



Doctoral Thesis

Primary emission and secondary formation of organic aerosol from domestic wood burning

Author(s):

Heringa, Maarten Frans

Publication Date:

2011

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-007243013> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 20087

Primary emission and secondary formation of organic aerosol from domestic wood burning

A dissertation submitted to

ETH ZÜRICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

MAARTEN FRANS HERINGA

M.Sc. degree in Chemistry, Universiteit van Amsterdam

born on 29.01.1978

citizen of The Netherlands

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Urs Baltensperger, examiner
Prof. Dr. Thomas Peter, co-examiner
Dr. André Prévôt, co-examiner
Prof. Dr. Ralf Zimmermann, co-examiner

2011

Abstract

Atmospheric aerosols, defined as a suspension of solid or liquid particles in air, have an important influence on human well-being. Exposure to high aerosol concentrations, e.g. during smog events, can lead to direct adverse health effects. In addition, long-term exposure to moderate aerosol concentrations has been associated with increased mortality and was found to increase the risk of cardiopulmonary and lung cancer. Furthermore, biogenic and anthropogenic aerosols influence the Earth's climate by reflecting and absorbing solar radiation and changing the cloud's optical properties and lifetime. Therefore, better characterization of the ambient aerosol is necessary to reduce the uncertainties in future climate predictions and to make better estimations of various health effects. In addition, information about the contribution of different sources to the ambient aerosol is needed to identify and quantify main sources of ambient particulate matter (PM) to form a solid basis for future legislations.

Atmospheric aerosols are a complex mixture and their composition depends on local and regional sources. In general the predominant chemical components of PM with an aerodynamic diameter $< 1\mu\text{m}$ (PM_{10}) can be grouped into nitrate, sulfate, ammonium, organic aerosol (OA) and black carbon (BC) with the carbonaceous aerosol (OA+BC) being a significant or major fraction. OA can consist of primary organic aerosol (POA), which is directly emitted as particles, and secondary organic aerosol (SOA) which is formed in the atmosphere through the oxidation of gaseous organic precursors followed by condensation of the less volatile products. Emissions from domestic wood burning in winter have a major influence on PM_{10} levels in Alpine valleys but also contribute to total PM levels in major cities.

Several measurement campaigns were performed to characterize the primary emissions, the secondary aerosol formation and the aging process of the emissions of different types of residential wood burners using an Aerodyne high resolution aerosol mass spectrometry (HR-TOF-AMS). The AMS was deployed for the on-line quantification and characterization of the bulk OA. The high resolution organic mass spectrum (MS) can be used as a fingerprint of different types of OA and gives information about the elemental O:C ratio which can be used as an estimate for the degree of oxygenation of the OA and its hygroscopicity.

Characterization of the primary emissions from a pellet boiler and a log wood burner was performed at the wood burner test facility of the Lucerne University of Applied Sciences and Arts. Emissions from a 15kW pellet boiler were dominated by BC and OA during the startup phase and bad burning conditions whereas refractory inorganic components like potassium salts were the main fraction of the PM emissions during stable burning conditions. The emissions from the log wood burner consisted mainly of OA and BC. Generally, OA concentrations peaked directly after the wood was ignited/added followed by an increase in BC. Overall, BC was found to be the largest fraction of the PM. The O:C ratio of the OA from the pellet burner during stable conditions was 1.6 which is higher than the 0.8 - 1.0 found for highly aged SOA found in ambient aerosol. The O:C ratio of the log wood burner was in the range of 0.2 - 0.6 during the high concentration periods with increasing values up to 1.7 during the burnout or smoldering phase. The Van Krevelen plot revealed that the OA properties produced by both burners fall on a single line with a slope of -0.56 and an intercept of 1.7. The intercept indicates a backbone for the hydrocarbons (O:C = 0) with an average of 2.5 double bond equivalents (DBE) for a 10 carbon molecule or 4

DBE for a 20 carbon molecule. The DBE for the oxygen containing molecule $C_xH_yO_z$ follows the formula $0.15x + 0.28x \cdot O:C + 1$.

Emission factors, SOA formation and the aging of OA under simulated ambient conditions were tested using two different log wood burners and a residential pellet burner. Experiments were performed during three smog chamber campaigns at the Paul Scherrer Institute. All three burners, an old log wood burner (1960), a modern log wood burner (2009) and a modern pellet burner (2005), showed higher emission factors for BC, POA and SOA during the startup phase compared to the flaming phase. Total emission factors after five hours of aging, defined as BC + POA + SOA, were found to be very similar for the two log wood burners during the starting phase. However, when the flaming phase was reached, the emissions of the old log wood burner decreased by only 37% whereas the modern log wood burner showed a decrease of 86%. In comparison, the average emission factor during the first four minutes after the start of the pellet burner was ~ 4 times lower compared to the starting phase of the two log wood burners. During stable combustion, the carbonaceous emission factor of the pellet burner was 10 to 60 times lower compared to the modern log wood burner and the old log wood burner, respectively. After five hours of aging, the OA was dominated by SOA having an average contribution of 77% for the starting phase and flaming phase experiments with the log wood burners and the starting phase of the pellet burner. No SOA formation was observed for the stable burning phase of the pellet burner. Primary organic emissions from the three different burners showed a wide range in O:C atomic ratio (0.19 - 0.60) for the starting and flaming conditions, which also increased during aging.

Different sources of POA have been successfully extracted from ambient AMS data using positive matrix factorization (PMF). However, SOA sources and their contributions to the ambient OA are still unknown. SOA produced from the filtered emissions of three different anthropogenic sources, a log wood burner, a Euro 2 diesel car and a 2-stroke scooter, were characterized and compared to the SOA from α -pinene, a biogenic SOA precursor. At unit mass resolution (UMR), SOA spectra of these four sources showed high similarity with Pearson's r values > 0.94 for the correlations between the different SOA types. Similarly to the relatively fresh semi-volatile oxidized OA in the ambient aerosol, the dominant peaks in the HR-MS, m/z 43 and 44, are dominated by the oxygenated ions $C_2H_3O^+$ and CO_2^+ , respectively. The atomic O:C ratios were found to be the range of 0.25 - 0.55 where, on average, the diesel SOA showed the lowest O:C ratio followed by SOA from wood burning, α -pinene and the scooter. Grouping the ions based on their carbon number revealed that there was a negative correlation between the fraction of small ions and the O:C ratio. The HR data of the four sources could be clustered and separated using principal component analysis (PCA). The model, explaining 79% of the variance, showed a significant separation of sources and clustering of the duplicate experiments on the first two principal components. Projection of ambient SOA spectra resolved by PMF showed that the approach is useful to identify large contributions of the tested SOA sources to ambient SOA.

Zusammenfassung

Atmosphärische Aerosole, definiert als eine Suspension fester oder flüssiger Partikel in Luft, beeinträchtigen das menschliche Wohlbefinden. Hohe Aerosolkonzentrationen, z. B. während Smogepisoden, können zu direkten negativen Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit führen. Zudem wurden längerfristige moderate Konzentrationen mit erhöhter Mortalität und einem erhöhten Risiko von Herz-Lungen-Krankheiten und Lungenkrebs in Verbindung gebracht. Im Weiteren beeinflussen biogene und anthropogene Aerosole das Klima der Erde durch Reflexion und Absorption von Solarstrahlung sowie durch Veränderung der optischen Eigenschaften und der Lebenszeit von Wolken. Eine bessere Charakterisierung von Feinstaub in der Umgebungsluft ist nötig, um die Unsicherheiten in Klimavorhersagen zu reduzieren und die verschiedenen gesundheitlichen Auswirkungen besser abzuschätzen. Zudem ist das Wissen über den Beitrag verschiedener Quellen zu Feinstaub notwendig zur Identifizierung und Quantifizierung der wichtigsten Quellen und somit zur Schaffung solider Grundlagen für zukünftige Gesetzgebungen.

Atmosphärische Aerosole sind eine komplexe Mischung, und ihre Zusammensetzung hängt von lokalen und regionalen Quellen ab. Die dominierenden chemischen Komponenten von Feinstaub mit einem aerodynamischen Durchmesser $< 1 \mu\text{m}$ (PM_{10}) sind Nitrate, Sulfate, Ammonium, organische Aerosole (OA) und schwarzer Russ (BC). Der kohlenstoffhaltige Anteil (OA + BC) ist bedeutend, oft gar dominierend. OA kann aus primärem Aerosol bestehen (POA), welches direkt in die Luft emittiert wird, oder aus sekundärem OA (SOA), welches in der Atmosphäre aus der Kondensation von weniger flüchtigen Produkten der Oxidation gasförmiger organischer Vorläuferstoffe gebildet wird. Emissionen aus Holzheizungen haben im Winter einen grossen Einfluss auf die PM_{10} -Konzentrationen in den Alpentälern, sie tragen auch zu den Feinstaubkonzentrationen in Städten bei.

Mit einem hoch-auflösenden Aerosol-Massenspektrometer (HR-TOF-AMS) wurden mehrere Messkampagnen durchgeführt, die zum Ziel hatten, die primären Emissionen, die sekundäre Aerosolbildung sowie den Alterungsprozess der Emissionen verschiedener Typen von kleinen Holzöfen zu untersuchen. Mit dem AMS wurde die Quantifizierung und Charakterisierung der Aerosolgesamtmasse vorgenommen. Die hoch-aufgelösten organischen Massenspektren (MS) können als Fingerabdruck verschiedener OA-Typen verwendet werden, und sie liefern Informationen über das elementare O:C-Verhältnis, welches zur Abschätzung des Grads der Oxidierung und der Hygroskopizität von OA verwendet werden kann. Die Charakterisierung der primären Emissionen aus einem Pellet-Heizkessel und einem Holzofen wurde an der Holzofen-Test-Einrichtung der Fachhochschule Luzern durchgeführt.

Während der Startphase und während schlechter Brennbedingungen waren die Emissionen eines 15 kW Pellet-Heizkessels dominiert von BC und OA. Schwerflüchtige anorganische Komponenten wie zum Beispiel Kaliumsalze machten den Hauptteil der Feinstaubemissionen während stabiler Brennbedingungen aus. Die Emissionen eines Holzofens bestanden zu einem Grossteil aus OA und BC. Im Allgemeinen machten die OA-Konzentrationen den höchsten Anteil an PM aus. Das O:C-Verhältnis von OA aus dem Pellet-Heizkessel während stabiler Bedingungen betrug 1.6 und war somit höher als die Werte von 0.8 – 1.0, welche in stark gealtertem Feinstaub gefunden wurden. Das O:C-Verhältnis des Holzofens lag in den Phasen mit hohen Konzentrationen im Bereich von 0.2 – 0.6 und erhöhte sich in der Abbrand-

und der Schwelphase auf 1.7. Das Van Krevelen-Diagramm zeigte, dass die Eigenschaften von OA aus den beiden Öfen auf eine einzelne Linie fallen, welche eine Steigung von -0.56 und einen Achsenabschnitt von 1.7 aufweist. Der Achsenabschnitt deutet auf eine Hauptkette der Kohlenwasserstoffe ($O:C = 0$) mit durchschnittlich 2.5 Doppelbindungsäquivalenten (DBE) für ein Molekül mit 10 Kohlenstoffatomen oder 4 DBE für ein Molekül mit 20 Kohlenstoffatomen hin. Das DBE für sauerstoffhaltige Moleküle $C_xH_yO_z$ folgt der Formel $0.15x + 0.28x \cdot O:C + 1$.

Emissionsfaktoren, SOA-Bildung und das Altern von OA unter simulierten Bedingungen wurden mit zwei verschiedenen Holzöfen und einem privaten Pellet-Ofen getestet. Die Experimente wurden am Paul Scherrer Institut während drei Smogkammer-Kampagnen durchgeführt. Alle drei Öfen, ein alter Holzofen (1960), ein moderner Holzofen (2009) und ein moderner Pellet-Ofen (2005) zeigten höhere Emissionsfaktoren für BC, POA und SOA während der Startphase im Vergleich zur Brennphase. Die Emissionsfaktoren für BC + POA + SOA nach fünf Stunden Alterung waren für die beiden Holzöfen während der Startphase sehr ähnlich. Wenn jedoch die Brennphase erreicht wurde, verringerten sich die Emissionen des alten Holzofens nur um 37%, diejenigen des modernen Holzofens jedoch um 86%. Der durchschnittliche Emissionsfaktor während der ersten vier Minuten nach dem Start des Pellet-Ofens war im Vergleich zu der Startphase der zwei Holzöfen ~ 4 mal tiefer. Während stabiler Bedingungen waren die Kohlenstoffemissionsfaktoren des Pellet-Ofens im Vergleich zum modernen und alten Holzofen 10 bis 60 mal tiefer. Nach fünf Stunden Alterung war OA dominiert von SOA, mit einem durchschnittlichen Anteil von 77% für die Start- und Brennphase-Experimente mit den Holzöfen und der Startphase des Pellet-Ofens. Für die stabile Brennphase des Pellet-Ofens wurde keine SOA-Bildung beobachtet. Die atomaren O:C-Verhältnisse der primären organischen Emissionen der drei verschiedenen Öfen variierten zwischen 0.19 – 0.60 für die Start- und Brennbedingungen, und sie erhöhten sich während des Alterungsprozesses.

Mittels der Anwendung von positiver Matrizenzerlegung (PMF) auf AMS-Daten wurden verschiedenen Quellen von POA in der Umgebungsluft erfolgreich extrahiert. Die SOA-Quellen und ihre Beiträge zu OA sind jedoch noch weitgehend unbekannt. SOA aus den gefilterten Emissionen dreier verschiedener anthropogener Quellen - einem Holzofen, einem Euro 2 Diesel-Auto und einem Roller mit Zweitaktmotor - wurde charakterisiert und mit dem SOA von α -Pinen, einem biogenen SOA-Vorläufer, verglichen. In Einheitsmassenauflösung (UMR) zeigten die SOA-Spektren dieser vier Quellen hohe Ähnlichkeiten (Pearsons r Werte > 0.94 für die Korrelationen der verschiedenen SOA-Typen). Ähnlich wie bei relativ frischem, halbflüchtigem, oxidiertem OA in Umgebungsluft sind die dominanten Peaks in den HR-MS, m/z 43 und 44, dominiert von den oxidierten Ionen $C_2H_3O^+$ und CO_2^+ . Die atomaren O:C-Verhältnisse liegen im Bereich von 0.25 - 0.55. Das Diesel-SOA wies das kleinste O:C-Verhältnis auf, gefolgt von SOA von Holzfeuerungen, α -Pinen und dem Roller. Die Gruppierung der Ionen nach ihrer Kohlenstoffatom-Anzahl zeigte eine negative Korrelation zwischen dem Anteil kleiner Ionen und dem O:C-Verhältnis. Die HR-Daten der vier Quellen konnten mittels Hauptkomponentenanalyse (PCA) gruppiert und getrennt werden. Das Modell erklärte 79% der Varianz und zeigte eine signifikante Trennung der Quellen und ein Clustering der duplizierten Experimente auf den ersten beiden Hauptkomponenten. Die Projektion von PMF-Spektren aus Feldmessungen zeigte, dass der Ansatz für die Identifikation grosser Beiträge der getesteten SOA-Quellen zu SOA nützlich ist.