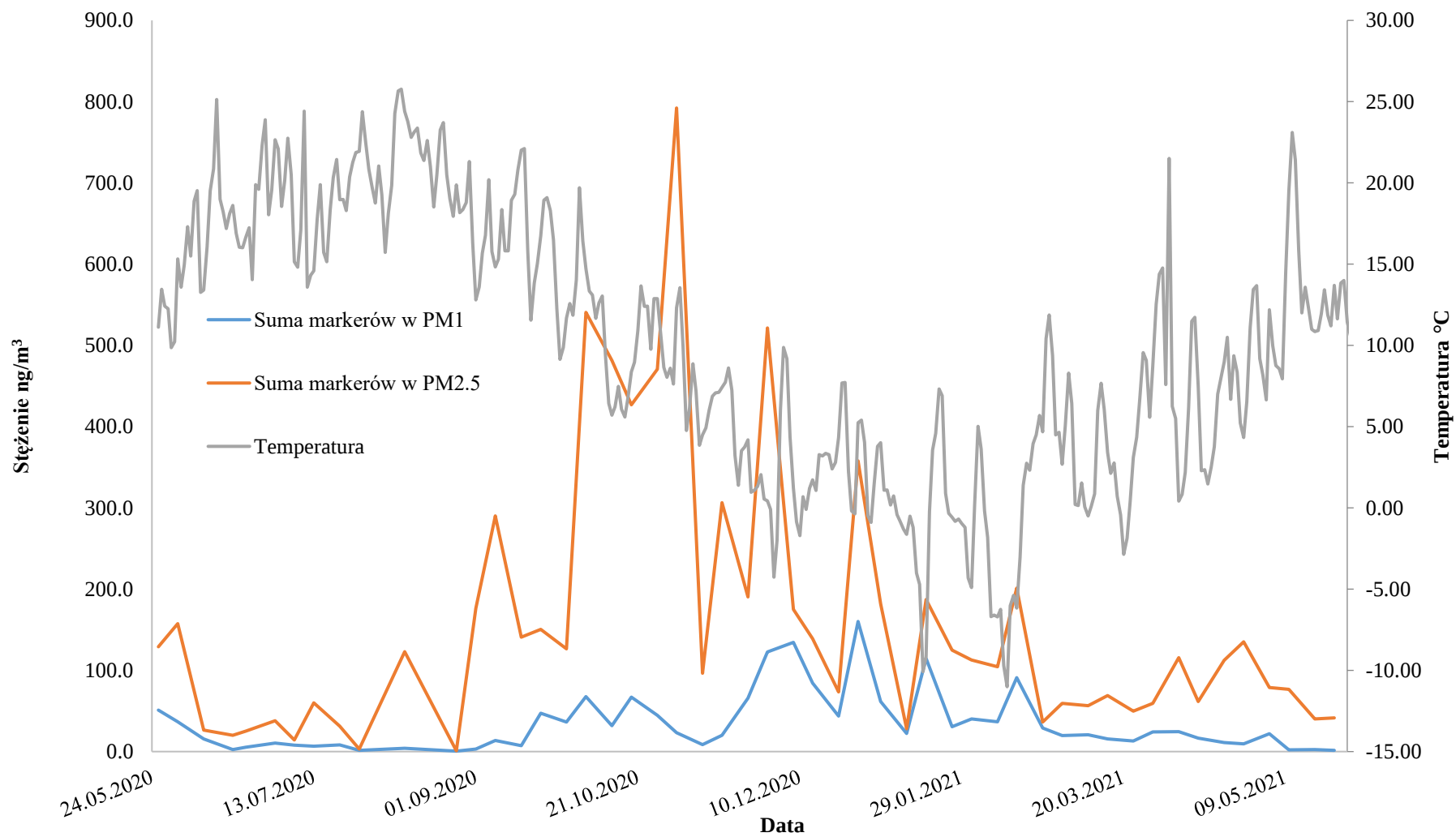
Rysunek 15. Chromatogram markerów spalania biomasy związanych z frakcją pyłu PM_{2.5} w próbce rzeczywistej.

Suma stężeń markerów spalania biomasy związanych z frakcją pyłu PM_{10} w czasie całej kampanii pomiarowej wykazywała dużą zmienność, mieściła się w zakresie od 0,54 do 160 ng/m^3 , a jej wartość średnia obliczona w oparciu o dane przedstawione w **tabeli 17** wyniosła 34,1 ng/m^3 . W przypadku sezonu grzewczego (**tabela 18**) suma stężeń markerów wahała się od 8,44 do 160 ng/m^3 , ze średnim stężeniem na poziomie 54,2 ng/m^3 . Natomiast w sezonie niegrzewczym zawierała się w przedziale od 0,54 do 67,7 ng/m^3 , z wartością średnią 16,3 ng/m^3 . W okresie najwyższego stężenia markerów spalania biomasy suma ich stężeń mieściła się w przedziale od 3,24 do 160 ng/m^3 , a średnie stężenie wynosiło 55,1 ng/m^3 .

W przypadku sumy markerów spalania biomasy związanych z frakcją pyłu $PM_{2.5}$ ich stężenia wahały się od 0,96 do 792 ng/m^3 ze średnią wartością rzędu 157 ng/m^3 (**tabela 17**). W okresie zimowym i letnim suma stężeń markerów powiązanych z pyłem $PM_{2.5}$ odpowiednio mieściła się w przedziale od 27,9 do 792 ng/m^3 z wartością średnią wynoszącą 218 ng/m^3 i w przedziale od 0,96 do 541 ng/m^3 ze średnią wartością 103 ng/m^3 (**tabela 18**). W okresie najwyższego stężenia markerów ich suma wahała się od 27,9 do 792 ng/m^3 , z wartością średnią wynoszącą 256 ng/m^3 .

Wartości minimalne, maksymalne oraz średnie, sumy stężenia markerów spalania biomasy, obliczone w oparciu o dane przedstawione w **tabeli 17**, związanych z pyłem PM_{10} i $PM_{2.5}$ dla sezonu grzewczego, niegrzewczego i okresu najwyższego stężenia markerów zostały przedstawione w **tabeli 18**.

Zmienność stężeń sumy markerów spalania biomasy oraz temperatury w czasie trwania kampanii pomiarowej przedstawiono w formie wykresu na **rysunku 16**.



Rysunek 16. Zmienność stężeń sumy markerów spalania biomasy w pyłe PM₁ i PM_{2.5} oraz temperatury w czasie trwania kampanii pomiarowej.

Tabela 18. Wartości minimalne, maksymalne oraz średnie sumy stężenia markerów spalania biomasy związanych z pyłem w sezonie grzewczym, niegrzewczym i okresie najwyższego stężenia markerów obliczona na podstawie wartości przedstawionych w tabeli 17.

Sezon		Suma markerów związanych z PM ₁ [ng/m ³]	Suma markerów związanych z PM _{2.5} [ng/m ³]
Grzewczy	min	8,44	27,9
	max	160	792
	średnia	54,2	218
Niegrzewczy	min	0,54	0,96
	max	67,7	541
	średnia	16,3	103
Tydzień od 36/2020 do 7/2021	min	3,24	27,9
	max	160	792
	średnia	55,1	256

Jak pokazano na **rysunku 16**, spadek temperatury w okresie jesiennym koreluje ze wzrostem sumy stężeń markerów spalania biomasy, co wskazuje na większy udział spalania biomasy. Przy czym możemy zaobserwować silniejszy wzrost sumy stężeń markerów związanych z frakcją PM_{2.5} podobnie, jak w przypadku stężeń pyłu i węgla organicznego. W okresie letnim zawartość markerów spalania biomasy związana z frakcją pyłu PM_{2.5} jest ponad sześć razy większa od stężenia markerów powiązanego z PM₁, natomiast w okresie zimowym cztery razy większe. Wzrost stężeń markerów spalania biomasy zanotowano już na samym początku sezonu grzewczego od września 2020 roku (**tabela 17-18, rysunek 16**).

W przypadku poszczególnych markerów: lewoglukozy, mannozy galaktozy zmiany w stężeniach charakteryzują się taką samą zależnością, jak ich suma (**tabela 17**).

Najwyższe stężenia w próbkach pyłu oznaczono dla lewoglukozy. Wartość stężeń LG związanego z frakcją pyłową PM₁ w czasie kampanii pomiarowej zawierała się w granicach od 0,54 do 146 ng/m³, a jego wartość średnia wynosiła odpowiednio 33,2 ng/m³. W sezonie grzewczym (**tabela 19**) stężenie lewoglukozy wahało się od 8,44 do 146 ng/m³ ze średnią na poziomie 52,1 ng/m³. Natomiast w sezonie niegrzewczym wartość stężeń LG oscylowała w granicach od 0,54 do 67,7 ng/m³ z wartością średnią wynoszącą 16,3 ng/m³. W okresie najwyższego stężenia markerów spalania biomasy stężenie lewoglukozy mieściło się w przedziale od 3,24 do 146 ng/m³, a jego średnie stężenie wynosiło 53,1 ng/m³.

W przypadku lewoglukozy związanego z frakcją pyłu PM_{2.5} w całej kampanii pomiarowej jego stężenie zawierało się w granicach od 0,96 do 615 ng/m³, a jego wartość średnia wynosiła 136 ng/m³. W sezonie grzeijnym stężenie lewoglukozy wahało się od 27,9 do 615 ng/m³ z wartością średnią wynoszącą 186 ng/m³. Natomiast w sezonie niegrzewczym zawierało się w zakresie od 0,96 do 391 ng/m³ ze średnią wartością wynoszącą 92,3 ng/m³. W okresie od 36/2020 do 7/2021 stężenie lewoglukozy wahało się od 27,9 do 615 ng/m³, z wartością średnią wynoszącą 214 ng/m³.

Wyższą zawartość lewoglukozy oznaczono we frakcji pyłu PM_{2.5}. W okresie letnim, zawartość lewoglukozy związana z frakcją pyłu PM_{2.5} jest ponad pięć i pół razy większa od stężenia markerów powiązanego z PM₁, natomiast w okresie zimowym ponad trzy i pół razy większa.

Z kolei stężenie mannozy związanego z frakcją PM₁ oscylowało w przedziale od poniżej granicy oznaczalności do 15,3 ng/m³. W okresie letnim stężenie MN było poniżej granicy oznaczalności.

Stężenie mannozanu połączone z frakcją pyłu $PM_{2.5}$ w czasie kampanii pomiarowej zmieniało się w zakresie od poniżej LOD do 148 ng/m^3 . W okresie zimowym i najwyższego stężenia markerów stężenie tego związku mieściło się w przedziale od $<LOD$ do 148 ng/m^3 . Natomiast w okresie letnim stężenie MN oscylowało od poniżej LOD do 132 ng/m^3 .

Tak jak w przypadku lewoglukozy, dla stężeń w zakresie oznaczalności metody we frakcji pyłu $PM_{2.5}$ oznaczono wyższą zawartością mannozanu. W okresie grzewczym zawartość mannozanu związana z frakcją pyłu $PM_{2.5}$ jest prawie 8 razy większa od stężenia markerów powiązanego z PM_1 .

Przeprowadzone badania wykazały, iż ze wszystkich badanych markerów galaktozan występuje na najniższym poziomie stężeń w obydwu frakcjach pyłowych. We frakcji pyłowej PM_1 w czasie całej kampanii pomiarowej stężenie galaktozanu było poniżej granicy oznaczalności.

Podobnie jak we frakcji pyłowej PM_1 , w przypadku części próbek pyłu $PM_{2.5}$ oznaczone stężenie GA było, w większości przypadków, poniżej granicy oznaczalności. Tylko w 6 próbkach (obejmujących okres najwyższego stężenia markerów spalania biomasy) znajdowało się na poziomie pozwalającym na jego ilościowe oznaczenie i zawierało się w przedziale od $2,12$ do $28,4\text{ ng/m}^3$ z wartością średnią $13,6\text{ ng/m}^3$. Stężenie galaktozanu w sezonie grzewczym obejmowało 5 próbek (o stężeniu powyżej LOD) i przyjmowało wartości od $2,12$ do $28,4\text{ ng/m}^3$, z wartością średnią wynoszącą $12,8\text{ ng/m}^3$. W sezonie niegrzewczym stężenie GA oznaczono w jednej próbce i wynosiło $17,6\text{ ng/m}^3$. Początek sezonu grzewczego ustalono na 42 tydzień 2020 r., a dana próbka pochodzi z tygodnia 41/2020. Jest to okres jesienny, w którym nastąpił znaczący wzrost stężeń markerów spalania biomasy. W reszcie sezonu letniego stężenia galaktozanu nie oznaczono.

Uzyskane wyniki stężeń otrzymanych w zakresie oznaczalności metody dla sezonu grzewczego, niegrzewczego i okresu najwyższego stężenia markerów dla poszczególnych monosacharydów zostały przedstawione w **tabeli 19**.

Tabela 19. Wartości minimalne, maksymalne oraz średnie stężeń lewoglukozy, mannozy i galaktozy związanych z pyłem PM₁ i PM_{2.5} w sezonie grzewczym, niegrzewczym i okresie najwyższego stężenia markerów obliczone na podstawie wartości przedstawionych w **tabeli 17**.

Sezon		PM ₁			PM _{2.5}		
		LG [ng/m ³]	MN [ng/m ³]	GA [ng/m ³]	LG [ng/m ³]	MN [ng/m ³]	GA [ng/m ³]
Grzewczy	min	8,44	2,07	<LOD	27,9	5,21	2,12
	max	146	15,3	<LOD	615	148	28,4
	średnia	52,1	8,20	<LOD	186	55,7	12,8
Niegrzewczy	min	0,54	<LOD	<LOD	0,96	5,38	17,6*
	max	67,7	<LOD	<LOD	391	132	
	średnia	16,3	<LOD	<LOD	92,3	29,4	
Tydzień od 36/2020 do 7/2021	min	3,24	2,07	<LOD	27,9	5,21	2,12
	max	146	15,3	<LOD	615	148	28,4
	średnia	53,1	8,20	<LOD	214	50,2	13,6

17,6* - stężenie oznaczone w jednej próbce w sezonie niegrzewczym

Podobnie jak w przypadku pyłu, węgla organicznego i sumy markerów spalania biomasy, wyższe stężenia lewoglukozy, mannozy i galaktozy związanych z pyłem oznaczono we frakcji PM_{2.5}. Wzrost stężeń LG, MN i GA zanotowano na jesieni, od września 2020 roku (**tabela 17, 19**) wraz z pierwszymi niższymi temperaturami.

9. Dyskusja

9.1. Zanieczyszczenia powietrza

Stężenie pyłu i aerozoli w atmosferze znacznie wzrosło od czasów przedprzemysłowych do chwili obecnej z powodu rosnącej działalności antropogenicznej, takiej jak wykorzystywanie przez człowieka węgla, ropy naftowej i innych paliw kopalnych w celach grzewczych i przemysłowych, spalania pozostałości rolniczych i biologicznych oraz emisji spalin samochodowych. Choć aerozole występują w wyższych stężeniach w pobliżu źródeł emisji ich czas życia atmosferycznego wynosi około kilku tygodni. Dlatego też mogą być transportowane na duże odległości, przyczyniając się nie tylko do lokalnego, ale i globalnego spadku jakości powietrza. Pomimo powolnej poprawy, zanieczyszczenie powietrza nadal przekracza limity i wytyczne Unii Europejskiej i Światowej Organizacji Zdrowia. W szczególności mieszkańcy miast są narażeni na stężenia drobnego pyłu ($PM_{2.5}$) przekraczające poziom określony w wytycznych WHO z 2021 r., tj. $5 \mu g/m^3$.

Oznaczone stężenia pyłu PM_1 oraz $PM_{2.5}$ w czasie całej kampanii pomiarowej przedstawione w **tabeli 13** i **14** odpowiadają danym literaturowym. Niższe wyniki stężeń pyłu $PM_{2.5}$ oznaczono w Wielkiej Brytanii w Londynie w Westminster, gdzie w 2020 i 2021 wynosiły $11 \mu g/m^3$. W 2021 roku średnie miesięczne stężenia pyłu $PM_{2.5}$ od stycznia do maja wahały się od 9 do $14 \mu g/m^3$ [144]. W Berlinie, w Niemczech, zaobserwowano spadek stężeń pyłu $PM_{2.5}$. W roku 2020 średnie stężenie wynosiło 11,8, a w roku 2021 $9,7 \mu g/m^3$ [145]. Natomiast w obszarze metropolitalnym Mediolanu, miasta liczącego 1,4 mln mieszkańców, stężenie $PM_{2.5}$ było alarmująco wysokie. W 2020 stężenie $PM_{2.5}$ wynosiło $46,07 \mu g/m^3$, z kolei stężenie OC w $PM_{2.5}$ wynosiło $10,38 \mu g/m^3$ [146] i było na tym samym poziomie co w Zabrzu. Oznaczone stężenia węgla organicznego związanego z pyłem PM_1 oraz $PM_{2.5}$ w czasie całej kampanii pomiarowej są przedstawione w **tabeli 15** i **16**. Również stężenia węgla organicznego w $PM_{2.5}$ w Neapolu i Lecce we Włoszech wynoszące odpowiednio 11,8 i $9,0 \mu g/m^3$ [147] potwierdzają wysokie stężenia OC w rejonach miejskich i podmiejskich.

Podwyższone stężenia pyłu i węgla organicznego na terenie Zabrze związane są z charakterystyką miejsca pomiarowego. Ponadto Zabrze leży w sąsiedztwie pięciu największych śląskich miast i jest jednym z ważniejszych ośrodków Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego, stąd wyższe stężenie zanieczyszczeń pochodzące ze zwiększonego transportu.

Spalanie drewna w piecach i kominkach używanych do ogrzewania mieszkań i gotowania jest największym źródłem emisji ze spalania biomasy w Europie. Podwyższone stężenia markerów spalania biomasy w zimnych porach roku związane są ze zwiększonym spalaniem drewna w celach grzewczych.

Porównując wyniki oznaczonych stężeń markerów spalania biomasy przedstawionych w **tabeli 17, 18 i 19** z wynikami badań z mieszkalnej strefy podmiejskiej o zabudowie jednorodzinnej w Helsinkach, w Finlandii w 2019, gdzie stężenie markerów w zimie w pyłe PM_1 wynosiło 140 ng/m^3 [148], stężenie w Zabrzu jest dwa i pół razy niższe. Również w Lycksele, w Szwecji w zimie 2002 roku samo stężenie lewoglukozy było dużo wyższe i wynosiło $896,6 \text{ ng/m}^3$ w pyłe $PM_{2.5}$ [25]. Wysokie stężenie lewoglukozy w Finlandii i Szwecji powiązane jest z faktem, że większość gospodarstw domowych jest tam ogrzewana za pomocą biomasy wykorzystując stare kotły bez podajników i zasobników ciepła optymalizujących proces spalania.

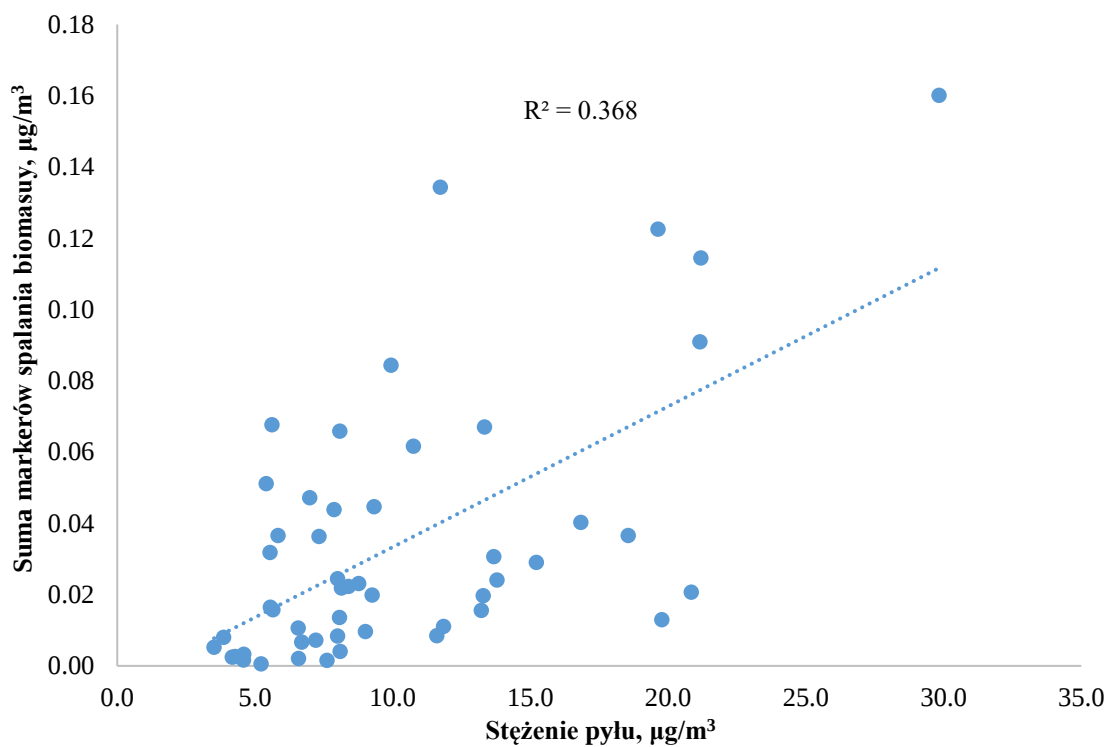
Stężenia markerów spalania biomasy są również uwarunkowane kalorycznością oraz dostępnością i cenami paliw. W przypadku Zabrze na początku sezonu grzewczego, od września 2020 roku, obserwujemy większy udział spalania paliw z biomasy i przejście na bardziej kaloryczny węgiel wraz z dalszą częścią sezonu grzewczego i zmniejszającymi się temperaturami.

9.2. Zależności pomiędzy zanieczyszczeniami powietrza

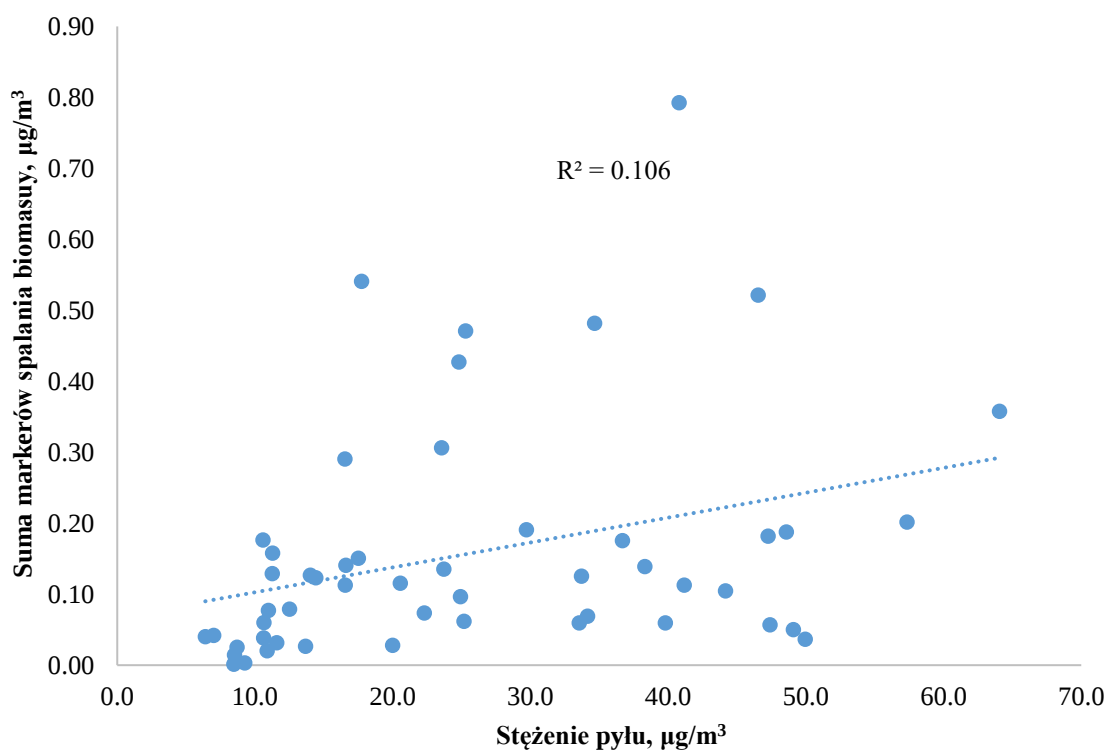
Stosunek sumy stężeń markerów spalania biomasy do stężenia pyłu PM_{10} i $PM_{2.5}$, jak również do stężeń węgla organicznego związanego z pyłem, wykorzystywany jest do oszacowania wkładu spalania biomasy do masy pyłu i węgla organicznego w aerozolu atmosferycznym.

Współczynnik dopasowania liniowego pomiędzy sumą stężeń markerów spalania biomasy, a stężeniem pyłu PM_{10} w czasie całej kampanii pomiarowej wynosi 0,37. Natomiast w przypadku pyłu $PM_{2.5}$, korelacji między sumą stężeń markerów spalania biomasy a stężeniem pyłu $PM_{2.5}$ nie stwierdzono, współczynnik dopasowania R^2 wynosił tylko 0,11 (**rys. 17-18**).

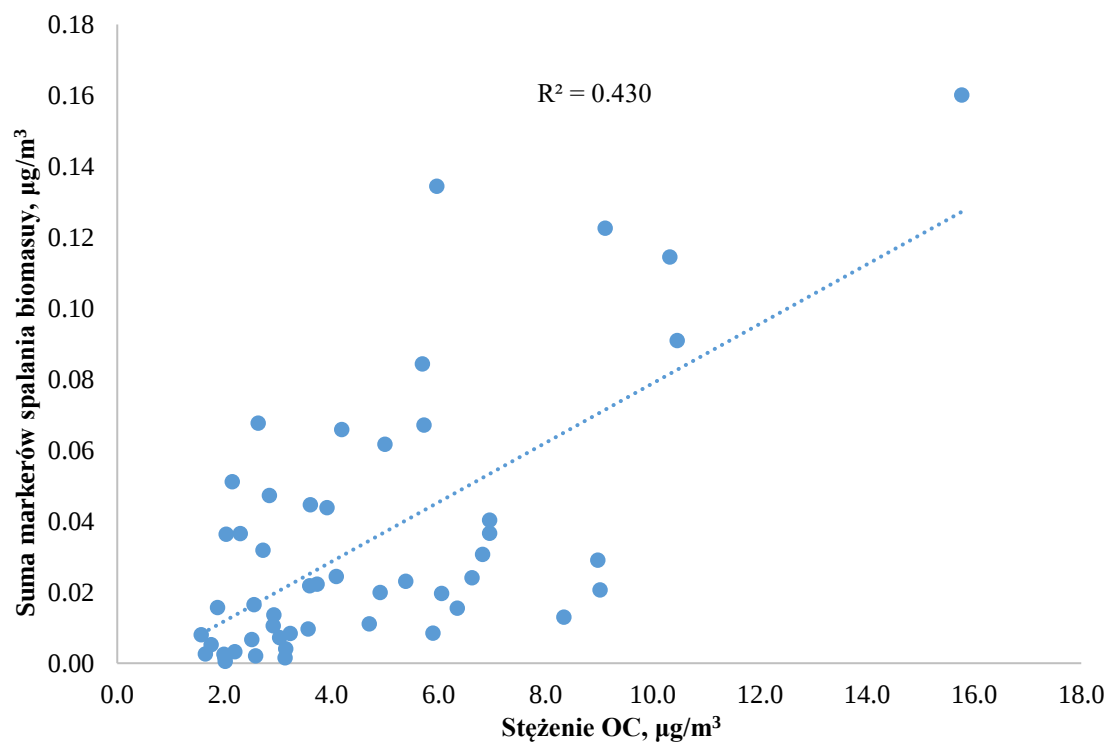
Współczynnik zależności liniowej pomiędzy sumą stężeń markerów spalania biomasy oraz stężeniem OC powiązanego z pyłem PM_{10} w czasie całej kampanii pomiarowej wynosi odpowiednio 0,43. W przypadku pyłu $PM_{2.5}$ korelacji między sumą stężeń markerów spalania biomasy, a stężeniem OC związanego z pyłem również nie stwierdzono, współczynnik R^2 wynosił 0,13 (**rys. 19-20**). Lepsze dopasowanie liniowe pomiędzy stężeniem sumy markerów spalania biomasy, a stężeniem obu frakcji pyłu oraz węgla organicznego związanego z każdą frakcją pyłową uzyskano w przypadku pyłu PM_{10} . Jednakże z uwagi na to, iż współczynnik dopasowania R^2 jest niższy niż 0,5 korelacji liniowej nie stwierdzono.



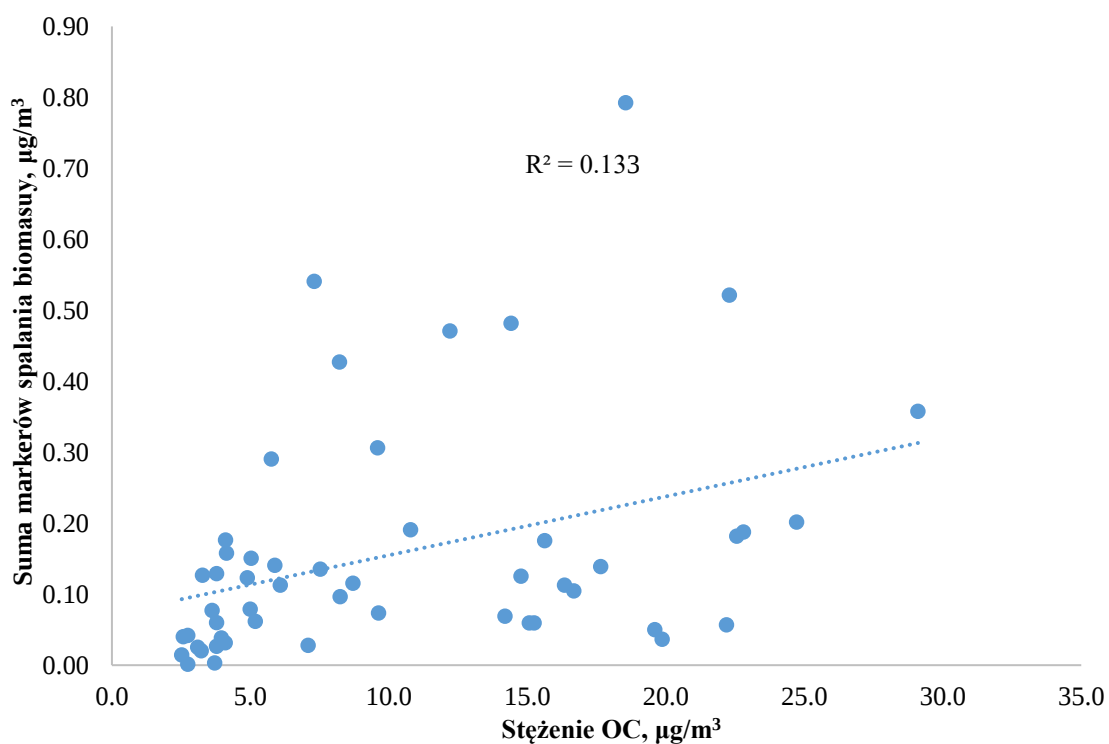
Rysunek 17. Stężenie sumy markerów spalania biomasy vs stężenia pyłu PM₁.



Rysunek 18. Stężenie sumy markerów spalania biomasy vs stężenia pyłu PM_{2.5}.



Rysunek 19. Stężenie sumy markerów spalania biomasy vs stężenia węgla organicznego związanego z pyłem PM₁.



Rysunek 20. Stężenie sumy markerów spalania biomasy vs stężenia węgla organicznego związanego z pyłem PM_{2.5}.

Współczynniki korelacji liniowej pomiędzy sumą stężeń markerów spalania biomasy, a stężeniem pyłu PM₁ oraz OC w sezonie grzewczym, niegrzewczym oraz w okresie od tygodnia 36/2020 do 7/2021 przedstawiono w **tabeli 20**.

Tabela 20. Wartości współczynników korelacji R² sumy markerów spalania biomasy do stężeń pyłu oraz stężeń węgla organicznego w podziale na frakcje.

Współczynnik korelacji R²	Suma markerów vs PM₁	Suma markerów vs PM_{2,5}	Suma markerów vs OC w PM₁	Suma markerów vs OC w PM_{2,5}
Średnia	0,368	0,106	0,430	0,133
Sezon grzewczy	0,224	5×10^{-5}	0,302	0,011
Sezon niegrzewczy	0,008	0,075	0,008	0,088
Tydzień 36/2020 – 7/2021	0,474	0,023	0,532	0,045

W przypadku pyłu PM₁ w podziale na sezony najwyższe dopasowanie pomiędzy sumą markerów spalania biomasy a stężeniem pyłu stwierdzono w okresie najwyższego stężenia markerów tj. tydzień od 36/2020 do 7/2021 i wynosił 0,474. W sezonie grzewczym zależność liniowa była niska, współczynnik R² był równy 0,224. W sezonie niegrzewczym korelacji nie stwierdzono. Dopasowanie pomiędzy sumą stężeń markerów spalania biomasy a stężeniem pyłu w sezonie grzewczym, niegrzewczym oraz w okresie najwyższego stężenia markerów (tygodnie 36/2020 – 7/2021) w przypadku frakcji pyłu PM_{2,5} nie występuje. Współczynniki R² w przypadku sumy stężeń markerów spalania biomasy, a stężeniem pyłu, wynosiły odpowiednio 5×10^{-5} , 0,075 i 0,023 w sezonie zimowym, letnim oraz w okresie tygodni od 36/2020 do 7/2021.

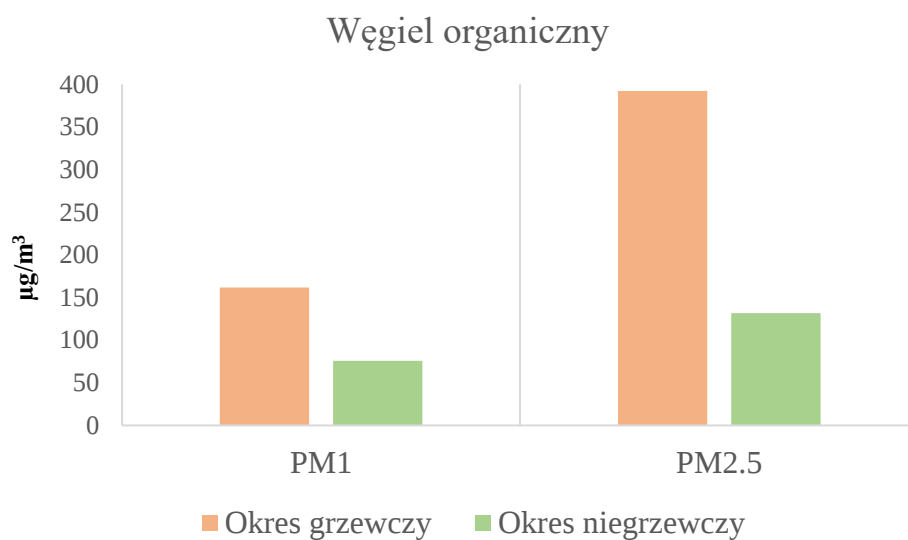
W przypadku zależności pomiędzy sumą markerów spalania biomasy a stężeniem węgla organicznego związanego z pyłem PM₁ w podziale na sezony, najwyższe dopasowanie stwierdzono w okresie najwyższego stężenia markerów tj. tydzień od 36/2020 do 7/2021 i wynosiło 0,532. W sezonie grzewczym korelacja liniowa była

niska, a współczynnik R^2 był równy odpowiednio 0,302. W sezonie niegrzewczym zależności nie stwierdzono. Natomiast w przypadku korelacji stężeń OC związanych z pyłem $PM_{2.5}$, a sumą markerów spalania biomasy, współczynnik R^2 był równy 0,011 w sezonie grzewczym, 0,088 w sezonie niegrzewczym oraz 0,045 w okresie tygodni najwyższego stężenia markerów, co wskazuje na brak dopasowania liniowego.

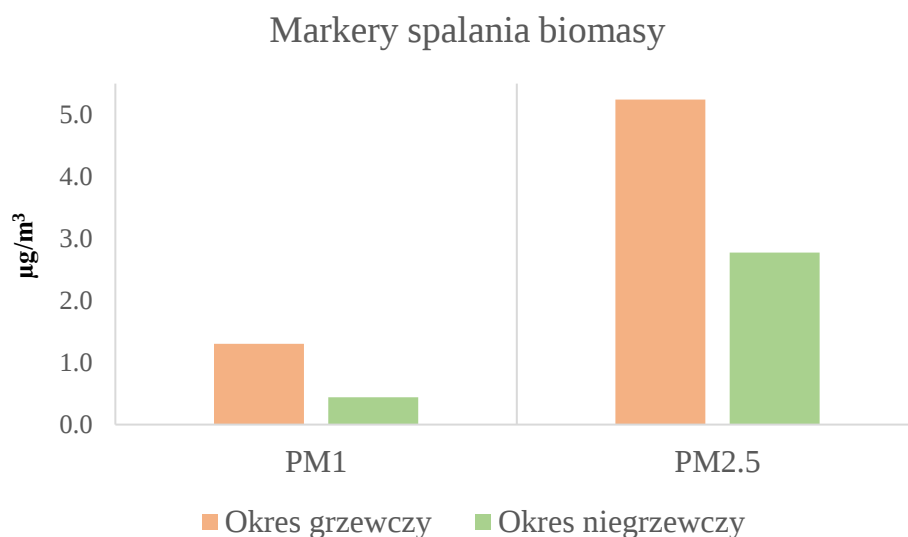
W prowadzonych badaniach dotyczących stężenia markerów spalania biomasy w powietrzu również podejmowane były próby określenia korelacji pomiędzy stężeniem lewoglukozanu, a stężeniem węgla organicznego. Z danych literaturowych wynika, iż korelacja ta osiągała wartości ok. 0,8, przy czym należy zauważyć, że dotyczyła ona badań jakości powietrza w trakcie pożarów lasów [149] lub spalania pozostałości [119]. Z kolei dopasowanie liniowe pomiędzy lewoglukozaanem, a stężeniem frakcji pyłu $PM_{2.5}$ w Montanie, w USA, gdzie w roku 2003 w wyniku 2326 pożarów spalaniu uległo 736,800 akrów, wynosiło nawet 0,935 [55].

W porównaniu do przedstawionych wyników badań powyższy brak korelacji liniowej pomiędzy sumą stężeń markerów spalania biomasy a stężeniem pyłu i węgla organicznego związanego z pyłem w przypadku obydwu frakcji pyłowych PM_1 i $PM_{2.5}$, wskazuje najprawdopodobniej na zróżnicowane właściwości spalanych paliw stosowanych w paleniskach w badanym punkcie pomiarowym. Ponadto udział innych związków, które mogą być wydzielane podczas spalania paliw jest na tyle duży, że zależności pomiędzy markerami a stężeniem pyłu i OC nie zaobserwowano.

Jednakże, jak można zaobserwować na **rysunku 21** i **22**, 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. Niemniej jednak nie jest to zależność, którą można opisać jakąś funkcją matematyczną, a jedynie wykazanie trendu.



Rysunek 21. Suma stężeń węgla organicznego w okresie grzewczym i niegrzewczym w podziale na frakcje pyłowe.



Rysunek 22. Suma stężeń markerów spalania biomasy w okresie grzewczym i niegrzewczym w podziale na frakcje pyłowe.

9.3. Udział spalania biomasy w oznaczonym węglu organicznym

Węgiel organiczny może być uwalniany do atmosfery w wyniku procesów antropogenicznych oraz biogennych. W przypadku procesów antropogenicznych jest to m.in.: spalanie paliw kopalnych, ogrzewanie i gotowanie w gospodarstwach domowych, procesy przemysłowe, spalanie biomasy. Procesy biogenne odnoszą się do: bezpośredniej emisji z roślinności, unoszenia cząstek biologicznych przez wiatr, pożarów, emisji ze środowiska morskiego. OC może być uwalniany jako pierwotny węgiel organiczny (POC) lub wytwarzany w atmosferze w wyniku reakcji fotochemicznych jako wtórne OC (SOC).

Markery spalania biomasy stanowią część ogólnej ilości węgla organicznego. Na podstawie wyników oznaczonych stężeń węgla organicznego oraz markerów spalania biomasy (**tabela 15-18**) obliczono udział procentowy markerów spalania w oznaczonym węglu organicznym. W **tabeli 21** przedstawiono procentowy udział markerów spalania biomasy w węglu organicznym związanym z pyłem PM_{10} i $PM_{2.5}$.

Tabela 21. Udział procentowy markerów spalania biomasy w węglu organicznym.

Tydzień roku	Udział procentowy markerów w OC związanym z pyłem PM_{10} [%]	Udział procentowy markerów w OC związanym z pyłem $PM_{2.5}$ [%]
22/2020	2,38	3,41
22/2021	1,59	3,81
24/2020	0,84	0,70
25/2020	0,16	0,62
26/2020	0,30	0,81
27/2020	0,36	0,96
28/2020	0,51	0,56
29/2020	0,26	1,59
30/2020	0,26	0,76
31/2020	0,05	0,08
33/2020	0,13	2,52

35/2020	0,03	0,04
36/2020	0,15	4,29
37/2020	0,46	5,04
38/2020	0,24	2,39
39/2020	1,66	2,99
40/2020	1,79	3,86
41/2020	2,57	7,40
42/2020	1,17	3,34
43/2020	1,17	5,20
44/2020	1,24	3,85
45/2020	0,43	4,27
46/2020	0,14	1,17
47/2020	0,41	3,19
48/2020	1,57	1,77
49/2020	1,35	2,34
50/2020	2,25	1,12
51/2020	1,48	0,79
52/2020	1,12	0,76
53/2020	1,02	1,23
1/2021	1,23	0,81
2/2021	0,60	0,39
3/2021	1,11	0,82
4/2021	0,45	0,85
5/2021	0,58	0,69
6/2021	0,53	0,63
7/2021	0,86	0,81
8/2021	0,32	0,18
9/2021	0,32	0,39
10/2021	0,23	0,25

11/2021	0,24	0,49
12/2021	0,16	0,25
13/2021	0,36	0,39
14/2021	0,60	1,33
15/2021	0,65	1,19
16/2021	0,24	1,85
17/2021	0,27	1,80
18/2021	0,61	1,58
19/2021	0,08	2,12
20/2021	0,12	1,55
21/2021	0,08	1,52
Średnia dla kampanii pomiarowej	0,72	1,78

W **tabeli 22** przedstawiono procentowy udział markerów spalania biomasy w węglu organicznym w sezonie grzewczym, niegrzewczym i w okresie najwyższego stężenia markerów spalania biomasy w oparciu o wartości średnie stężeń OC i sumy markerów spalania biomasy przedstawione w **tabeli 16 i 18**.

Tabela 22. Średni udział procentowy markerów spalania w węglu organicznym w sezonie grzewczym, niegrzewczym i w tygodniu najwyższego stężenia.

Sezon	Udział procentowy markerów w węglu organicznym [%]	
	<i>PM₁</i>	<i>PM_{2,5}</i>
Grzewczy	0,80	1,34
Niegrzewczy	0,58	2,11
Tydzień od 36/2020 do 7/2021	0,99	1,92

W przypadku pyłu PM_1 w całej kampanii pomiarowej średni udział markerów w OC wynosił 0,72%. Natomiast w sezonie grzewczym, niegrzewczym i w okresie od 36/2020 do 7/2021 tygodnia stanowił odpowiednio 0,80; 0,58 oraz 0,99%.

Średni udział procentowy markerów spalania w węglu organicznym związanych z pyłem $PM_{2.5}$ dla całego okresu pomiarowego równy był 1,78%. W sezonie zimowym stanowił 1,34%, w sezonie letnim 2,11%, a w tygodniach od 36/2020 do 7/2021 1,92%.

Podobne wyniki otrzymał zespół prof. Szmigielskiego [150] w ramach przeprowadzonej 15 dniowej kampanii zimowej w 2019 r. w Podkowie Leśnej. Lewoglukozan stanowił od 0,5 do 4,0% masy węgla organicznego związanego z pyłem $PM_{2.5}$. W przypadku Zabrze w okresie zimowym suma stężeń markerów spalania biomasy stanowiła 0,14 – 2,25% oznaczonego węgla organicznego związanego z pyłem PM_1 oraz 0,18 – 5,20% węgla organicznego związanego z pyłem $PM_{2.5}$.

Analizując dane z **tabeli 21** można zauważyć wzrost procentowego udziału markerów spalania biomasy w węglu organicznym związanym z pyłem $PM_{2.5}$ na początku sezonu grzewczego - od września 2020 roku. W pierwszym i drugim tygodniu września 2020 roku udział procentowy markerów w OC wzrasta odpowiednio do poziomu 4,29 i 5,04%. W przypadku udziału procentowego markerów w OC związanym z pyłem PM_1 zaobserwowano wzrost od 39 tygodnia 2020 roku, tj. od ostatniego tygodnia września. Najwyższy udział procentowy markerów w węglu organicznym stwierdzono w 41 tygodniu 2020 roku, tj. w pierwszym tygodniu października, wynosiły one odpowiednio 2,57 i 7,40% w pyłe PM_1 i $PM_{2.5}$. Wzrost procentowego udziału markerów w węglu organicznym na początku jesieni prawdopodobnie wynika z rozpoczęcia sezonu grzewczego oraz większego wykorzystania biomasy w celach grzewczych.

Należy pamiętać o tym, że lewoglukoza, mannoza i galaktoza nie są jedynymi związkami uwalnianymi w trakcie procesu spalania wchodzącymi w skład węgla organicznego. Jednakże na podstawie ich stężeń możemy oszacować wkład, który niesie ze sobą spalanie biomasy w ogólną zawartość węgla organicznego oznaczanego w pył atmosferycznym. Znane stężenie lewoglukozy pozwala na obliczenie szacunkowego stężenia węgla organicznego pochodzącego ze spalania biomasy jak również procentowego udziału węgla organicznego pochodzącego ze spalania biomasy w oznaczonym węglu organicznym.

W przeliczeniu na masę, największym źródłem emisji ze spalania biomasy w Europie jest spalanie drewna w piecach i kominkach używanych do ogrzewania i gotowania w budynkach mieszkalnych. Latem drewno jest również spalane w otwartych ogniskach i wykorzystywane w innych celach. W obliczeniach wykorzystuje się wartość emisji lewoglukozy i OC pochodzącą ze spalania drewna. Chociaż współczynniki emisji zarówno OC, jak i lewoglukozy różnią się o rzędy wielkości w zależności od rodzaju spalanego drewna, jak i warunków oraz sposobu spalania (piec, kominek, kotły, spalanie otwarte), współczynnik emisji masy lewoglukozy w stosunku do OC jest bardziej stabilny [151].

Mając na uwadze te dane, stężenie LG jest wykorzystywane do obliczenia procentowego udziału węgla organicznego pochodzącego z procesu spalania biomasy w oznaczonym węglu organicznym za pomocą równania zaproponowanego przez Sanga i wsp. [152]:

$$\text{Udział węgla organicznego ze spalania biomasy w oznaczonym węglu organicznym} = \frac{\text{Lewoglukoza} - 17.5}{1000 \cdot \text{OC}} \cdot 100\% \quad (10)$$

gdzie: Lewoglukoza – stężenie lewoglukozy, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

OC – stężenie oznaczonego węgla organicznego, $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

W **tabeli 23** przedstawiono wyniki obliczeń udziału węgla organicznego pochodzącego ze spalania biomasy w węglu organicznym wykonane za pomocą równania zaproponowanego przez Sanga i wsp.

Tabela 23. Wyniki obliczeń procentowego udziału węgla organicznego pochodzącego z procesu spalania biomasy w oznaczonym węglu organicznym wg Sanga (%).

Tydzień roku	Procentowy udział OC ze spalania biomasy w oznaczonym węglu organicznym [%]	
	PM_1	$PM_{2.5}$
22/2020	19,1	32,4
22/2021	10,1	35,6
24/2020	n.o.	2,87
25/2020	n.o.	0,94
26/2020	n.o.	3,04
27/2020	n.o.	6,32
28/2020	n.o.	n.o.
29/2020	n.o.	13,7
30/2020	n.o.	4,08
31/2020	n.o.	n.o.
33/2020	n.o.	25,0
35/2020	n.o.	n.o.
36/2020	n.o.	39,7
37/2020	n.o.	48,4
38/2020	n.o.	23,5
39/2020	12,8	29,5
40/2020	11,3	37,7
41/2020	23,2	62,3
42/2020	6,40	28,7

43/2020	10,6	47,0
44/2020	9,18	34,3
45/2020	1,26	39,3
46/2020	n.o.	9,91
47/2020	0,60	30,4
48/2020	14,1	19,6
49/2020	13,1	21,5
50/2020	20,7	11,6
51/2020	13,9	8,03
52/2020	8,20	7,09
53/2020	9,96	12,1
1/2021	9,47	7,79
2/2021	1,56	1,79
3/2021	10,8	8,32
4/2021	2,35	8,87
5/2021	4,00	7,11
6/2021	3,34	6,36
7/2021	8,50	8,52
8/2021	1,57	1,15
9/2021	0,43	3,34
10/2021	0,43	2,14
11/2021	n.o.	4,42
12/2021	n.o.	2,01
13/2021	1,21	3,39
14/2021	2,06	13,7
15/2021	n.o.	10,4
16/2021	n.o.	19,1
17/2021	n.o.	19,1
18/2021	1,46	15,0

19/2021	n.o.	20,0
20/2021	n.o.	10,7
21/2021	n.o.	10,7

n.o. nie oznaczono

W części wyników (n.o.) nie oznaczono procentowego udziału węgla organicznego pochodzącego z procesu spalania biomasy w oznaczonym węglu organicznym, gdyż dla oznaczonych stężeń lewoglukozy podstawionych do wzoru wynik dawał wartość ujemną.

W **tabeli 24** przedstawiono wyniki obliczeń procentowego udziału węgla organicznego ze spalania biomasy w węglu organicznym wg wzoru zaproponowanego przez Sanga w sezonie grzewczym, niegrzewczym i w okresie najwyższego stężenia markerów spalania biomasy na podstawie wartości średnich.

Tabela 24. Wyniki obliczeń procentowego udziału węgla organicznego ze spalania biomasy w węglu organicznym wg Sanga w sezonie grzewczym, niegrzewczym i w tygodniu najwyższego stężenia markerów w oparciu o wartości średnie.

Sezon	Procentowy udział OC ze spalania biomasy w oznaczonym węglu organicznym [%]	
	<i>PM₁</i>	<i>PM_{2,5}</i>
Grzewczy	6,26	12,5
Niegrzewczy	n.o.	18,7
Tydzień od 36/2020 do 7/2021	7,83	18,0

n.o. nie oznaczono

W przypadku pyłu PM_{10} obliczony na podstawie wartości przedstawionych w **tabeli 23**, średni procentowy udział węgla organicznego pochodzącego ze spalania biomasy w oznaczonym węglu organicznym wynosił 7,99%. W sezonie grzewczym i w okresie najwyższego stężenia markerów spalania biomasy obliczony na podstawie wartości

średnich procentowy udział wynosił odpowiednio 6,26 oraz 7,83%. W sezonie niegrzewczym dla średniego stężenia lewoglukozy (16,3 ng/m³, **tabela 19**) podstawionego do wzoru wynik dawał wartość ujemną. Procentowego udziału węgla organicznego pochodzącego ze spalania biomasy nie oznaczono. Najwyższy procentowy udział OC ze spalania biomasy w oznaczonym węglu organicznym zaobserwowano w 41 tygodniu 2020 roku, tj. 5-11.10.2020 r. wynoszący 23,2%.

Natomiast dla frakcji pyłu PM_{2.5} średni obliczony na podstawie wartości przedstawionych w **tabeli 23** procentowy udział OC ze spalania biomasy dla całego okresu pomiarowego równa się 17,1%. W okresie grzeijnym, letnim i w tygodniach 36/2020 - 7/2021 procentowy udział węgla organicznego pochodzący ze spalania biomasy w oznaczonym węglu organicznym wynosił odpowiednio 12,5, 18,7 oraz 18,0%. Wyższy procentowy udział OC ze spalania biomasy zaobserwowano w pierwszym tygodniu września 1-5.09.2020 (tydzień 36/2020) wynoszący 39,7%. Natomiast najwyższy procentowy udział OC z procesu spalania biomasy zanotowano, tak jak w przypadku zawartości węgla organicznego związanego z pyłem PM₁, w 41 tygodniu 2020 roku i wynosił 62,3%.

Wyniki te są porównywalne z danymi literaturowymi. Sang i wsp. [152], którzy analizowali próbki z Chin, z Hongkongu, miasta handlowego położonego na południowo-wschodnim wybrzeżu, w którym spalanie biomasy/biopaliw jest bardzo ograniczone. Z geograficznego punktu widzenia lokalizacja ta jest doskonała w celu wychwytywania sygnałów emisji ze spalania biomasy z innych regionów. W pyłe PM_{2.5} przybliżony szacunkowy wkład do OC ze spalania biomasy wahał się od 6,5% do 11%. Wyniki uzyskane dla Brna i Šlapanic (Czechy) w zimie 2009 roku w pyłe PM₁ wynoszące odpowiednio 24,1 i 20,2 % [138] również znajdują się na podobnym poziomie co w Zabrzu. W tych miastach biomasa, głównie drewno, jest często używana jako paliwo do ogrzewania mieszkań, szczególnie w małych wioskach w pobliżu punktów pomiarowych. W przypadku Zabrze możemy zaobserwować duży wpływ lokalnych źródeł spalania biomasy.

Szacunkowe stężenie węgla organicznego pochodzące ze spalania drewna/biomasy również może być określone na podstawie stężenia lewoglukozy. W wyniku próbnego spalania w kominkach i piecach uzyskano średnią wartość dla stosunku masowej emisji OC/lewoglukoza równą 7,35, która została potwierdzona w próbnym spalaniu buka i świerku w piecu kaflowym [64]. W celu obliczenia szacunkowego stężenia OC z biomasy Puxbaum i wsp. [15] oraz Fuller i wsp. [153] zaproponowali wzór:

$$\text{OC ze spalania biomasy} = \text{Lewoglukoza} \times 7,35 \times 1,4 \quad (11)$$

gdzie: Lewoglukoza – stężenie lewoglukozy, $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Współczynnik 7,35 odpowiada za przeliczenie stężeń lewoglukozy na węgiel organiczny, a dodatkowy współczynnik 1,4 odpowiada za oszacowanie masy organicznej ze spalania surowego drewna.

W tabeli 25 przedstawiono wyniki obliczeń średniego szacunkowego stężenia węgla organicznego pochodzącego ze spalania biomasy na podstawie stężeń lewoglukozy według wzoru zaproponowanego przez Puxbauma i Fullera.

Tabela 25. Wyniki obliczeń średniego szacunkowego stężenia węgla organicznego pochodzącego ze spalania biomasy wg Puxbauma i Fullera, $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tydzień roku	Średnie szacunkowe stężenia węgla organicznego pochodzące ze spalania biomasy [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	
	<i>PM₁</i>	<i>PM_{2.5}</i>
22/2020	0,526	1,21
22/2021	0,376	1,42
24/2020	0,162	0,272
25/2020	0,027	0,206
26/2020	0,054	0,260

27/2020	0,109	0,391
28/2020	0,082	0,146
29/2020	0,068	0,616
30/2020	0,086	0,321
31/2020	0,015	0,031
33/2020	0,042	1,21
35/2020	0,006	0,010
36/2020	0,033	1,56
37/2020	0,140	2,53
38/2020	0,074	1,35
39/2020	0,486	1,43
40/2020	0,374	1,22
41/2020	0,696	4,02
42/2020	0,327	3,67
43/2020	0,690	3,44
44/2020	0,460	3,71
45/2020	0,238	6,33
46/2020	0,087	0,870
47/2020	0,205	2,64
48/2020	0,678	1,96
49/2020	1,19	4,22
50/2020	1,23	1,71
51/2020	0,847	1,38
52/2020	0,451	0,756
53/2020	1,50	3,15
1/2021	0,580	1,66
2/2021	0,229	0,287
3/2021	1,12	1,78
4/2021	0,315	1,29

5/2021	0,414	1,16
6/2021	0,376	1,08
7/2021	0,930	1,96
8/2021	0,299	0,373
9/2021	0,202	0,610
10/2021	0,213	0,581
11/2021	0,160	0,709
12/2021	0,133	0,513
13/2021	0,248	0,611
14/2021	0,251	1,19
15/2021	0,170	0,635
16/2021	0,114	1,16
17/2021	0,099	1,39
18/2021	0,224	0,811
19/2021	0,021	0,790
20/2021	0,025	0,412
21/2021	0,017	0,428
Średnia dla kampanii pomiarowej	0,341	1,40

W tabeli 26 przedstawiono wyniki obliczeń średniego szacunkowego stężenia węgla organicznego pochodzącego ze spalania biomasy na podstawie średnich wartości stężeń lewoglukozy w sezonie grzewczym, niegrzewczym i w okresie najwyższego stężenia markerów spalania biomasy.

Tabela 26. Średnie szacunkowe stężenie węgla organicznego pochodzące ze spalania biomasy wg Puxbauma i Fullera w sezonie grzewczym, niegrzewczym i w okresie najwyższego stężenia markerów obliczone na podstawie średnich wartości stężeń lewoglukozału.

Sezon	Średnie szacunkowe stężenia węgla organicznego pochodzące ze spalania biomasy [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	
	PM_{10}	$PM_{2,5}$
Grzewczy	0,54	1,9
Niegrzewczy	0,17	0,95
Tydzień od 36/2020 do 7/2021	0,55	2,2

Wzór zaproponowany przez Puxbauma i wsp. [15] oraz Fullera i wsp. [153] pozwala określić szacunkowe stężenie węgla organicznego pochodzące ze spalania biomasy. W **tabeli 27** przedstawiono ponownie wyniki oznaczonych stężeń węgla organicznego związanego z frakcją pyłu PM_{10} i $PM_{2,5}$ jak również wyniki obliczeń na podstawie stężeń lewoglukozału wykorzystując równanie Puxbauma i Fullera. Przedstawiono ponadto jaki procent stanowi obliczone stężenie w oznaczonej zawartości OC związanej z pyłem.

Tabela 27. Zawartość węgla organicznego, szacunkowe stężenie węgla organicznego pochodzące ze spalania biomasy oraz udział stężenia OC pochodzącego z biomasy w oznaczonym węglu organicznym.

Tydzień roku	PM ₁			PM _{2.5}		
	Stężenie OC [µg/m ³]	Szacunkowe stężenie OC pochodzące ze spalania biomasy [µg/m ³]	Udział stężenia OC pochodzącego ze spalania biomasy [%]	Stężenie OC [µg/m ³]	Szacunkowe stężenie OC pochodzące ze spalania biomasy [µg/m ³]	Udział stężenia OC pochodzącego ze spalania biomasy [%]
22/2020	2,15	0,526	24,5	3,78	1,21	32,1
22/2021	2,30	0,376	16,3	4,14	1,42	34,4
24/2020	1,87	0,162	8,62	3,78	0,272	7,19
25/2020	1,65	0,027	1,61	3,23	0,206	6,36
26/2020	1,75	0,054	3,07	3,10	0,260	8,38
27/2020	2,91	0,109	3,74	3,95	0,391	9,89
28/2020	1,57	0,082	5,24	2,52	0,146	5,80
29/2020	2,51	0,068	2,71	3,78	0,616	16,3
30/2020	3,23	0,086	2,67	4,09	0,321	7,84
31/2020	3,13	0,015	0,49	3,71	0,031	0,82
33/2020	3,14	0,042	1,33	4,89	1,21	24,8
35/2020	2,02	0,006	0,28	2,74	0,010	0,36

36/2020	2,20	0,033	1,52	4,11	1,56	37,9
37/2020	2,93	0,140	4,77	5,75	2,53	44,0
38/2020	3,03	0,074	2,45	5,89	1,35	22,9
39/2020	2,84	0,486	17,1	5,03	1,43	28,5
40/2020	2,03	0,374	18,4	3,28	1,22	37,3
41/2020	2,63	0,696	26,5	7,31	4,02	55,1
42/2020	2,72	0,327	12,0	14,4	3,67	25,4
43/2020	5,73	0,690	12,0	8,22	3,44	41,9
44/2020	3,61	0,460	12,7	12,2	3,71	30,4
45/2020	5,39	0,238	4,41	18,6	6,33	34,1
46/2020	5,90	0,087	1,47	8,25	0,870	10,5
47/2020	4,91	0,205	4,17	9,59	2,64	27,5
48/2020	4,19	0,678	16,2	10,8	1,96	18,2
49/2020	9,11	1,19	13,1	22,3	4,22	18,9
50/2020	5,97	1,23	20,5	15,6	1,71	11,0
51/2020	5,70	0,847	14,9	17,7	1,38	7,79
52/2020	3,92	0,451	11,5	9,63	0,756	7,85
53/2020	15,8	1,50	9,54	29,1	3,15	10,8

1/2021	5,00	0,580	11,6	22,6	1,66	7,37
2/2021	3,73	0,229	6,14	7,09	0,287	4,05
3/2021	10,3	1,12	10,9	22,8	1,78	7,81
4/2021	6,82	0,315	4,62	14,8	1,29	8,70
5/2021	6,95	0,414	5,96	16,3	1,16	7,10
6/2021	6,96	0,376	5,41	16,7	1,08	6,45
7/2021	10,5	0,930	8,89	24,7	1,96	7,92
8/2021	8,98	0,299	3,33	19,9	0,373	1,88
9/2021	6,06	0,202	3,34	15,2	0,610	4,00
10/2021	9,02	0,213	2,36	22,2	0,581	2,62
11/2021	6,35	0,160	2,52	14,2	0,709	4,99
12/2021	8,34	0,133	1,60	19,6	0,513	2,62
13/2021	6,63	0,248	3,74	15,1	0,611	4,06
14/2021	4,09	0,251	6,14	8,71	1,19	13,7
15/2021	2,56	0,170	6,64	5,18	0,635	12,3
16/2021	4,71	0,114	2,42	6,08	1,16	19,0
17/2021	3,57	0,099	2,78	7,53	1,39	18,5
18/2021	3,59	0,224	6,25	5,00	0,811	16,2

19/2021	2,59	0,021	0,83	3,62	0,790	21,8
20/2021	1,99	0,025	1,27	2,57	0,412	16,0
21/2021	2,01	0,017	0,84	2,74	0,428	15,6
Średnia dla kampanii pomiarowej	4,66	0,341	7,28	10,3	1,40	16,2

Tabela 28. Średnia zawartość węgla organicznego, średnie szacunkowe stężenie węgla organicznego pochodzące ze spalania biomasy oraz średni udział stężenia OC pochodzącego z biomasy w OC oznaczonym w sezonie grzewczym, niegrzewczym i w okresie najwyższego stężenia markerów obliczone w oparciu o wartości średnie.

Sezon	PM ₁			PM _{2.5}		
	Stężenie OC [μg/m ³]	Stężenie OC pochodzące ze spalania biomasy [μg/m ³]	Udział stężenia OC pochodzące- go ze spalania biomasy [%]	Stężenie OC [μg/m ³]	Stężenie OC pochodzące ze spalania biomasy [μg/m ³]	Udział stężenia OC pochodzące-go ze spalania biomasy [%]
Grzewczy	6,75	0,54	7,95	16,4	1,91	11,7
Niegrzewczy	2,80	0,17	5,98	4,87	0,95	19,5
Tydzień od 36/2020 do 7/2021	5,55	0,55	9,85	13,3	2,21	16,6

W **tabeli 28** przedstawiono wyniki oznaczonych średnich stężeń węgla organicznego, wyniki obliczeń na podstawie równania Puxbauma i Fullera obliczone na podstawie wartości średnich lewoglukozy oraz średni udział stężenia OC pochodzącego ze spalania biomasy w sezonie grzewczym, niegrzewczym i w okresie najwyższego stężenia markerów.

Średnie szacunkowe stężenia węgla organicznego pochodzące ze spalania biomasy obliczone według wzoru zaproponowanego przez Puxbauma i Fullera związanego z pyłem PM_1 w całej kampanii pomiarowej wynosił $0,34 \mu g/m^3$, co stanowi 7,28% oznaczonej zawartości OC. Obliczona zawartość OC w sezonie grzewczym przyjmowała wartość średnią $0,54 \mu g/m^3$, w sezonie niegrzewczym $0,17 \mu g/m^3$, a w okresie od tygodnia 36/2020 do 7/2021 zawartość ta wynosiła $0,55 \mu g/m^3$. Stanowi ona odpowiednio 7,95, 5,98 i 9,85% oznaczonej zawartości OC w sezonie zimowym, letnim i w tygodniach najwyższego stężenia markerów. Najwyższy średni procentowy udział spalania biomasy w zawartości OC zaobserwowano w 41 tygodniu 2020 roku, tj. 5-11.10.2020 r. wynoszący 26,5%.

Dla pyłu $PM_{2.5}$ w czasie prowadzenia pomiarów obliczone średnie szacunkowe stężenie OC wynosiło $1,4 \mu g/m^3$, co stanowi 16,2% oznaczonej zawartości OC. W sezonie zimowym, letnim i tygodniach najwyższego stężenia markerów spalania zawartość średnia OC pochodząca ze spalania biomasy równała się odpowiednio 1,91, 0,95 oraz $2,21 \mu g/m^3$. Zawartość ta stanowi odpowiednio 11,7, 19,5 i 16,6% oznaczonej zawartości OC w sezonie grzewczym, niegrzewczym i w tygodniach od 36/2020 do 7/2021. Pierwszy wyższy procentowy udział spalania biomasy w zawartości OC zaobserwowano również w pierwszym tygodniu września 1-5.09.2020 i wynosił 37,9%. Najwyższy udział procentowy zanotowano w 41 tygodniu 2020 roku i równa się on 55,1%.

Wyniki w przypadku pyłu $PM_{2.5}$ są porównywalne z wynikami z Kensington, z Anglii, gdzie oszacowane stężenie OC wynosiło $1,8 \mu g/m^3$ [153], jak również z Kopenhagi i Porto wynoszących odpowiednio 1,12 i $1,8 \mu g/m^3$ [141]. Dane dla Zabrze i innych miast europejskich są na porównywalnym poziomie sugerując wykorzystywanie drewna jako dodatkowego źródła ogrzewania.

9.4. Identyfikacja źródeł spalania

- *Rozkład stężeń markerów spalania biomasy*

Jak przedstawiono wcześniej lewoglukoza jest dominującym markerem spalania biomasy w każdej frakcji pyłowej, natomiast galaktoza jest markerem występującym w najniższych stężeniach. W wielu próbkach jego stężenie było poniżej granicy oznaczalności.

W tabeli 29 przedstawiono udziały procentowe poszczególnych markerów.

Tabela 29. Udział procentowy poszczególnych markerów spalania biomasy w sumie oznaczonych markerów, %.

Tydzień roku	PM ₁			PM _{2.5}		
	GA [%]	MN [%]	LG [%]	GA [%]	MN [%]	LG [%]
22/2020	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	8,5	91,5
22/2021	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	12,2	87,8
24/2020	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	n.o.	100,0
25/2020	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	n.o.	100,0
26/2020	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	n.o.	100,0
27/2020	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	n.o.	100,0
28/2020	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	n.o.	100,0
29/2020	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	n.o.	100,0
30/2020	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	n.o.	100,0
31/2020	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	n.o.	100,0
33/2020	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	4,4	95,6
35/2020	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	n.o.	100,0
36/2020	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	14,2	85,8
37/2020	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	15,2	84,8

38/2020	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	6,9	93,1
39/2020	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	7,3	92,7
40/2020	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	5,9	94,1
41/2020	n.o.	n.o.	100,0	3,3	24,4	72,3
42/2020	n.o.	n.o.	100,0	2,7	23,3	74,0
43/2020	n.o.	n.o.	100,0	2,0	19,7	78,3
44/2020	n.o.	n.o.	100,0	2,5	20,9	76,6
45/2020	n.o.	n.o.	100,0	3,6	18,7	77,7
46/2020	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	12,3	87,7
47/2020	n.o.	n.o.	100,0	0,7	15,6	83,7
48/2020	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	n.o.	100,0
49/2020	n.o.	5,7	94,3	n.o.	21,3	78,7
50/2020	n.o.	11,4	88,6	n.o.	5,1	94,9
51/2020	n.o.	2,5	97,5	n.o.	3,8	96,2
52/2020	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	n.o.	100,0
53/2020	n.o.	8,7	91,3	n.o.	14,3	85,7
1/2021	n.o.	8,6	91,4	n.o.	11,1	88,9
2/2021	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	n.o.	100,0
3/2021	n.o.	4,9	95,1	n.o.	7,6	92,4
4/2021	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	n.o.	100,0
5/2021	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	n.o.	100,0
6/2021	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	n.o.	100,0
7/2021	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	5,5	94,5
8/2021	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	n.o.	100,0
9/2021	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	n.o.	100,0
10/2021	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	n.o.	100,0
11/2021	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	n.o.	100,0
12/2021	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	n.o.	100,0
13/2021	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	n.o.	100,0

14/2021	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	n.o.	100,0
15/2021	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	n.o.	100,0
16/2021	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	n.o.	100,0
17/2021	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	n.o.	100,0
18/2021	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	n.o.	100,0
19/2021	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	n.o.	100,0
20/2021	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	n.o.	100,0
21/2021	n.o.	n.o.	100,0	n.o.	n.o.	100,0

n.o. nie oznaczono

W **tabeli 30** przedstawiono średnie udziały procentowe poszczególnych markerów w sezonie grzewczym i niegrzewczym, w oparciu o ich wartości średnie podane w **tabeli 19**.

Tabela 30. Średni udział procentowy poszczególnych markerów spalania biomasy w sumie oznaczonych markerów w sezonie grzewczym i niegrzewczym obliczony na podstawie wartości średnich, %.

Sezon	PM ₁			PM _{2.5}		
	GA [%]	MN [%]	LG [%]	GA [%]	MN [%]	LG [%]
Grzewczy	n.o.	13,6	86,4	5,0	21,9	73,1
Niegrzewczy	n.o.	n.o.	100	12,6*	21,1	66,2

n.o. – nie oznaczono

* - stężenie oznaczone w jednej próbce w sezonie niegrzewczym

Średnie udziały procentowe poszczególnych markerów spalania biomasy zostały obliczone na podstawie wartości podanych w **tabeli 19**. We frakcji pyłowej PM₁ średni udział procentowy LG wśród oznaczanych markerów wynosił 86,4 % w sezonie grzewczym i 100% w sezonie niegrzewczym. Średnia procentowa zawartość MN dla sezonu grzewczego była równa 13,6%. W sezonie niegrzewczym stężenie mannozanu było

poniżej granicy oznaczalności, udziału procentowego nie oznaczono. Stężenie galaktozanu we frakcji pyłu PM_1 było poniżej granicy oznaczalności, stąd też również udziału procentowego GA nie podano.

W pyłe $PM_{2.5}$ średni udział LG stanowił odpowiednio 73,1 oraz 66,2% dla sezonu zimowego i letniego. W sezonie grzeijnym średni udział procentowy MN wynosił 21,9%, natomiast w sezonie niegrzewczym 21,1%. Średni udział procentowy galaktozanu, tak jak w przypadku frakcji pyłu PM_1 również jest najmniejszy, wynosił 5,0% w sezonie grzewczym. W sezonie niegrzewczym stężenie GA oznaczono tylko dla jednej próbki i jego udział stanowił 12,6%.

Udział lewoglukozaanu w sezonie niegrzewczym zarówno we frakcji pyłowej PM_1 jak i $PM_{2.5}$ jest największy z uwagi na występowanie stężeń galaktozanu w próbkach poniżej granicy oznaczalności i niskie oznaczone stężenia mannozanu.

Zależność ta jest zgodna z danymi literaturowymi. Na przykład w Helsinkach, w Finlandii, procent udziału LG wynosił 83%, MN - 11%, a GA - 6,0% [148]. Natomiast w próbkach PM_1 w Brnie i Šlapanicach w Czechach, udział lewoglukozaanu wynosił 80%, mannozanu 13%, a galaktozanu 7% [138]. Procentowy udział poszczególnych markerów spalania biomasy zależy od składu biomasy oraz wydajności pirolitycznej ich tworzenia w zależności od warunków spalania. Różnice procentowe w udziale poszczególnych markerów w Europie są na podobnym poziomie, z uwagi na spalanie w celach grzewczych głównie drewna iglastego i liściastego.

- *Stosunki markerów spalania biomasy w zależności od charakterystyki spalanej biomasy*

Względny stosunek lewoglukozy do mannozy (LG/MN) oraz lewoglukozy do sumy mannozy i galaktozy (LG/(MN+GA)) może być wykorzystany w celu rozróżnienia źródeł ze spalania różnych rodzajów biomasy. W **tabeli 31** przedstawiono wyniki stosunków LG/MN oraz LG/(MN+GA).

Tabela 31. Korelacje pomiędzy markerami spalania biomasy.

Tydzień roku	PM ₁		PM _{2.5}	
	LG/MN	LG/(MN+GA)	LG/MN	LG/(MN+GA)
22/2020	n.o.	n.o.	10,8	10,8
22/2021	n.o.	n.o.	7,21	7,21
24/2020	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
25/2020	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
26/2020	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
27/2020	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
28/2020	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
29/2020	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
30/2020	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
31/2020	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
33/2020	n.o.	n.o.	21,8	21,8
35/2020	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
36/2020	n.o.	n.o.	6,04	6,04
37/2020	n.o.	n.o.	5,58	5,58
38/2020	n.o.	n.o.	13,5	13,5
39/2020	n.o.	n.o.	12,7	12,7
40/2020	n.o.	n.o.	15,9	15,9

41/2020	n.o.	n.o.	2,96	2,62
42/2020	n.o.	n.o.	3,17	2,84
43/2020	n.o.	n.o.	3,98	3,61
44/2020	n.o.	n.o.	3,67	3,28
45/2020	n.o.	n.o.	4,15	3,48
46/2020	n.o.	n.o.	7,11	7,11
47/2020	n.o.	n.o.	5,37	5,14
48/2020	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
49/2020	16,5	16,5	3,71	3,71
50/2020	7,78	7,78	18,7	18,7
51/2020	39,7	39,7	25,7	25,7
52/2020	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
53/2020	10,5	10,5	5,98	5,98
1/2021	10,6	10,6	8,04	8,04
2/2021	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
3/2021	19,6	19,6	12,2	12,2
4/2021	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
5/2021	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
6/2021	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
7/2021	n.o.	n.o.	17,3	17,3
8/2021	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
9/2021	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
10/2021	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
11/2021	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
12/2021	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
13/2021	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
14/2021	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
15/2021	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
16/2021	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.

17/2021	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
18/2021	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
19/2021	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
20/2021	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
21/2021	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.

n.o. – nie oznaczono

W przypadku części wyników (n.o.) nie oznaczono stosunków markerów LG/MN oraz LG/(MN+GA), gdyż stężenia mannozanu i/lub galaktozanu były poniżej granicy oznaczalności metody.

W **tabeli 32** przedstawiono wyniki średnich stosunków LG/MN oraz LG/(MN+GA) w sezonie grzewczym i niegrzewczym wyznaczone na podstawie otrzymanych wartości z **tabeli 31**.

Tabela 32. Średnie korelacje pomiędzy markerami spalania biomasy w podziale na sezon grzewczy i niegrzewczy w dwóch frakcjach pyłowych obliczone na podstawie otrzymanych wyników (**tabela 31**).

Sezon	PM ₁		PM _{2.5}	
	LG/MN	LG/(MN+GA)	LG/MN	LG/(MN+GA)
Grzewczy	17,4.	17,4	9,2	9,0
Niegrzewczy	n.o.	n.o.	10,7	10,7

n.o. – nie oznaczono

Galaktozan nie występował w próbkach pyłu PM₁ oraz w części próbek PM_{2.5}. Stężenia mannozanu również przyjmowały wartości poniżej granicy oznaczalności w niektórych próbkach pyłu PM₁ i PM_{2.5}, co skutkuje taką samą wartością dla zależności

LG/MN oraz LG/(MN+GA). Dla pyłu PM_1 wynoszą 17,4, wskazując na większy udział w spalaniu drewna liściastego. W sezonie niegrzewczym stosunków nie oznaczono.

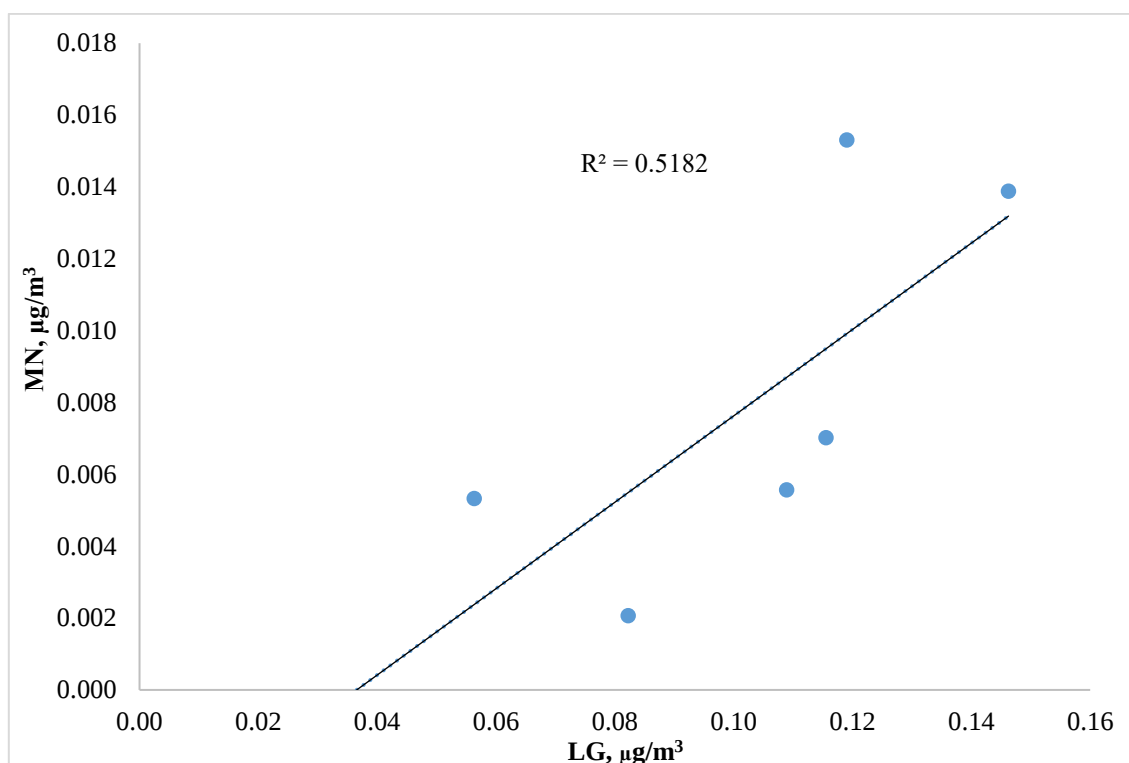
W próbkach pyłu $PM_{2.5}$, w przypadku sezonu zimowego, stosunek LG/MN wynosił 9,2 a LG/(MN+GA) był równy 9,0, natomiast w sezonie niegrzewczym średnie stosunki wynoszą 10,7. Tylko w przypadku próbek pyłu $PM_{2.5}$ możemy porównać charakter spalane paliwa w sezonie letnim i zimowym. W sezonie zimowym stosunki markerów spalania biomasy wskazują na spalanie mieszaniny drewna iglastego i liściastego, co może wiązać się z inną charakterystyką spalane paliwa w okresie grzewczym. W okresie letnim wyniki badań sugerują również spalanie mieszaniny drewna z przewagą drewna liściastego. Może być to związane z wykorzystywaniem drewna w innych aktywnościach, takich jak rozpalanie ognisk i grilowanie. Dodatkowo spalanie pozostałości organicznych na ogródkach działkowych i wypalanie łąk wpływają na zmianę wartości stosunków markerów spalania.

Analizując wyniki obliczonych stosunków markerów spalania biomasy należy brać pod uwagę mieszanie się spalin pochodzących z różnych źródeł i trudną ich identyfikację. Analizując dane literaturowe obserwujemy szeroki zakres obliczonych stosunków markerów w zależności od rodzajów biomasy spalanej w okolicy danych punktów pomiarowych. W przypadku Leicester w Wielkiej Brytanii w sezonie 2018/2019, stosunek LG/MN wahał się od 2,6 do 4,6, a stosunek LG/(MN+GA) od 2,1 do 3,0, wskazując na spalanie drewna iglastego [22]. W przypadku Zabrze, w okresie zimowym 2017/2018, stosunek LG/MN wynosił 8,4; a stosunek LG/(MN+GA) 5,9 wskazywał na współspalanie drzew liściastych z przewagą iglastych [140].

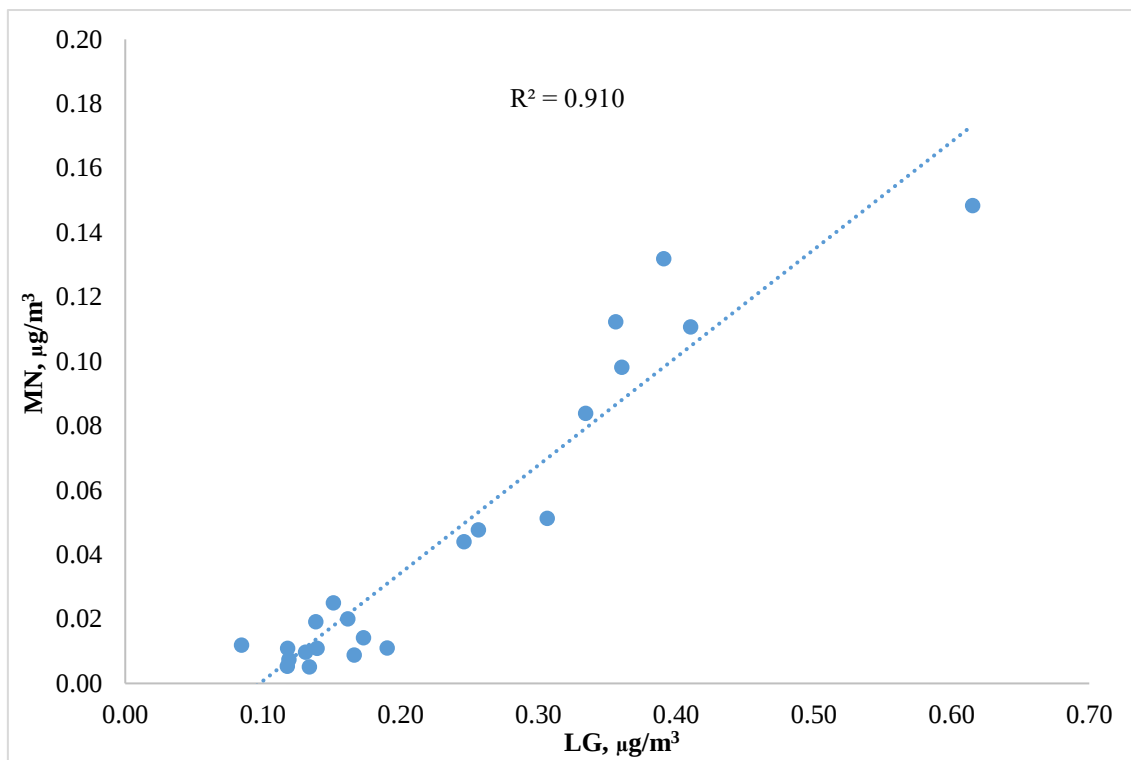
Porównując otrzymane w ramach pracy wyniki wskazujące na spalanie mieszaniny drewna iglastego i liściastego w sezonie zimowym widzimy różnice w charakterze spalanej biomasy. Nastąpił spadek udziału spalania drewna iglastego w sezonie grzewczym.

9.5. Zależność stężeń markerów spalania biomasy od frakcji pyłowej

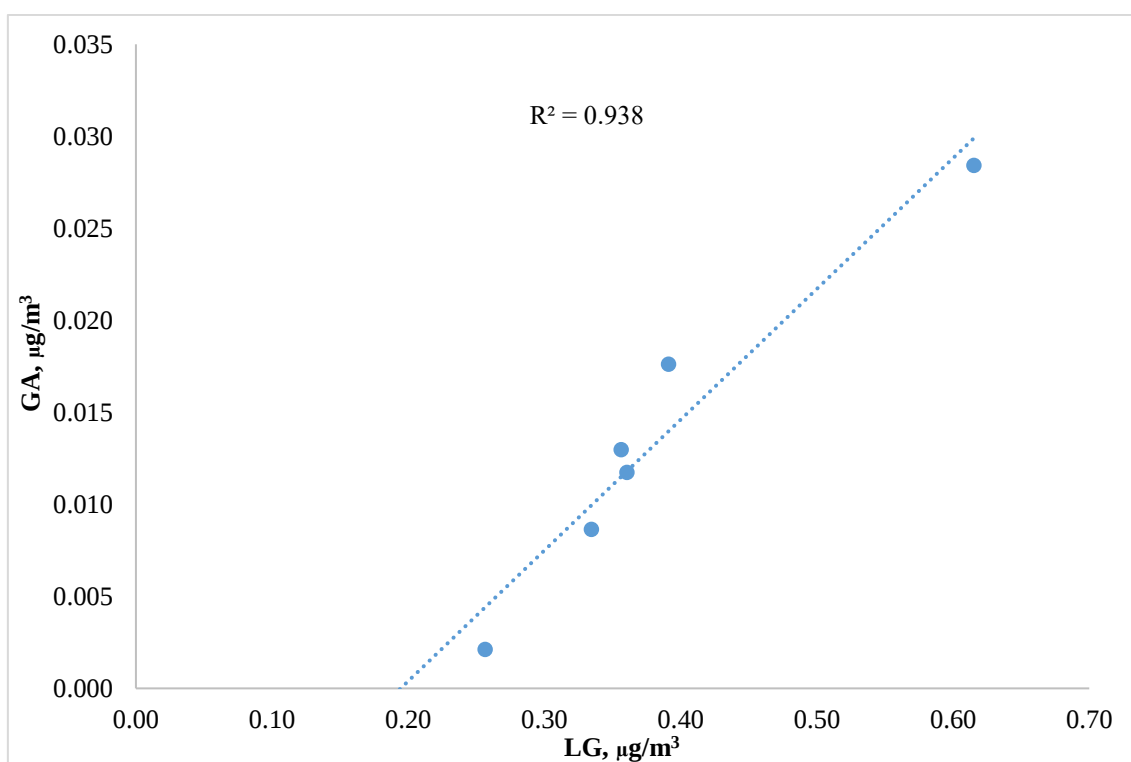
Zależności pomiędzy poszczególnymi markerami spalania biomasy, tj, MN vs LG, GA vs LG oraz GA vs MN mogą wskazywać frakcję aerozolu, w której występują w większej ilości. Korelacje poszczególnych markerów przedstawiono na rysunkach 23-26.



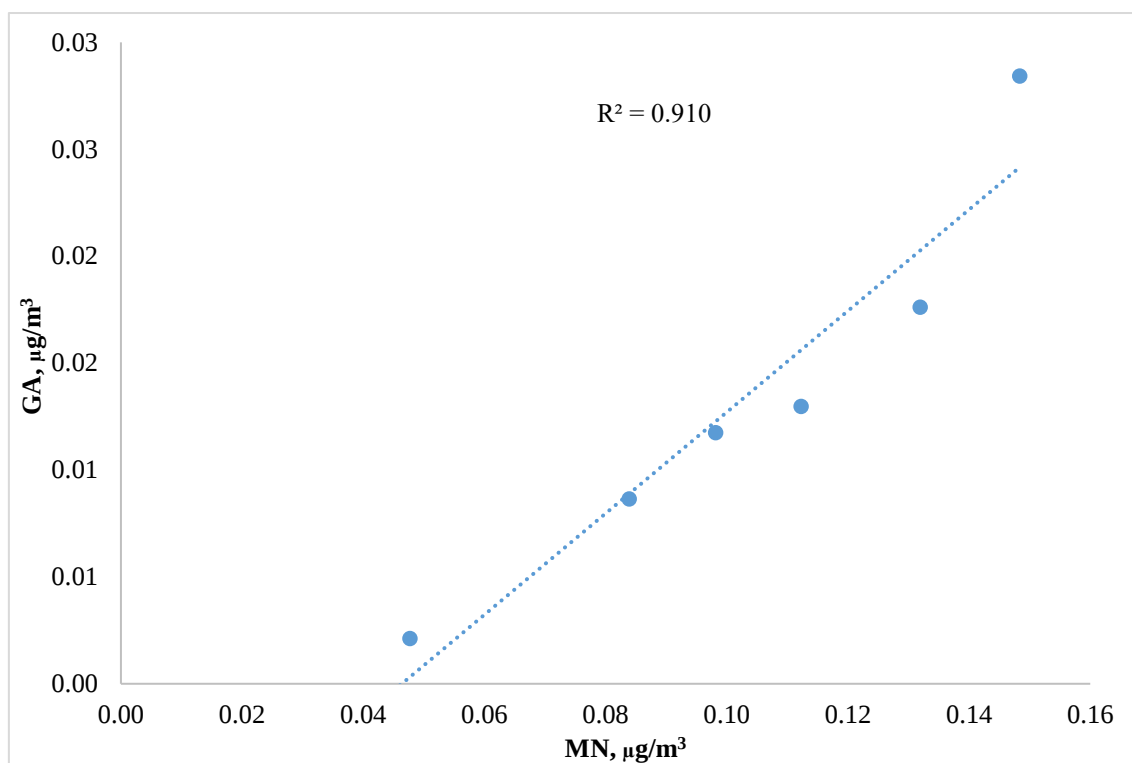
Rysunek 23. Stężenie lewoglukozy vs mannozy związanych z pyłem PM_{10} .



Rysunek 24. Stężenie lewoglukozaenu vs mannozaenu związanych z pyłem $\text{PM}_{2.5}$.



Rysunek 25. Stężenie lewoglukozaenu vs galaktozaenu związanych z pyłem $\text{PM}_{2.5}$.



Rysunek 26. Stężenie mannozanu vs galaktozanu związanych z pyłem $\text{PM}_{2.5}$.

Współczynnik korelacji dla stosunku MN do LG, GA do LG oraz GA do MN był możliwy do wyznaczenia tylko dla frakcji pyłu $\text{PM}_{2.5}$. Wskazywał najwyższe dopasowanie liniowe i wynosił powyżej 0,9 (odpowiednio 0,910, 0,938 i 0,910 dla MN vs LG, GA vs LG oraz MN vs GA). Dla pyłu PM_1 oznaczono zależność tylko dla stosunku MN do LG, który wynosił 0,518.

W poprzednich badaniach prowadzonych w Zabrze obejmujących pył PM_{10} w okresie zimowym 2017/2018 współczynnik korelacji liniowej stosunku MN do LG wynosił 0,60; GA do LG wynosił 0,60, a GA do MN 0,96 [140].

Porównując dopasowanie liniowe dla stosunku MN do LG, GA do LG oraz GA do MN we frakcji pyłu PM_1 , $\text{PM}_{2.5}$ oraz PM_{10} oznaczone stężenia w pyłe $\text{PM}_{2.5}$ wykazują większą korelację dla wszystkich trzech markerów. Ze względu na wyznaczone zależności można stwierdzić, iż frakcji pyłu $\text{PM}_{2.5}$ może być docelową w celu oznaczania markerów spalania biomasy.

10. Podsumowanie i wnioski

W ramach pracy przeprowadzono kampanię pomiarową obejmującą okres od 26.05.2020 r. do 30.05.2021 r., w trakcie której badano zmienne stężenia frakcji pyłowych PM₁ i PM_{2,5}, węgla organicznego oraz markerów spalania biomasy.

Frakcja pyłu PM₁ to najbardziej niebezpieczna z frakcji pyłów, której źródłem są złej jakości paliwa, a rozmiar tych cząsteczek mniejszy niż 1 µm powoduje ich przeniknięcie z płuc do krwi, a następnie do innych narządów. W ramach przeprowadzonych badań oznaczono stężenie frakcji pyłowej PM₁ i jej składowe tj.: stężenie węgla organicznego oraz zawartość markerów spalania biomasy. Stężenia pyłu PM₁ w czasie kampanii pomiarowej mieściło się w zakresie od 3,51 do 29,8 µg/m³, a jego średnia wartość wynosiła 10,2 µg/m³. Rozpatrując stężenie węgla organicznego związanego z frakcją pyłu PM₁, jego stężenie w czasie całej kampanii pomiarowej wahało się od 1,57 do 15,8 µg/m³, a wartość średnia wynosiła 4,66 µg/m³. Suma stężeń markerów spalania biomasy związanych z tą frakcją wykazywała dużą zmienność w zakresie od 0,54 do 160 ng/m³, a jej wartość średnia wynosiła 34,1 ng/m³. Ponadto stężenie każdego z trzech markerów spalania biomasy analizowano indywidualnie. Wartości stężeń LG związanego z frakcją pyłową PM₁ w czasie kampanii pomiarowej mieściły się w granicach od 0,54 do 146 ng/m³, a jego wartość średnia wynosiła 33,2 ng/m³. Stężenia mannozanu oscylowały w przedziale od poniżej granicy oznaczalności do 15,3 ng/m³. W ramach niniejszej pracy, w czasie całej kampanii pomiarowej, nie odnotowano stężeń galaktozanu we frakcji pyłowej PM₁, gdyż były one poniżej granicy oznaczalności.

Na podstawie średnich wartości oznaczonych stężeń poszczególnych związków wyznaczono ich udział procentowy w odniesieniu do sumy markerów spalania biomasy. We frakcji pyłowej PM₁ średni udział procentowy LG wśród oznaczanych markerów wynosił 86,4% w sezonie grzewczym i 100% w sezonie niegrzewczym. Średnia procentowa zawartość MN wśród analizowanych związków dla sezonu grzewczego była równa 13,6%. W sezonie niegrzewczym stężenie mannozanu oraz galaktozanu było poniżej granicy oznaczalności, przez co udziału procentowego nie oznaczono.

Badania prowadzone podczas kampanii pomiarowej wykazały dużą zmienność stężenia frakcji PM_{2.5}, które mieściły się w przedziale od 6,39 do 64,1 µg/m³ z wyznaczoną średnią wartością na poziomie 25,5 µg/m³. Podobnie jak dla frakcji PM₁ wyznaczono stężenia węgla organicznego w danej frakcji ze średnią w czasie kampanii na poziomie 10,3 µg/m³, a stężenie OC w tym czasie zmieniał się w zakresie od 2,52 do 29,1 µg/m³. Zawartość sumy markerów spalania biomasy związanych z tą frakcją pyłu wahały się od 0,96 do 792 ng/m³ ze średnią wartością rzędu 157 ng/m³. Natomiast stężenia lewoglukozy związanej z frakcją pyłu PM_{2.5} w całej kampanii pomiarowej mieściły się w granicach od 0,96 do 615 ng/m³, z wartością średnią wynoszącą 136 ng/m³. Stężenie mannozy zmieniał się w zakresie od poniżej LOD do 148 ng/m³. W większości próbek pyłu PM_{2.5} stężenie galaktozy było poniżej granicy oznaczalności, tylko w 6 próbkach znajdowało się na poziomie pozwalającym na jego ilościowe oznaczenie, mieściło się w przedziale od 2,12 do 28,4 ng/m³ z następującą wartością średnią 13,6 ng/m³.

Podobnie jak w przypadku pyłu PM₁, w pyłe PM_{2.5} średni udział lewoglukozy w odniesieniu do sumy markerów spalania biomasy obliczony na podstawie średnich wartości był największy, stanowił odpowiednio 73,1 oraz 66,2% dla sezonu zimowego i letniego. W sezonie grzewczym średni udział procentowy MN wśród oznaczanych związków wynosił 21,9%, natomiast w sezonie niegrzewczym 21,1%. Średni udział procentowy galaktozy jest najmniejszy, wynosił 5,0% w sezonie grzewczym, a w sezonie niegrzewczym stężenie GA oznaczono tylko dla jednej próbki i jego udział stanowił 12,6%.

Podczas przeprowadzonych badań zaobserwowano wyższe stężenia pyłu PM₁ i PM_{2.5} jak również węgla organicznego i markerów spalania biomasy związanych z obydwojema 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. Ponadto oznaczono wyższe stężenie pyłu PM_{2.5} oraz OC związanej 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 lewoglukozan jest dominującym związkiem w każdej frakcji pyłowej, natomiast galaktozan jest markerem występującym w najniższych stężeniach.

W niniejszej pracy zostały wyznaczone zależności pomiędzy poszczególnymi zanieczyszczeniami powietrza. Z uwagi na niski współczynnik dopasowania wynoszący poniżej 0,55, nie stwierdzono korelacji liniowej pomiędzy sumą stężeń markerów spalania biomasy, a stężeniem pyłu i węgla organicznego związanego z pyłem w przypadku obydwu frakcji pyłowych PM_1 i $PM_{2.5}$. Brak zależności wynika ze spalania paliw o zróżnicowanych właściwości fizykochemicznych oraz współspalania biomasy i węgla w paleniskach 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 spalania biomasy związanych z danymi frakcjami pyłowymi.

Markery zawierają się w ogólnej ilości węgla organicznego, średni ich udział procentowy w węglu organicznym związanym z pyłem PM_1 w całej kampanii pomiarowej wynosił 0,72%, a w sezonie grzewczym i niegrzewczym stanowił odpowiednio 0,80 i 0,58%. Natomiast średni udział procentowy markerów w OC związanych z pyłem $PM_{2.5}$ dla całego okresu pomiarowego był równy 1,78%. W sezonie zimowym stanowił 1,34%, a w sezonie letnim 2,11%. Wzrost procentowego udziału markerów spalania biomasy w węglu organicznym związanym z pyłem $PM_{2.5}$ można zauważyć na początku jesieni, od września 2020 roku, co wynika z rozpoczęcia sezonu grzewczego i charakterystyki opalania biomasą.

W ramach pracy obliczono również, na podstawie uzyskanych wyników, procentowy udział organicznego pochodzącego z procesu spalania biomasy w ogólnej zawartości oznaczonego węgla organicznego za pomocą wzoru zaproponowanego przez

Sanga i wsp. [152]. W przypadku pyłu PM_1 obliczony procentowy średni udział OC ze spalania biomasy w oznaczonym węglu organicznym wynosił 7,99%. W sezonie grzewczym obliczony na podstawie wartości średnich procentowy średni udział węgla organicznego ze spalania biomasy wynosił 6,26%. Natomiast w sezonie niegrzewczym procentowego udziału nie oznaczono. Dla frakcji pyłu $PM_{2.5}$ obliczony udział równał się 17,1%, a w okresie grzeijnym i letnim procentowy udział spalania biomasy w zawartości węgla organicznego wynosił odpowiednio 12,5 oraz 18,7%.

Obliczone stężenie OC związane z pyłem PM_1 zgodnie z zależnościami zaproponowanymi przez Puxbauma [15] i Fullera [153] w całej kampanii pomiarowej wynosiło $0,34 \mu g/m^3$, co stanowi 7,28% oznaczonej zawartości OC. W sezonie grzewczym przyjmowało wartość $0,54 \mu g/m^3$, w sezonie niegrzewczym $0,17 \mu g/m^3$. Stanowiło analogicznie 7,95 i 5,98% oznaczonej zawartości OC w sezonie zimowym i letnim. Dla pyłu $PM_{2.5}$, w czasie prowadzenia pomiarów, obliczone szacunkowe stężenie OC wynosiło $1,4 \mu g/m^3$, co stanowi 16,2% oznaczonej zawartości OC. W sezonie zimowym i letnim równała się odpowiednio $1,91$ i $0,95 \mu g/m^3$, co stanowiło 11,7 i 19,5% oznaczonej zawartości OC.

W ramach pracy zostały obliczone względne stosunki lewoglukozy do mannozy (LG/MN) oraz lewoglukozy do sumy mannozy i galaktozy (LG/(MN+GA)) w celu rozróżnienia źródeł spalania różnych rodzajów biomasy. Z uwagi na to, że galaktoza nie występował w próbkach pyłu PM_1 oraz w części próbek $PM_{2.5}$, jak również stężenia mannozy przyjmowały wartości poniżej granicy oznaczalności w niektórych próbkach pyłu PM_1 i $PM_{2.5}$, dla części próbek nie oznaczono stosunków LG/MN i LG/(MN+GA). Charakter spalanego paliwa w sezonie letnim i zimowym możemy porównać tylko w przypadku próbek pyłu $PM_{2.5}$. W sezonie zimowym stosunki markerów wskazują na spalanie mieszaniny drewna iglastego i liściastego, co może wiązać się z różną charakterystyką spalanego paliwa w okresie grzewczym. Natomiast w okresie letnim wyniki badań sugerują spalanie mieszaniny drewna z przewagą drewna liściastego, co może być to związane z wykorzystywaniem drewna w innych aktywnościach, takich jak rozpalamie ognisk i grillowanie. Dodatkowo na zmianę wartości stosunków markerów

spalania mają wpływ nielegalne działania takie jak spalanie pozostałości organicznych na ogródkach działkowych i wypalanie łąk.

W celu wybrania docelowej frakcji pyłu pozwalającej na oznaczenie markerów spalania biomasy obliczono współczynnik korelacji dla stosunku MN do LG, GA do LG oraz GA do MN. Wszystkie zależności były możliwe do wyznaczenia tylko dla frakcji pyłu $PM_{2.5}$ i wskazywały najwyższą korelację wynoszącą powyżej 0,9 (odpowiednio 0,910, 0,938 i 0,910 dla MN vs LG, GA vs LG oraz MN vs GA). Może to sugerować wybranie frakcji pyłu $PM_{2.5}$ jako docelowej w celu oznaczania markerów spalania biomasy.

Przeprowadzone badania zarówno w odniesieniu do metod analitycznych jak i badań środowiskowych pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. Zaadaptowana metoda oznaczania markerów spalania biomasy w pyłach PM_1 i $PM_{2.5}$ spełnia warunki stawiane metodom analitycznym stosowanym w badaniach środowiska. Uzyskane wartości granic wykrywalności i oznaczalności są zbliżone do publikowanych w literaturze metod analitycznych.
2. Wyższe stężenia pyłu, węgla organicznego i markerów spalania biomasy oznaczono w okresie zimowym dla obu frakcji PM.
3. Wyższe stężenie pyłu, węgla organicznego i anhydropoliaryzacji oznaczono we frakcji pyłowej $PM_{2.5}$ w porównaniu do frakcji pyłu PM_1 .
4. Lewoglukoza jest dominującym markerem spalania biomasy w każdej frakcji pyłowej.
5. Nie stwierdzono korelacji liniowej pomiędzy sumą stężeń markerów spalania biomasy, a stężeniem pyłu i węgla organicznego związanego z pyłem w przypadku obydwu frakcji pyłowych PM_1 i $PM_{2.5}$, co powiązane jest ze spalaniem paliw o zróżnicowanych właściwości fizykochemicznych oraz współspalania biomasy i węgla w paleniskach w badanym punkcie

pomiarowym. Jednakże można zaobserwować wzrost sumy stężeń spalania biomasy związanych z danymi frakcjami pyłowymi, która jest powiązana ze wzrostem stężenia węgla organicznego zarówno związanego z pyłem PM_1 i $PM_{2.5}$.

6. Na początku sezonu grzewczego, od września 2020 roku, można zauważyć wzrost procentowego udziału markerów spalania biomasy w węglu organicznym związanym z pyłem $PM_{2.5}$ do 7,40% (próbka 41/2020 z pierwszego tygodnia października), co wskazuje na spalanie biomasy w celach grzewczych.
7. Procentowy udział węgla organicznego pochodzący z procesu spalania biomasy w ogólnej zawartości oznaczonego węgla organicznego (obliczony zgodnie ze wzorem Sanga i wsp. [152]) w pyłe $PM_{2.5}$ w sezonie grzewczym wynosił 13,8%. Natomiast szacunkowe stężenie węgla organicznego pochodzące ze spalania biomasy (obliczone zgodnie z zależnością zaproponowaną przez Puxbauma [15] i Fullera [153]) w tym samym okresie wynosiło $1,91 \mu\text{g}/\text{m}^3$, co stanowiło 12,9% oznaczonego węgla organicznego. Oszacowane wartości są porównywalne i wskazują na udział lokalnych źródeł spalania biomasy w zawartości węgla organicznego.
8. Względny stosunek lewoglukozy do mannozy (LG/MN) oraz lewoglukozy do sumy mannozy i galaktozy (LG/(MN+GA)) we frakcji pyłowej $PM_{2.5}$ w sezonie zimowym wskazuje na spalanie mieszaniny drewna iglastego i liściastego, a w sezonie letnim sugeruje spalanie mieszaniny z przewagą drewna liściastego.
9. Współczynniki korelacji liniowej pomiędzy poszczególnymi markerami tj.: MN do LG, GA do LG oraz GA do MN wskazywały najwyższą korelację dla stężeń markerów sprzężonych z frakcją pyłu $PM_{2.5}$. Może to sugerować wybranie frakcji pyłu $PM_{2.5}$ jako docelowej w celu oznaczania markerów spalania biomasy.

11. Literatura

- [1] Bird M.I., Wynn J.G., Saiz G., Wurster C.M., McBeath A., (2015) The pyrogenic carbon cycle. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 43; 273–298, <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-060614-105038>
- [2] Janoszka, K., Czaplicka, M., (2019) Methods for the determination of levoglucosan and other sugar anhydrides as biomass burning tracers in environmental samples – A review. *J. Sep. Sci.*, 42, 319–329, <https://doi.org/10.1002/jssc.201800650>
- [3] Poor, M.W., (2002) Levoglucosan in PM_{2.5} at the Fresno supersite. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 52, 3–4, <https://doi.org/10.1080/10473289.2002.10470760>
- [4] Schkolnik, G., Rudich, Y., (2006) Detection and quantification of levoglucosan in atmospheric aerosol: A review. *Anal. Bioanal. Chem.*, 385, 26–33, <https://doi.org/10.1007/s00216-005-0168-5>
- [5] Dixon R.W., Baltzell G., (2006) Determination of levoglucosan in atmospheric aerosol using high performance liquid chromatography with aerosol charge detection. *J. Chromatogr. A*, 1109, 214–221
- [6] Simoneit B.R.T., Schauer J.J., Nolte C.G., Oros D.R., Elias V.O., Fraser M.P., Rogge W.F., Cass G.R., (1999) Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atm. Environ.*, 33, 173–182
- [7] Bae M.-S., Lee J.Y., Kim Y.-P., Oak M.-H., Shin J.-S., Lee K.-Y., Lee H., Lee S.Y., Kim Y.-J., (2012) Analytical methods of levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning, by four different techniques. *Asian J. Atm. Environ.*, 6-1, 53–66
- [8] Oros D.R., Simoneit B.R.T., (2001) Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning, part 1: temperate climate conifers. *Applied Geochem.*, 16, 1513–1544
- [9] Gao S., Hegg D.A., Hobbs P.V., Kirchstetter T.W., Magi B.I. Sadilek M., (2003) Water-soluble organic components in aerosols associated with savanna fires in southern Africa: identification, evolution, and distribution. *J. Geophys. Res.*, 108, 8491, <https://doi.org/10.1029/2002JD002324>
- [10] Graham B., Mayol-Bracero O.L., Guyon P., Roberts G.C., Decesari S., Facchini C. M., Artaxo P., Maenhaut W., Köll P., Andreae M.O., (2002) Water-soluble organic compounds in burning aerosols over Amazonia: 1. characterization by NMR and GC-MS. *J. Geophys. Res.*, 107, 8047, <https://doi.org/10.1029/2001JD002324>

- [11] Bhattarai, H., Saikawa, E., Wan, X., Zhu, H., Ram, K., Gao, S., Kang, S., Zhang, Q., Zhang, Y., Wu, G., Wang, X., Kawamura, K., Fu, P., & Cong, Z., (2019) Levoglucosan as a tracer of biomass burning: Recent progress and perspectives. *Atmos. Res.*, 220, 20–33, <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2019.01.004>
- [12] Xu, C., You, C., (2021) Pristine atmospheric condition over the Third Pole: An insight from levoglucosan records. *Geoscience Frontiers*, 12, 851–856, <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2020.09.003>
- [13] Galindo, N., Clemente, A., Yubero, E., Nicolas, J.F., Crespo, J., (2021) PM10 chemical composition at a residential site in the western Mediterranean: Estimation of the contribution of biomass burning from levoglucosan and its isomers. *Environ. Res.*, 196, 110394
- [14] McConnell, J.R., Edwards R., Kok G.L., Flanner M.G., Zender C.S., Saltzman E.S., Banta J.R., Pasteris D.R., Carter M.M., Kahl J.D.W., (2007) 20th-century industrial black carbon emissions altered arctic climate forcing. *Science*, 317, 1381–1384, <https://doi.org/10.1126/science.1144856>
- [15] Puxbaum, H., Caseiro, A., Sanches-Ochoa, A., Kasper-Gielb, A., Claeys, M., Gelencser, A., Legrand, M., Preunkert, S., & Pio, C., (2007) Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background. *J. Geophys. Res.*, 112, 1–11, <https://doi.org/10.1029/2006JD008114>
- [16] 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., Myhre C.E.L., Tsi-garidis K., Vignati E., Stephanou E.G., Wilson J., (2005) Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1053–1123, <https://doi.org/10.5194/acp-5-1053-2005>
- [17] Carrico C.M., Petters M.D., Kreidenweis S.M., Sullivan A.P., McMeeking G.R., Levin E.J.T., Engling G., Malm W.C., Collett J.L., (2010) Water uptake and chemical composition of fresh aerosols generated in open burning of biomass. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 5165–5178, <https://doi.org/10.5194/acp-10-5165-2010>
- [18] Slade J.H., Thalman R., Wang J., Knopf D.A., (2015) Chemical aging of single and multicomponent biomass burning aerosol surrogate particles by OH: implications for cloud condensation nucleus activity. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 10183–10201, <https://doi.org/10.5194/acp-15-10183-2015>

- [19] Simpson C.D., Dills R.L., Katz B.S., Kalman D.A., (2004) Determination of levoglucosan in atmospheric fine particulate matter. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 54, 689-694
- [20] Adetona O., Simpson C.D., Onstad G., Naeher L.P., (2013) Exposure of wildland firefighters to carbon monoxide, fine particles, and levoglucosan. *Atm. Occup. Hyg.*, 57, 979-991
- [21] Larsen R.K.III, Schantz M.M., Wise S.A., (2006) Determination of levoglucosan in particulate matter reference materials. *Aerosol Sci. Tech.*, 40, 781-787
- [22] Cordell R.L., Mazet M., Dechoux C., Hama S.M.L., Staelens J., Hofman J., Stroobants C., Roekens E., Kos G.P.A., Weijers E.P., Frumau K.F.A., Panteliadis P., Delaunay T., Wyche K.P., Monks P.S., (2016) Evaluation of biomass burning across North West Europe and its impact on air quality. *Atm. Environ.*, 141, 276-286
- [23] Cordell R.L., White I.R., Monks P.S., (2014) Validation of an assay for the determination of levoglucosan and associated monosaccharide anhydrides for the quantification of wood smoke in atmospheric aerosol. *Anal. Bioanal. Chem.*, 406, 5283-5292
- [24] Zhang T., Claeys M., Cachier H., Shuping D., Wang W., Maenhaut W., Liu X., (2008) Identification and estimation of the biomass burning contribution to Beijing aerosol using levoglucosan as a molecular marker. *Atm. Environ.*, 42, 7013-7021
- [25] Hedberg E., Johansson C., Johansson L., Swietlicki E., Brorström-Lundén E., (2006) Is levoglucosan a suitable quantitative tracer for wood burning? Comparison with receptor modeling on trace elements in Lycksele, Sweden. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 56, 1669-1678
- [26] Hennigan C.J., Sullivan A.P., Collett J.L.Jr., Robinson A.L., (2010) Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals. *Geophys. Res. Lett.*, <https://doi.org/10.1029/2010GL043088>
- [27] Elias V.O., Simoneit B.R.T., Cordeiro R.C., Turcq B., (2001) Evaluating levoglucosan as an indicator of biomass burning in Carajás, amazônia: a comparison to the charcoal record. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 65, 267–272, [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00522-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00522-6)
- [28] Louchouart P., Kuo L.-J., Wade T.L., Schantz M., (2009) Determination of levoglucosan and its isomers in size fractions of aerosol standard reference materials. *Atm. Environ.*, 43, 5630-5636

- [29] Giannoni M., Martellini T., Del Bubba M., Gambaro A., Zangrando R., Chiari M., Lepri L., Cincinelli A., (2012) The use of levoglucosan for tracing biomass burning in PM_{2.5} samples in Tuscany (Italy). *Environ. Pollut.*, 167, 7-15
- [30] Jordan T. B., Seen A. J., Jacobsen G. E., (2006) Levoglucosan as an atmospheric tracer for woodsmoke. *Atm. Environ.*, 40, 5316-5321
- [31] Garcia C.D., Engling G., Herckes P., Collett J.L.Jr., Henry C.S., (2005) Determination of levoglucosan from smoke samples using microchip capillary electrophoresis with pulsed amperometric detection. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 618-623
- [32] Simoneit B.R.T., (2002) Biomass burning: a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Appl. Geochem.*, 17, 129–162, [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00061-0](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00061-0)
- [33] Fabbri D., Torri C., Simoneit B.R.T., Marynowski L., Rushdi A. I., Fabiańska M.J., (2009) Levoglucosan and other cellulose and lignin markers in emissions from burning of Miocene lignites. *Atm. Environ.*, 43, 2286-2295
- [34] Zhang Z., Engling G., Lin C.-Y., Chou C.C.-K., Lung S.-C., Chang S.-Y., Fan S., Chan C.-Y., Zhang Y.-H., (2010) Chemical speciation, transport and contribution of biomass burning smoke to ambient aerosol in Guangzhou, a mega city of China. *Atmos. Environ.*, 44, 3187–3195
- [35] Otto A., Gondokusumo R., Simpson M.J., (2006) Characterization and quantification of biomarkers from biomass burning at a recent wildfire site in Northern Alberta, Canada. *Appl. Geochem.*, 21, 166–183, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.09.007>
- [36] Kuo L.-J., Louchouart P., Herbert B.E., Brandenberger J.M., Wade T.L., Crecelius E., (2011) Combustion-derived substances in deep basins of Puget Sound: historical inputs from fossil fuel and biomass combustion. *Environ. Pollut.*, 159, 983–990, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.12.012>
- [37] Kuo L.-J., Herbert B. E., Louchouart P., (2008) Can levoglucosan be used to characterize and quantify char/charcoal black carbon in environmental media? *Org. Geochem.*, 39, 1466-1478
- [38] Yttri K.E., Schnelle-Kreis J., Maenhaut W., Abbaszade G., Alves C., Bjerke A., Bonnier N., Bossi R., Claeys M., Dye C., Evtyugina M., Garcia-Gacio D., Hillamo R., Hoffer A., Hyders M., Iinuma Y., Jaffrezo J.-L., Kasper-Giebl A., Kiss G., López-Mahia P.L., Pio C., Piot C., Ramirez-Santa-Cruz C., Sciare J., Teinilä K., Vermeylen R., Vicente A., Zimmermann R., (2015) An intercomparison study of

- analytical methods used for quantification of levoglucosan in ambient aerosol filter samples. *Atmos. Meas. Tech.*, 8, 125–147
- [39] Piot C., Jaffrezo J.-L., Cozic J., Pissot N., Haddad I.E., Marchand N., Besombes, J.-L., (2012) Quantification of levoglucosan and its isomers by high performance liquid chromatography – Electrospray ionization tandem mass spectrometry and its applications to atmospheric and soil samples. *Atmos. Meas. Tech.*, 5, 141–148, <https://doi.org/10.5194/amt-5-141-2012>
- [40] Hennigan C.J., Miracolo M.A., Engelhart G.J., May A.A., Presto A.A., Lee T., Sullivan A.P., McMeeking G.R., Coe H., Wold C.E., Hao W.-M., Gilman J.B., Kuster W.C., de Gouw J., Schichtel B.A., Collett J.L.Jr., Kreidenweis S.M., Robinson A.L., (2011) Chemical and physical transformations of organic aerosol from the photo-oxidation of open biomass burning emissions in an environmental chamber. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 7669–7686, <https://doi.org/10.5194/acp-11-7669-2011>
- [41] Uchwała Sejmiku nr V/36/1/2017
- [42] Shafizadeh F., (1982) Introduction to pyrolysis of biomass. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 3, 283–305, [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(82\)80017-X](https://doi.org/10.1016/0165-2370(82)80017-X)
- [43] Kessler S.H., Smith J.D., Che D.L., Worsnop D.R., Wilson K.R., Kroll J.H., (2010) Chemical sinks of organic aerosol: kinetics and products of the heterogeneous oxidation of erythritol and levoglucosan. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 7005–7010, <https://doi.org/10.1021/es101465m>
- [44] Knicker H., Hilscher A., de la Rosa J.M., González-Pérez J.A., González-Vila F.J., (2013) Modification of biomarkers in pyrogenic organic matter during the initial phase of char- coal biodegradation in soils. *Geoderma*, 197–198, 43–50, <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.12.021>
- [45] Norwood M.J., Louchouart P., Kuo L.-J., Harvey O.R. (2013) Characterization and biodegradation of water-soluble biomarkers and organic carbon extracted from low temperature chars. *Org. Geochem.*, 56, 111–119, <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.12.008>
- [46] Lopes dos Santos R.A., De Deckker P., Hopmans E.C., Magee J.W., Mets A., Sinninghe Damsté J.S., Schouten S., (2013) Abrupt vegetation change after the Late Quaternary megafaunal extinction in southeastern Australia. *Nat. Geosci.*, 6, 627–631, <https://doi.org/10.1038/ngeo1856>

- [47] Hunsinger G. B., Mitra S., Warrick J. A., Alexander C. R., (2008) Oceanic loading of wildfire-derived organic compounds from a small mountainous river. *J. Geophys. Res.*, <https://doi.org/10.1029/2007JG000476>
- [48] You C., Xu C., (2018) Review of levoglucosan in glacier snow and ice studies: recent progress and future perspectives. *Sci. Total Environ.*, 616–617, 1533–1539, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.160>
- [49] Pereira G.M., De Oliveira A.N., Caumo S.E.S., Soares S., Teinilä K., Custódio D., Hillamo R., Alves C., Vasconcellos P.C., (2017) Chemical composition of aerosol in São Paulo, Brazil: influence of the transport of pollutants. *Air Qual. Atmos. Health*, 10, 457–468
- [50] Abas bin M.R., Oros D.R., Simoneit B.R.T., (2004) Biomass burning as the main source of organic aerosol particulate matter in Malaysia during haze episodes. *Chemosphere*, 55, 1089-1095
- [51] Mochida M., Kawamura K., Fu P., Takemura T., (2010) Seasonal variation of levoglucosan in aerosols over the western North Pacific and its assessment as a biomass-burning tracer. *Atm. Environ.*, 44, 3511-3518
- [52] Kabo G.J., Paulechka Y.U., Voitkevich O.V., Blokhin A.V., Stepurko E.N., Kohut S.V., Voznyi Y.V., (2015) Experimental and theoretical study of thermodynamic properties of levoglucosan. *J. Chem. Thermodynamics*, 85, 101-110
- [53] Zdráhal Z., Oliveira J., Vermaylen D., Claeys M., Maenhaut W., (2002) Improved method for quantifying levoglucosan and related monosaccharide anhydrides in atmospheric aerosols and application to samples from urban and tropical locations. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 747-753
- [54] Pashynska V., Vermeylen R., Vas G., Maehaut W., Claeys M., (2002) Developments of a gas chromatographic/ion trap mass spectrometric method for the determination of levoglucosan and saccharidic compounds in atmospheric aerosols, application to urban aerosols. *J. Mass Spectrom.*, 37, 1249-1257
- [55] Ward T. J., Hamilton Jr R. F., Dixon R. W., Paulsen M., Simpson C. D., (2006) Characterization and evaluation of smoke tracers in PM: results from the 2003 Montana wildfire season. *Atm. Environ.*, 40, 7005-7017
- [56] Engling G., Carrico C.M., Kreidenweis S.M., Collet Jr J.L., Day D.E., Malm W.C., Lincoln E., Hao W.M., Iinuma Y., Herrmann H., (2006) Determination of levoglucosan in biomass combustion aerosol by high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection. *Atm. Environ.*, 40, S299-S311

- [57] Černý M., (2003) Chemistry of anhydro sugars. *Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry. Elsevier*, 121–198
- [58] Amerykański patent numer 5,371,212 z dnia 6.12.1994 r.
- [59] Munchak L.A., Schichtel B.A., Sullivan A.P., Holden A.S., Kreidenweis S.M., Malm W.C., Collett J.L. (2011) Development of wildland fire particulate smoke marker to organic carbon emission ratios for the conterminous United States. *Atmos. Environ.*, 45, 395–403, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.10.006>
- [60] Scheller H.V., Ulvskov P., (2010) Hemicelluloses. *Annu. Rev. Plant. Biol.*, 61, 263–289, <https://doi.org/10.1146/annurev-arplant-042809-112315>
- [61] Mai-Gisondi G., Maaheimo H., Chong S.-L., Hinz S., Tenkanen M., Master E. (2017) Functional comparison of versatile carbohydrate esterases from families CE1, CE6 and CE16 on acetyl-4-O-methylglucuronoxylan and acetyl-galactoglucan. *BBA Gen. Subj.*, 1861, 2398–2405, <https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2017.06.002>
- [62] Wang S., Luo Z. (2017) Pyrolysis of biomass. *GREEN Alternative Energy Resources*, De Gruyter
- [63] Sullivan A.P., May A.A., Lee T., McMeeking G.R., Kreidenweis S.M., Akagi S.K., Yokelson R.J., Urbanski S.P., Collett J.L. Jr., (2014) Airborne characterization of smoke marker ratios from prescribed burning. *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 10535–10545, <https://doi.org/10.5194/acp-14-10535-2014>
- [64] Schmidl C., Marr I.L., Caseiro A., Kotianová P., Berner A., Bauer H., Kasper-Giebl A., Puxbaum H., (2008) Chemical characterization of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions. *Atmos. Environ.*, 42, 126–141, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.09.028>
- [65] Cheng Y., Engling G., He K.B., Duan F.K., Ma Y.L., Du Z.Y., Liu J.M., Zheng M., Weber R.J. (2013) Biomass burning contribution to Beijing aerosol. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 13, 8387–8434
- [66] Liu D., Yu Y., Wu H. (2013) Evolution of water-soluble and water-insoluble portions in the solid products from fast pyrolysis of amorphous cellulose. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 12785–12793, <https://doi.org/10.1021/ie401806y>
- [67] Shafizadeh F., Fu Y.L. (1973) Pyrolysis of cellulose. *Carbohydr. Res.* 29, 113–122, [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)82074-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)82074-1)
- [68] Shafizadeh F., (1984) The Chemistry of Pyrolysis and Combustion. In: Rowell R (ed) The chemistry of solid wood. *Am. Chem. Soc.*, Washington, DC, 489–529

- [69] Zhang X., Li J., Yang W., Blasiak W. (2011) Formation mechanism of levoglucosan and formaldehyde during cellulose pyrolysis. *Energy Fuels*, 25, 3739–3746, <https://doi.org/10.1021/ef2005139>
- [70] Shafizadeh F., Sekiguchi Y., (1984) Oxidation of chars during smoldering combustion of cellulosic materials. *Combust Flame*, 55, 171–179, [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(84\)90025-7](https://doi.org/10.1016/0010-2180(84)90025-7)
- [71] Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.Mn., (2005) The biomarker guide. *Cambridge University Press, Cambridge*
- [72] Kawamoto H., Murayama M., Saka S. (2003) Pyrolysis behavior of levoglucosan as an intermediate in cellulose pyrolysis: polymerization into polysaccharide as a key reaction to carbonized product formation. *J. Wood Sci.*, 49, 469–473, <https://doi.org/10.1007/s10086-002-0487-5>
- [73] Sarotti A.M., (2014) Theoretical insight into the pyrolytic deformylation of levoglucosenone and isolevoglucosenone. *Carbohydr. Res.*, 390, 76–80, <https://doi.org/10.1016/j.carres.2014.03.017>
- [74] Fukutome A., Kawamoto H., Saka S. (2017) Kinetics and molecular mechanisms for the gas phase degradation of levoglucosan as a cellulose gasification intermediate. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 124, 666–676, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.12.010>
- [75] Pósfai M., Gelencsér A., Simonics R., Arató K., Li J., Hobbs P.V., Buseck P.R., (2004) Atmospheric tar balls: particles from biomass and biofuel burning. *J. Geophys. Res.*, <https://doi.org/10.1029/2003JD004169>
- [76] Tóth A., Hoffer A., Nyirő-Kósa I., Pósfai M., Gelencsér A. (2014) Atmospheric tar balls: aged primary droplets from biomass burning? *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 6669–6675, <https://doi.org/10.5194/acp-14-6669-2014>
- [77] Fukutome A., Kawamoto H., Saka S. (2016) Molecular mechanisms for the gas phase conversion of intermediates during cellulose gasification under nitrogen and oxygen/nitrogen. *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, 22, 343–353, <https://doi.org/10.2298/CICEQ160325018F>
- [78] Hosoya T., Kawamoto H., Saka S. (2006) Thermal stabilization of levoglucosan in aromatic substances. *Carbohydr. Res.*, 341, 2293–2297, <https://doi.org/10.1016/j.carres.2006.06.014>
- [79] Fraser M.P., Lakshmanan K., (2000) Using levoglucosan as a molecular marker for the long-range transport of biomass combustion aerosols. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 4560–4564, <https://doi.org/10.1021/es991229l>

- [80] Hoffmann D., Tilgner A., Iinuma Y., Herrmann H., (2010) Atmospheric stability of levoglucosan: a detailed laboratory and modeling study. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 694–699, <https://doi.org/10.1021/es902476f>
- [81] Petters M.D., Prenni A.J., Kreidenweis S.M., DeMott P.J., Matsunaga A., Lim Y.B., Ziemann P.J. (2006) Chemical aging and the hydrophobic-to-hydrophilic conversion of carbonaceous aerosol. *Geophys. Res. Lett.*, <https://doi.org/10.1029/2006GL027249>
- [82] Vakkari V., Kerminen V.-M., Beukes J.P., Tiitta P., van Zyl P.G., Josipovic M, Venter AD, Jaars K, Worsnop D.R., Kulmala M., Laakso L., (2014) Rapid changes in biomass burning aerosols by atmospheric oxidation. *Geophys. Res. Lett.*, 41, 2644–2651, <https://doi.org/10.1002/2014GL059396>
- [83] Arangio A.M., Slade J.H., Berkemeier T., Pöschl U., Knopf D.A., Shiraiwa M., (2015) Multiphase chemical kinetics of OH radical uptake by molecular organic markers of biomass burning aerosols: humidity and temperature dependence, surface reaction, and bulk diffusion. *J. Phys. Chem. A.*, 119, 4533–4544, <https://doi.org/10.1021/jp510489z>
- [84] Lai C., Liu Y., Ma J., Ma Q., He H., (2014) Degradation kinetics of levoglucosan initiated by hydroxyl radical under different environmental conditions. *Atmos. Environ.*, 91, 32–39, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.03.054>
- [85] Slade J.H., Knopf D.A., (2014) Multiphase OH oxidation kinetics of organic aerosol: the role of particle phase state and relative humidity. *Geophys. Res. Lett.*, 41, 5297–5306, <https://doi.org/10.1002/2014GL060582>
- [86] Knopf D.A., Forrester S.M., Slade J.H. (2011) Heterogeneous oxidation kinetics of organic biomass burning aerosol surrogates by O₃, NO₂, N₂O₅, and NO₃. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 21050, <https://doi.org/10.1039/c1cp22478f>
- [87] Bai J., Sun X., Zhang C., Xu Y., Qi C. (2013) The OH-initiated atmospheric reaction mechanism and kinetics for levoglucosan emitted in biomass burning. *Chemosphere*, 93, 2004–2010, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.021>
- [88] Jenkin M.E., Saunders S.M., Pilling M.J., (1997) The tropospheric degradation of volatile organic compounds: a protocol for mechanism development. *Atmos. Environ.*, 31, 81–104, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(96\)00105-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(96)00105-7)
- [89] Saunders S.M., Jenkin M.E., Derwent R.G., Pilling M.J., (2003) Protocol for the development of the master chemical mechanism, MCM v3 (part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds. *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 161–180, <https://doi.org/10.5194/acp-3-161-2003>

- [90] Bergauff M., Ward T., Noonan C., Palmer C. P., (2008) Determination and evaluation of selected organic chemical tracers for wood smoke in airborne particulate matter. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 88, 473-486
- [91] Hsu C.-L., Cheng C.-Y., Lee C.-T., Ding W.-H., (2007) Derivatization procedures and determination of levoglucosan and related monosaccharides in atmospheric aerosol by gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta*, 72, 199-205
- [92] Chen P., Kang S., Zhang L., Abdullaev S.F., Wan X., Zheng H., Maslov V.A., Abdyzhapar uulu S., Safarov M.S., Tripathee L., Li C., (2022) Organic aerosol compositions and source estimation by molecular tracers in Dushanbe, Tajikistan. *Environ. Poll.*, 302, 119055, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119055>
- [93] Medeiros P.M., Simoneit B.R.T., (2007) Analysis of sugar in environmental samples by gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1141, 271-278
- [94] Kawamura K., Izawa Y., Mochida M., Shiraiwa T., (2012) Ice core records of biomass burning tracers (levoglucosan and dehydroabiatic, vanillic and *p*-hydroxybenzoic acids) and total organic carbon for past 300 years in the Kamchatka Peninsula, Northeast Asia. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 99, 317-329
- [95] You C., Yao T., Gao S., Gong P., (2014) Zhao H., Simultaneous determination of levoglucosan, mannosan and galactosan at trace levels in snow samples by GC/MS. *Chromatographia*, 77, 969-974
- [96] Sheesley R.J., Mieritz M., DeMinter J.T., Shelton B.R., Schauer J.J., (2015) Development of an in situ derivatization technique for rapid analysis of levoglucosan and a polar compounds in atmospheric organic aerosol. *Atmos Environ.*, 123, 251-255, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.10.047>
- [97] Wuts P.G.M., Greene T.W., Greene's Protective Groups in Organic Synthesis, Fourth Edition; 10 April 2006; Print ISBN:9780471697541 |Online ISBN:9780470053485 <https://doi.org/10.1002/0470053488>; Copyright © 2007 John Wiley & Sons, Inc.
- [98] Dauphin C.-E., Durand A., Lubonis K., Wortham H., Dron J., (2020) Quantification of monosaccharide anhydrides by gas chromatography/mass spectrometry in lichen samples. *J. Chrom. A*, 1612, 460675, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460675>
- [99] Simoneit B.R.T., Elias V.O., (2000) Organic tracers from biomass burning in atmospheric particulate matter over the ocean. *Mar. Chem.*, 69, 301-312, [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(00\)00008-6](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(00)00008-6)

- [100] Shakya K.M., Louchouart P., Griffin R.J., (2011) Lignin-derived phenols in houston aerosols: implications for natural background sources. *Environ. Sci. Technol.*, 45, 8268–8275, <https://doi.org/10.1021/es201668y>
- [101] Pomata D., Di Filippo P., Riccardi C., Buiarelli F., Gallo V., (2014) Determination of non-certified levoglucosan, sugar polyols and ergosterol in NIST Standard Reference Material 1649a. *Atmos. Environ.*, 84, 332–338, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.11.069>
- [102] Vassura I., Venturini E., Marchetti S., Piazzalunga A., Bernardi E., Fermo P., Passarini F., (2014) Markers and influence of open biomass burning on atmospheric particulate size and composition during a major bonfire event. *Atmos. Environ.*, 82, 218–225, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.10.037>
- [103] Lee T., Sullivan A.P., Mack L., Jimenez J.L., Kreidenweis S.M., Onasch T.B., Worsnop D.R., Malm W., Wold C.E., Hao W.M., Collett J.L., (2010) Chemical smoke marker emissions during flaming and smoldering phases of laboratory open burning of wildland fuels. *Aerosol. Sci. Technol.*, <https://doi.org/10.1080/02786826.2010.499884>
- [104] Holden A.S., Sullivan A.P., Munchak L.A., Kreidenweis S.M., Schichtel B.A., Malm W.C., Collett J.L., (2011) Determining contributions of biomass burning and other sources to fine particle contemporary carbon in the western United States. *Atmos. Environ.*, 45, 1986–1993, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.01.021>
- [105] Zangrando R., Barbaro E., Zennaro P., Rossi S., Kehrwald N.M., Gabrieli J., Barbante C., Gambaro A., (2013) Molecular markers of biomass burning in arctic aerosols. *Environ. Sci. Technol.*, <https://doi.org/10.1021/es400125r>
- [106] Pietrogrande M.C., Bacco D., Rossi M., (2013) Chemical characterization of polar organic markers in aerosols in a local area around Bologna, Italy. *Atmos. Environ.*, 75, 279–286, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.04.023>
- [107] Hoffer A., Gelencsér A., Blazsó M., Guyon P., Artaxo P., Andreae M.O., (2006) Diel and seasonal variations in the chemical composition of biomass burning aerosol. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3505–3515, <https://doi.org/10.5194/acp-6-3505-2006>
- [108] Saarnio K., Teinilä K., Saarikoski S., Carbone S., Gilardoni S., Timonen H., Aurela M., Hillamo R., (2013) Online determination of levoglucosan in ambient aerosols with particle-into-liquid sampler: high-performance anion-exchange chromatography: mass spectrometry (PILS-HPAEC-MS). *Atmos. Meas. Tech.*, 6, 2839–2849, <https://doi.org/10.5194/amt-6-2839-2013>

- [109] Schreuder L.T., Hopmans E.C., Stuut J.-B.W., Sinninghe Damsté J.S., Schouten S., (2018) Transport and deposition of the fire biomarker levoglucosan across the tropical North Atlantic Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta*, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.02.020>
- [110] Barbaro E., Kirchgeorg T., Zangrando R., Vecchiato M., Piazza R., Barbante C., Gambaro A., (2015) Sugars in Antarctic aerosol. *Atmos. Environ.*, 118, 135–144, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.07.047>
- [111] Thepnuan D., Yabueng N., Chantara S., Prapamontol T., Tsai Y.I., (2020) Simultaneous determination of carcinogenic PAHs and levoglucosan bound to PM_{2.5} for assessment of health risk and pollution sources during a smoke haze period. *Chemosphere*, 257, 127154, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127154>
- [112] Klejnowski K., Janoszka K., Czaplicka M., (2017) Characterization and seasonal variation of organic and elemental carbon and levoglucosan in PM₁₀ in Krynica Zdroj, Poland. *Atmosphere*, 8, 1-13
- [113] Amundson R., (2001) The Carbon Budget in Soils. *Annu. Rev. Earth Planet Sci.*, 29, 535–562, <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.29.1.535>
- [114] McNeill V.F., Grannas A.M., Abbatt J.P.D., Ammann M., Ariya P., Bartels-Rausch T., Domine F., Donaldson D.J., Guzman M.I., Heger D., Kahan T.F., Klán P., Masclin S., Toubin C., Voisin D., (2012) Organics in environmental ices: sources, chemistry, and impacts. *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 9653–9678, <https://doi.org/10.5194/acp-12-9653-2012>
- [115] Grannas A.M., Bogdal C., Hageman K.J., Halsall C., Harner T., Hung H., Kallenborn R., Klán P., Klánová J., Macdonald R.W., Meyer T., Wania F., (2013) The role of the global cryosphere in the fate of organic contaminants. *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 3271–3305, <https://doi.org/10.5194/acp-13-3271-2013>
- [116] Gambaro A., Zangrando R., Gabrielli P., Barbante C., Cescon P., (2008) Direct determination of levoglucosan at the picogram per milliliter level in antarctic ice by high-performance liquid chromatography/electrospray ionization triple quadrupole mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 80, 1649–1655, <https://doi.org/10.1021/ac701655x>
- [117] Schkolnik G., Falkovich A. H., Rudich Y., Maenhaut W., Artaxo P., (2005) New analytical method for the determination of levoglucosan, polyhydroxy compounds, and 2-methylerythritol and its application to smoke and rainwater samples. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 2744-2752

- [118] Iinuma Y., Engling G., Puxbaum H., Herrmann H., (2009) A highly resolved anion-exchange chromatographic method for determination of saccharidic tracers for biomass combustion and primary bio-particles in atmospheric aerosol. *Atm. Environ.*, 403, 1367-1371
- [119] Jung J., Lee S., Kim H., Kim D., Lee H., Oh S., (2014) Quantitative determination of the biomass-burning contribution to atmospheric carbonaceous aerosols in Daejeon, Korea, during the rice-harvest period. *Atm. Environ.*, 89, 642-650
- [120] Kirchgeorg T., Schüpbach S., Kehrwald N., McWethy D. B., Barbante C., (2014) Method for the determination of specific molecular markers of biomass burning in lake sediments. *Org. Geochem.*, 71, 1-6
- [121] Norström E., West J., Kouli K., Katrantsiotis C., Hättstrand M., Smittenberg R.H., (2021) Evaluation of anhydrosugars as a molecular proxy for paleofire activity: A case study on a Holocene sediment core from Agios Floros, Peloponnese, Greece. *Org. Geochem.*, 153, 104193, <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2021.104193>
- [122] You C., Yao T., Xu C., (2019) Environmental significance of levoglucosan records in a central Tibetan ice core, *Science Bulletin*, 64, 122-127, <https://doi.org/10.1016/j.scib.2018.12.016>
- [123] Kehrwald N., Zangrado R., Gabrielli P., Jaffrezo J-L., Boutron C., Barbante C., Gambaro A., (2012) Levoglucosan as a specific marker of fire events in Greenland snow. *Tellus B*, 64, 18196 <https://doi.org/10.3402/tellusb.v64i0.18196>
- [124] Yao P., Schwab V. F., Roth V.-N., Xu B., Yao T., Gleixner G., (2013) Levoglucosan concentrations in ice-core samples from the Tibetan Plateau determined by reverse-phase high-performance liquid chromatography-mass spectrometry. *J. Glaciol.*, 59, 599-612, <https://doi.org/10.3189/2013JoG12J157>
- [125] Latif M.T., Anuwar N.Y., Srithawirat T., Razak I. S., Ramli N.A., (2011) Composition of levoglucosan and surfactants in atmospheric aerosols from biomass burning. *Aerosol Air Qual. Res.*, 11, 837-845
- [126] Holnicki P., Kałużsko A., Nahorski Z., Stankiewicz K., Trapp W., (2017) Air quality modeling for Warsaw agglomeration. *Arch. Environ. Protect.*, 43, 48–64
- [127] Harrison R.M., Yin J., (2008) Sources and processes affecting carbonaceous aerosol in central England. *Atmos. Environ.*, 42, 1413–1423
- [128] Lanz V.A., Prévôt A.S.H., Alfarra M.R., Weimer S., Mohr C., DeCarlo P.F., Gianini M.F.D., Hueglin C., Schneider J., Favez O., (2010) Characterization of aerosol chemical composition with aerosol mass spectrometry in Central Europe: An overview. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 10453–10471

- [129] Pauraitė J., Mordas G., Byčenkienė S., Ulevicius V., (2015) Spatial and temporal analysis of organic and black carbon mass concentrations in Lithuania. *Atmosphere*, 6, 1229–1242
- [130] Reche C., Viana M., Amato F., Alastuey A., Moreno T., Hillamo R., Teinilä K., Saarnio K., Seco R., Peñuelas J., (2012) Biomass burning contributions to urban aerosols in a coastal Mediterranean City. *Sci. Total Environ.*, 427–428, 175–190
- [131] Saarnio K., Aurela M., Timonen H., Saarikoski S., Teinilä K., Mäkelä T., Sofiev M., Koskinen J., Aalto P.P., Kulmala M., (2010) Chemical composition of fine particles in fresh smoke plumes from boreal wild-land fires in Europe. *Sci. Total Environ.*, 405, 2527–2542
- [132] Zhang Z., Gao J., Zhang L., Wang H., Tao J., Qiu X., Chai F., Li Y., Wang S., (2017). Observations of biomass burning tracers in PM_{2.5} at two megacities in North China during 2014 APEC summit. *Atmos. Environ.*, 169, 54–64, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.09.011>
- [133] Saarikoski S., Carbone S., Decesari S., Giulianelli L., Angelini F., Canagaratna M., Ng N. L., Trimborn A., Facchini M.C., Fuzzi S., Hillamo R., Worsnop D., (2012). Chemical characterization of springtime submicrometer aerosol in Po Valley. Italy. *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 8401–8421. <https://doi.org/10.5194/acp-12-8401-2012>
- [134] Mkoma S.L., Kawamura K., Fu P.Q., (2013). Contribution of biomass/biofuel burning to organic aerosol and particulate matter in Tanzania, East Africa, based on analyses of ionic species, organic and elemental carbon, levoglucosan and mannosan. *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 10325–10338, <https://doi.org/10.5194/acp-13-10325-2013>
- [135] Zhang T., Cao J.J., Chow J.C., Shen Z.-X., Ho K.-F., Sai S., Ho H., (2014) Characterization and seasonal variations of levoglucosan in fine particulate matter in Xi'an, China. *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 64, 1317–1327
- [136] Kourtchev I., Hellebust S., Bell J.M., O'Connor I.P., Healy R.M., Allanic A., Healy D., Wenger J.C., Sodeau, J.R., (2011) The use of polar organic compounds to estimate the contribution of domestic solid fuel combustion and biogenic sources to ambient levels of organic carbon and PM_{2.5} in Cork Harbour, Ireland. *Sci. Total Environ.*, 409, 2143–2155
- [137] Lai C., Liu Y., Ma J., Ma Q., He H., (2014) Degradation kinetics of levoglucosan initiated by hydroxyl radical under different environmental conditions. *Atmos. Environ.*, 91, 32–39

- [138] Křůmal K., Mikuška P., Večeřa Z., (2015) Monosaccharide anhydrides, monocarboxylic acids and OC/EC in PM1 aerosols in urban areas in the Czech Republic. *Atmos. Pol. Res.*, 6, 917–927
- [139] Janoszka K., Czaplicka M., Klejnowski K. (2020). Comparison of biomass burning tracer concentrations between two winter seasons in Krynica Zdroj. *Air Qual. Atmos. Health*, 13, 379–385. <https://doi.org/10.1007/s11869-020-00801-1>
- [140] Janoszka K., Czaplicka M., (2022) Correlation between biomass burning tracers in urban and rural particles in silesia—case study. *Water Air Soil Pollut.*, 233: <https://doi.org/10.1007/s11270-022-05523-x>
- [141] Caseiro A., Oliveira C., (2012) Variation in wood burning organic marker concentrations in the atmospheres of four European cities. *J. Environ. Monit.*, 14, 2261–2269
- [142] Zhu C., Kawamura K., Kunwar B., (2015) Effect of biomass burning over the western North Pacific Rim: wintertime maxima of anhydrosugars in ambient aerosols in Okinawa. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 1959–1973
- [143] Rodrigues E.S., Perron M.M.G., Strzelec M., Proemse B.C., Bowie, A.R., Paull B., (2020) Analysis of levoglucosan and its isomers in atmospheric samples by ion chromatography with electrospray lithium cationisation – Triple quadrupole tandem mass spectrometry. *J. Chrom. A*, 1610, 1–14, <https://doi.org/10.016/j.chroma.2019.60557>
- [144] Strona internetowa <https://www.gov.uk/government/statistical-data-sets/env02-air-quality-statistics>
- [145] Strona internetowa <https://www.statista.com/statistics/1309406/pm25-emissions-selected-cities-in-germany/>
- [146] Pietrogrande, M.C.; Demaria, G.; Colombi, C.; Cuccia, E.; Dal Santo, U. (2022) Seasonal and Spatial Variations of PM10 and PM2.5 Oxidative Potential in Five Urban and Rural Sites across Lombardia Region, Italy. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 19, 7778. <https://doi.org/10.3390/ijerph19137778>
- [147] Dinoi A., Cesari D., Marinoni A., Bonasoni P., Riccio A., Chianese E., Tirimberio G., Naccarato A., Sprovieri F., Andreoli V., Moretti S., Gulli D., Calidonna C.R., Ammoscato I., Contini D. (2017) Inter-Comparison of Carbon Content in PM2.5 and PM10 Collected at Five Measurement Sites in Southern Italy. *Atmosphere*, 8, 243, <https://doi.org/10.3390/atmos8120243>
- [148] Teinilä K., Timonen H., Aurela M., Kuula J., Rönkkö T., Hellén H., Loukkola K., Kousa A., Niemi J.V., Saarikoski S., (2022) Characterization of particle sources

- and comparison of different particle metrics in an urban detached housing area, Finland. *Atmos. Environ.* 272, 118939, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.118939>
- [149] Lan Y., Tham J., Jia S., Sarkar S., Fan W.H., Reid J.S., Ong C.N., Yu L.E., (2021) Peat-forest burning smoke in Maritime Continent: Impacts on receptor PM_{2.5} and implications at emission sources. *Environ. Pol.* 275, 116626, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116626>
- [150] Szmigielski R., Rudziński K.J., Sarang K., Bratkowski J., Prządka Z., Skotak K., Żyfka-Zagrodzińska E., (2019) Analiza chemiczna i środowiskowa pyłu zawieszonego PM_{2.5} w Podkowie Leśnej. Warszawa, http://bip.podkowalesna.pl/wp-content/uploads/2019/04/analiza-podkowa_kjr_rs_final.pdf
- [151] Fine P., Cass G., Simoneit B.R.T., (2002) Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of wood grown in the southern United States. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1442-1451
- [152] Sang X.-F., Chan C.-Y., Engling G., Chan L.-Y., Wang X.-M., Zhang Y.-N., Shi S., Zhang Z.-S., Zhang T., (2011) Levoglucosan enhancement in ambient aerosol during springtime transport events of biomass burning smoke to Southeast China. *Tellus* 63B:129-139
- [153] Fuller G.W., Tremper A.H., Baker T.D., Yttri K.E., Butterfield D. (2014). Contribution of wood burning to PM₁₀ in London. *Atmospheric. Environment.*, 87, 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.12.037>

12. 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. Częstki 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 derywatyzacji 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 Zabrzu 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 $\text{PM}_{2.5}$ $25,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. 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 $\text{PM}_{2.5}$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ 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: lewoglukozy, mannozy i galaktozy w obydwu frakcjach pyłowych. Ponadto najwyższe stężenia w próbkach pyłu oznaczono dla lewoglukozy. Z kolei ze wszystkich badanych markerów galaktoza występuje na najniższym poziomie stężeń.

Podczas przeprowadzonych badań zaobserwowano wyższe stężenia pyłu PM_1 i $\text{PM}_{2.5}$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ oraz OC związanego z tą frakcją pyłową w czasie całej kampanii pomiarowej. Dodatkowo spadek temperatury w okresie jesiennym skutkował 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 $\text{PM}_{2.5}$. Wśród markerów spalania biomasy, lewoglukoza jest dominującym związkiem w każdej frakcji pyłowej, natomiast galaktoza jest markerem występującym w najniższych stężeniach.

W prowadzonych badaniach dotyczących stężenia markerów spalania biomasy w powietrzu podejmowane były próby określenia korelacji pomiędzy stężeniem lewoglukozy a stężeniem pyłu oraz węgla organicznego związanego z frakcjami pyłowymi PM_1 i $\text{PM}_{2.5}$. 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 lewoglukozy 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 PM₁ 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 µg/m³, co stanowi 26,5 i 55,1 % oznaczonej zawartości OC związanej z pyłem PM₁ 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.

13. 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 µg/m³. The determined average concentration of organic carbon associated with the PM₁ during the measurement campaign was 4.66 µg/m³. For the PM_{2.5}, the mean organic carbon concentration during the campaign was determined to be 10.3 µg/m³. As part of the work, concentrations of biomass burning markers were determined. The average sum of their concentrations associated with the PM₁ and PM_{2.5} during the measurement campaign was 34.1 and 157 ng/m³, 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 PM₁ and 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 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 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 PM₁ and 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 PM₁ and 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 PM₁ 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 µg/m³, representing 26.5 and 55.1% respectively of the determined OC content associated with PM₁ 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.

14. Dorobek naukowy

PUBLIKACJE

- **Janoszka K.**, Czaplicka M., Correlation between biomass burning tracers in urban and rural particles in Silesia – case study, *Water, Air, & Soil Pollution* (2022), 233, 62, <https://doi.org/10.1007/s11270-022-05523-x>
- Czaplicka M., Klyta J., Komosiński B., Konieczny T., **Janoszka K.**, Comparison of Carbonaceous Compounds Emission from the Co-Combustion of Coal and Waste in Boilers Used in Residential Heating in Poland, Central Europe, *Energies* (2021), 14, 5326, <https://doi.org/10.3390/en14175326>
- **Janoszka K.**, Czaplicka M., Klejnowski K., Comparison of biomass burning tracer concentrations between two winter seasons in Krynica Zdrój, *Air Quality, Atmosphere & Health* (2020), 13, 379-385, <https://doi.org/10.1007/s11869-020-00801-1>
- **Janoszka K.**, Czaplicka M., Methods for determination of biomass burning tracers in environmental samples-review, *Journal of Separation Science* (2019), 42, 319-329, <https://doi.org/10.1002/jssc.201800650>
- Klejnowski K., **Janoszka K.**, Czaplicka M., Characterization and seasonal variations of organic and elemental carbon, and levoglucosan in PM₁₀ in Krynica Zdroj, Poland, *Atmosphere* (2017), 8(10), 190, <https://doi.org/10.3390/atmos8100190>

MATERIAŁY KONFERENCYJNE I INNE

- Klyta J, **Janoszka K.**, Czaplicka M., Rachwał T., Jaworek K., Comparison of carbonaceous compounds emission from co-combustion of wood pellet and waste in boilers used in residential heating in Poland, Central Europe., w: *Książka Poszerzonych Abstraktów*, (eds.) Marianna Czaplicka, i inni. (10.2022), ISBN 978-83-60877-23-4
- Czaplicka M., **Janoszka K.**, Biomass burning tracers in urban and rural particles in Silesia – Poland, 16th International Conference on Environmental Science and Technology Rhodes, Greece, 4 to 7 September 2019

- **Janoszka K.**, Czaplicka M., Porównanie stężeń spalania biomasy z dwóch sezonów zimowych w Krynicy Zdrój, w: Książka Poszerzonych Abstraktów, (eds.) Marianna Czaplicka, i inni. (10.2019), ISBN 978-83-60877-11-1
- **Janoszka K.**, Determination of biomass burning tracers in air samples by GC/MS, E3S Web of Conferences, (2018), 28, <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20182801015>

PROJEKTY

- 01.05.2015 - 30.04.2019: Wykonawca, ACTRIS-2 Aerosols, Clouds, and Trace gases Research Infrastructure H2020-INFRAIA-2014-2015 w ramach projektu Horyzont 2020, Kierownik: dr inż. Krzysztof Klejnowski
- 01.06.2017 - 31.12.2017: Kierownik, Specjacja lewoglukozy w depozycji, projekt własny w ramach Dotacji dla Młodych Naukowców, Badania własne IPIŚ PAN

KONFERENCJE

- XXV Konferencja „Nowoczesne Metody Instrumentalne w Analizie Śladowej”, Łódź 12-13.12.2022
- XII Konferencja Naukowa „Ochrona Powietrza w Teorii i Praktyce”, Zakopane 18-21.10.2022
- V Ogólnopolska Konferencja Naukowa “Zastosowania chromatografii w pracach naukowych” 25.06.2021
- XI Konferencja Naukowa „Ochrona Powietrza w Teorii i Praktyce”, Zakopane 22-25.10.2019
- XIV Konferencja Naukowa POL-EMIS 2018 „Aktualne problemy w inżynierii i ochronie atmosfery”, Boguszów-Gorce 20-23.06.2018
- 6 Konferencja Polskiego Towarzystwa Spektrometrii Mas, Warszawa-Miedzeszyn 23-26.04.2018
- XXI Konferencja „Nowoczesne Metody Instrumentalne w Analizie Śladowej”, Warszawa 08-09.12.2016

POSTERY

- „Stężenie monosacharydów związanych z frakcjami pyłu zawieszonego PM₁ oraz PM_{2.5}”, Katarzyna Janoszka, Katarzyna Jaworek, XXV Konferencja Nowoczesne Metody Instrumentalne w Analizie Śladowej, 12-13.12.2022
- „Comparison of Carbonaceous Compounds Emission from Co-Combustion of Wood Pellet and Waste in Boilers Used in Residential Heating in Poland, Central Europe.” Justyna Klyta, Katarzyna Janoszka, Marianna Czaplicka, Tomasz Rachwał, Katarzyna Jaworek, XII Konferencja Naukowa „Ochrona Powietrza w Teorii i Praktyce”, 18-21.10.2022
- „Porównanie stężeń spalania biomasy z dwóch sezonów zimowych w Krynicy Zdrój” M. Czaplicka, K. Janoszka, XI Konferencja Naukowa Ochrona Powietrza w Teorii i Praktyce, 24.10.2019
- „Biomass burning tracers in urban and rural particles in Silesia – Poland”, M. Czaplicka, K. Janoszka, 16th International Conference on Environmental Science and Technology CEST 2019, 04-07.09.2019
- „Comparison of biomass burning tracers during winter season 2017/2018 in Krynica – case study”, K. Janoszka, M. Czaplicka, K. Klejnowski, ACTRIS-2 Final General Meeting, 01.04.2019
- „Oznaczanie znaczników spalania biomasy metodą GC/MS”, XIV Konferencja Naukowa POL-EMIS 2018, 21.06.2018
- „GC/MS method for determination of levoglucosan in wet deposition”, 6 Konferencja Polskiego Towarzystwa Spektrometrii Mas, 24.04.2018
- „Contribution of wood burning tracers to PM₁₀ in Poland - winter case study”, 4th ACTRIS-2 General Meeting, 19.04.2018
- „Zastosowanie GC/MS do oznaczania zawartości markerów spalania biomasy w powietrzu”, XXI Konferencja Nowoczesne Metody Instrumentalne w Analizie Śladowej, 09.12.2016