

Recenzja rozprawy doktorskiej Zbigniewa Jelonka
pt.

“ Petrografia i chemia stałych zanieczyszczeń paliw grillowych wraz z opracowaniem standardów optycznych do ich identyfikacji”

Recenzja została wykonana zgodnie z uchwałą Rady Instytutu Nauk o Ziemi Wydziału Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Śląskiego z dnia 15 czerwca 2021r.

Praca została wykonana na Wydziale Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Śląskiego pod kierunkiem prof. dr hab. Moniki Fabiańskiej w ramach programu „Doktorat Wdrożeniowy” a opiekunem pomocniczym z ramienia przemysłu była mgr Barbara Gąsior.

Dysertacja jest bardzo ciekawym i wartościowym studium prezentującym zastosowanie metod petrograficznych i chemicznych w celu określenia zanieczyszczeń występujących w powszechnie używanych paliwach stałych: węgla drzewnym i wykonanych z niego brykietach oraz pelletach i brykietach wyprodukowanych z biomasy oraz identyfikacji zanieczyszczeń znajdujących się w spalinach powstających podczas spalania paliw grillowych w urządzeniach przeznaczonych do przygotowania posiłków (grille ogrodowe).

Biomasa i węgiel drzewny to paliwa stałe, które człowiek wykorzystuje właściwie od zarania dziejów. Ich zastosowanie rosło do XVIII w, od kiedy to upowszechniło się wykorzystanie węgla kamiennego i koks wyparł węgiel drzewny z zastosowania w hutnictwie. Obecnie, wykorzystanie biomasy jako paliwa w krajach wysoko rozwiniętych jest postrzegane jako przejaw troski ekologicznej o środowisko z uwagi na zerowy bilans dwutlenku węgla dla środowiska przy wykorzystaniu tego typu paliwa (w przeciwieństwie do paliw kopalnych, których spalanie powoduje wzrost ilości CO₂ w bilansie atmosfery). Jednocześnie, w trosce o zasoby drzewostanu, jako paliwo stosuje się produkty uboczne produkcji drewna (zrzynki, korę, odpady z produkcji mebli, wióry, trociny, itd.), rośliny energetyczne lub odpady produkcji roślinnej (np. słoma). Z uwagi na nieregularne kształty tych produktów i małą gęstość nasypową, biomasę zwykle poddaje się rozdrobnieniu i formuje w postaci pelletów lub brykietów, co umożliwia automatyzację procesu podawania paliwa do kotła. Oprócz zastosowania pelletów z biomasy lub wiórków drzewnych jako opału, coraz powszechniejsze jest ich wykorzystanie jako źródło ciepła w urządzeniach

przeznaczonych do przygotowania potraw (grillach). Warto nadmienić, że podczas gdy pellet przeznaczony jako opał podlega badaniom certyfikującym, to pellet wykorzystywany do obróbki cieplnej żywności takim badaniom nie podlega. Innymi paliwami stosowanymi powszechnie w urządzeniach grillowych są węgiel drzewny i brykiety z węgla drzewnego, których standardy badań obejmujące analizę petrograficzną paliwa zostały zawarte w normie PN-EN 1860-2, jednakże stosowanie tej normy dla wyrobów handlowych nie jest obowiązkowe. Wzrost świadomości konsumentów, którzy preferują towary posiadające certyfikaty jakości, powoduje, że badania tych produktów tą metodą są coraz bardziej powszechne. Innym aspektem użytkowania paliw grillowych opartych na węglu drzewnym jest obecność w nich kancerogennych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), które są produktami ubocznymi procesu odgazowania drewna. O ile o obecności tych związków w grillowanej żywności informacje w środkach masowego przekazu i prasie fachowej są powszechne i wszyscy zdajemy sobie o tym sprawę, tak ich koncentracji w samym paliwie nikt dotychczas nie oznaczał. Ogromna większość użytkowników węgla drzewnego uważa to paliwo za bezpieczne, składające się tylko z węgla pierwiastkowego. Podobnie, znikoma jest wiedza na temat zawartości pierwiastków toksycznych w węglu drzewnym dostępnym na rynku polskim, które podczas spalania paliwa mogą być unoszone z gazami spalinowymi i osiadać na grillowanych potrawach. O tym, że zawartość i skład zanieczyszczeń w paliwie (węgiel, olej napędowy, benzyna, gaz ziemny) wpływa na wydajność urządzenia przeznaczonego do ich spalania (kocioł, piec, silnik samochodu) oraz ilość i skład gazów emitowanych do środowiska wiedzą wszyscy i starają się odpowiedzialnie użytkować surowce energetyczne, tak w przypadku paliw używanych do grillowania raczej nikt o tym nie myśli, ale z pewnością te same zasady co do innych, powszechnie stosowanych paliw, stosują się również do paliw użytkowanych w grillach.

Doktorant, w swojej pracy podjął się rozwiązania skomplikowanego zadania oceny składu petrograficznego i chemicznego różnych paliw używanych do grillowania, powiązania tych danych ze składem gazów emitowanych podczas ich spalania oraz opracowania standardów optycznych do identyfikacji zanieczyszczeń w tych paliwach. Z uwagi na specyfikę Doktoratu Wdrożeniowego miał do rozwiązania zadania badawcze w dwóch aspektach: naukowym i wdrożeniowym.

Praca Doktorska rozpoczyna się od 28 stron tekstu (zawierających 7 tabel, 11 rysunków oraz 21 pozycji literaturowych) stanowiącego „przewodnik” do dysertacji, a składającego się ze: a) wstępu b) przedstawienia celów pracy (naukowego i wdrożeniowego),

c) opisu przedmiotu badań, d) opisu metodyk badawczych, e) przedstawienia wyników badań i ich dyskusji, f) podsumowania, f) spisu literatury oraz g) streszczenia.

Recenzent miał pewien problem w ocenie, które publikacje wchodzi w skład Rozprawy Doktorskiej, ponieważ na 4 stronie rozprawy widnieje nagłówek: „**Publikacje wchodzące w skład rozprawy**” i w ramach tego zbioru są wymienione na stronach 4 - 6:

1. Część naukowa (3 publikacje)
2. Część wdrożeniowa
 - 2a. Publikacje Internetowe i książkowe (4 publikacje)
 - 2b. Patenty (2 zgłoszenia patentowe)
3. Pozostałe publikacje naukowe (5 publikacji)
4. Pozostałe publikacje naukowe niezwiązane z tematem doktoratu (5 publikacji)
5. Publikacje popularnonaukowe (4 publikacje)

Wszystkie nagłówki zbiorów poszczególnych publikacji są pisane tą samą czcionką i rozpoczynane od tego samego akapitu, w związku z czym czytelnik (recenzent) ma dylemat, gdzie kończy się zakres wykonanej pracy (w tym przypadku opracowanych publikacji) będącej podstawą uzyskania stopnia naukowego doktora, a gdzie są wymienione inne publikacje Doktoranta, które nie podlegają aktualnej ocenie. Rozwiązaniem tego problemu byłoby nadanie systemu numeracji poszczególnym nagłówkom zbiorów publikacji. Należy domniemywać, że zasadniczy trzon dysertacji stanowi zbiór dwóch artykułów naukowych opublikowanych w renomowanych czasopismach znajdujących się w bazie *Journal Citation Reports* oraz publikacji konferencyjnej opublikowanej w ramach monografii *Renewable Energy Sources: Engineering, Technology, Innovation* będącej pokłosiem konferencji ICORES 2018:

1. **Zbigniew Jelonek**, Agnieszka Drobniak, Maria Mastalerz, Iwona Jelonek. 2020. Assessing pellet fuels quality: A novel application for reflected light microscopy. *International Journal of Coal Geology*, 222, 103433. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2020.103433> (IF= 6.806)
2. **Zbigniew Jelonek**, Agnieszka Drobniak, Maria Mastalerz, Iwona Jelonek. 2020. Environmental implications of the quality of charcoal briquettes and lump charcoal used for grilling. *Science of The Total Environment*, 747, 141267. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141267> (IF= 7.963)
3. **Zbigniew Jelonek**. 2020. Characteristics of commercially available charcoal and charcoal briquettes in the light of petrographic studies. W: (Wróbel M. et al., Eds.), *Renewable Energy Sources: Engineering, Technology, Innovation*, 123-137, Springer. DOI: 10.1007/978-3-030-13888-2_12 ISBN: 978-3-030-13888-2

Jednakże, do dysertacji dołączone są kopie dwóch manuskryptów będących w recenzjach a wymienionych w grupie „Pozostałe publikacje naukowe”:

4. **Zbigniew Jelonek**, Monika Fabiańska, Iwona Jelonek. 2021. *Quantitative assessment of organic and inorganic contaminants in charcoal applied for food processing*. Wg. informacji na str. 4 manuskrypt został przedłożony do wydawnictwa MDPI Resources, ale kopia manuskryptu jest sygnowana przez wydawnictwo Research Square, DOI: <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-369239/v1>
5. **Zbigniew Jelonek**, Agnieszka Drobniak, Maria Mastalerz, Iwona Jelonek. 2021. *Environmental and human health implications of grilling with wood pellets and chips*. Przedłożone do czasopisma Atmospheric Environment.

Załączone deklaracje Doktoranta i współautorów dotyczą wszystkich powyższych pięciu publikacji, wobec czego recenzent zweryfikował wcześniejsze domniemanie i uznał, że wszystkie ww. publikacje stanowią treść recenzowanej rozprawy doktorskiej.

Udział Doktoranta w przygotowaniu *Publikacji 1* wynosił 50%, *Publikacji 2* – 50%, *Publikacji 3* – 100%, *Publikacji 4* – 50%, a *Publikacji 5* – 50% co zostało również potwierdzone przez współautorów stosownymi deklaracjami. Załączone oświadczenia opisują w detalach wkład merytoryczny każdego z Autorów.

W tym miejscu nasuwa się pytanie, dlaczego ostatnie dwie publikacje, przedstawione w zbiorze „Pozostałe publikacje naukowe”, zostały zakwalifikowane do rozprawy, a pozostałe trzy publikacje z tego zbioru – już nie, chociaż ich tematyka ściśle jest związana z tematami poruszonymi w Dysertacji. Wyjściem z tej nietypowej sytuacji byłoby umieszczenie nieopublikowanych manuskryptów w zbiorze „Część naukowa”. Zdaniem recenzenta, oparcie pracy doktorskiej na materiałach nieopublikowanych jest dozwolone. W dalszym ciągu, oprócz postępującej presji na Doktorantach, aby praca doktorska opierała się na opublikowanych artykułach (najlepiej w czasopismach z wysokim współczynnikiem wpływu, IF), co za tym idzie bardziej przypominała wniosek o nadanie stopnia doktora habilitowanego (jak obecnie oceniana Praca), w polskim systemie nauki dopuszczalne jest przedłożenie jako rozprawy doktorskiej, monografii zawierającej dane nieopublikowane (lub opublikowane w szczątkowej formie), które po obronie z reguły zostają opublikowane. Jednocześnie, publikacja danych uzyskanych w czasie realizacji pracy doktorskiej, nie jest wymogiem koniecznym do uzyskania stopnia naukowego doktora przez Doktoranta. Trzeba zauważyć, że rozprawa doktorska, udostępniona w Internecie, wchodzi w obieg naukowy i zawarte tam dane mogą być wykorzystywane i cytowane przez innych naukowców. Zdaniem recenzenta, praca doktorska, która jest warunkiem otrzymania pierwszego stopnia naukowego (doktora) ma pokazać, że Doktorant potrafi zaplanować eksperyment naukowy, odpowiednio dobrać materiały i metody badawcze, opanował warsztat analityczny, zdaje sobie sprawę z

niedoskonałości metod badawczych i na podstawie uzyskanych wyników potrafi wyciągać logiczne wnioski, a ogólny dorobek naukowy jest mniej istotny. Dlatego, chociaż pozostały dorobek naukowy Doktoranta (poza wymienionymi wcześniej pięcioma publikacjami) jest bardzo obszerny i obejmuje 12 publikacji (oraz dwie publikacje, które znajdują się w spisie literatury na str. 32-33 pod pozycjami [3] oraz [19], które z niewiadomych względów nie zostały uwzględnione w wykazie na str. 5-6), nie będzie brany pod uwagę przy recenzji dysertacji.

W ramach części wdrożeniowej powstały cztery publikacje i dwa zgłoszenia patentowe:

dwie publikacje internetowe:

1. Agnieszka Drobniak, **Zbigniew Jelonek**, Maria Mastalerz, Iwona Jelonek. 2021. *Atlas of charcoal-based grilling fuels components*. Indiana University Bloomington. DOI: <https://doi.org/10.14434/ijes.v3i1.31905>
2. Agnieszka Drobniak, **Zbigniew Jelonek**, Maria Mastalerz, Iwona Jelonek. 2021. *Atlas of wood pellet components*. Indiana University Bloomington DOI: <https://data.igws.indiana.edu/pages/search.php?k=ce4dccd7d5&search=%21collection144>

dwie książki:

1. Iwona & **Zbigniew Jelonek**. 2020. Atlas, Obrazy mikroskopowe składników stałych występujących w paliwach typu pellet, brykiet, wyprodukowanych z biomasy. Kraków: Ridero. ISBN 978-83-8221-585-4
2. Iwona & **Zbigniew Jelonek**. 2019. Katalog zdjęć do porównawczej identyfikacji zanieczyszczeń stałych występujących w węglu drzewnym i brykietach z węgla drzewnego metodą mikroskopii optycznej. Kraków: Ridero. ISBN 978-83-8155-888-4

dwie zgłoszenia patentowe:

1. Iwona Jelonek, **Zbigniew Jelonek**, Adam Nocoń, Marta Jach-Nocoń. Zgłoszenie patentowe P.425184: „Solid fuel central heating open-flame or fire-box furnace with the waste gas filtering function. Patent nr 237763 zatwierdzono 11.02.2021r.
2. Iwona Jelonek, **Zbigniew Jelonek**, Adam Nocoń, Marta Jach-Nocoń. Zgłoszenie patentowe P.427826: „Heating boiler for central heating installations, preferably also hot service water, with the function of flue gas purification and method of flue gas purification in such a boiler”. Postępowanie patentowe jest w toku.

Cele pracy (naukowy i wdrożeniowy) zostały szczegółowo opisane w rozdziale 2.

Obejmują one:

1. Wypracowanie standardów identyfikacji zanieczyszczeń w paliwach grillowych w oparciu o mikroskopię optyczną oraz ocenę zagrożeń dla środowiska i zdrowia wynikających z używania tych paliw do bezpośredniej obróbki cieplnej potraw uwzględniając obecność w nich pierwiastków szkodliwych i organicznych związków mutagennych i kancerogennych.

2. Opracowanie katalogu i atlasu obrazów cyfrowych (w wersji książkowej i elektronicznej) zanieczyszczeń występujących w paliwach grillowych do analiz porównawczych wykonywanych przez analityków zajmujących się certyfikacją paliw grillowych oraz ulepszenie identyfikacji zanieczyszczeń we wszystkich rodzajach paliw grillowych w oparciu o opracowaną klasyfikację zanieczyszczeń identyfikowanych mikroskopią optyczną.

Autor, do realizacji swojej pracy wykonywał badania dwóch rodzajów próbek:

1. Paliwa stałe wykorzystywane do obróbki termicznej żywności w urządzeniach grillowych
 - a. węgiel drzewny,
 - b. brykiet z węgla drzewnego,
 - c. pellet drzewny,
 - d. wiórki drzewne.
2. Gazy wytworzone w urządzeniach grillowych podczas spalania ww. paliw.

W rozdziale 3. *Przedmiot badań* zostały uwzględnione tylko ww. stałe paliwa grillowe, traktując je jako zarówno obiekt bezpośrednich badań jak i źródło gazów powstających podczas ich spalania. Zdaniem recenzenta należało w tym miejscu wyróżnić gazy wytworzone w urządzeniach grillowych jako osobny obiekt badań. Jednocześnie recenzent zauważa w tym rozdziale brak informacji na temat ilości analiz wykonanych dla poszczególnych rodzajów próbek. Informacje te znajdują się oczywiście w poszczególnych publikacjach czy manuskryptach, ale taki sposób wyszukiwania informacji kluczowych dla ewaluacji pracy jest mało komfortowy. Załączenie tabeli prezentującej ilości poszczególnych analiz, które zostały wykorzystane do opracowania poszczególnych publikacji byłoby bardzo dobrym przedstawieniem ogromu prac analitycznych wykonanych do realizacji dysertacji. Jednocześnie zupełnie zbędne wydaje się zamieszczenie w tym rozdziale informacji na temat wartości światowego rynku grilla czy ilości producentów urządzeń grillowych na pellet w USA, które to informacje mogłyby być wykorzystane we wstępie do dysertacji.

W celu rozwiązania stawianych problemów Doktorant wykorzystał: analizę petrograficzną w świetle odbitym białym, oznaczenie zawartości pierwiastków toksycznych (Mo, Cu, Pb, Zn, Ni, Mn, Sr, Cd, Ba, Ce, Hg, Co, Te, Zr, Se, Cr, Ag, As, Sn i Bi) i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) stałych paliw grillowych oraz analizę gazów spalinowych (temperatura, ilość pyłów i skład cząsteczkowy) powstałych podczas spalania tych paliw. Zestawienie i opis wykorzystanych metod badawczych, sprzętu analitycznego oraz sposobu przygotowania próbek do badań zostało szczegółowo opisane w

rozdziale 4 *Metodyka*. Dobór zastosowanych metod badawczych, reprezentujących najwyższy poziom we współczesnej petrografii i chemii jest bardzo dobry i otrzymane wyniki umożliwiają odpowiedź na tezy postawione w Pracy. Z przedstawionych oświadczeń wynika, że Doktorant przygotował wszystkie próbki do analiz oraz wykonał wszystkie analizy chemiczne i petrograficzne. Fakt, że analiza danych została wykonana wspólnie z naukowcami z Indiana University w Bloomington, USA dowodzi, że Pan Zbigniew Jelonek potrafi współpracować w międzynarodowych zespołach badawczych, co w obecnej dobie globalizacji i wielowątkowego rozwiązywania problemów badawczych jest koniecznością w celu dokładnego rozwiązania stawianych celów. Analizując treść tego rozdziału zauważa się pewne nieścisłości, które wymagają wyjaśnienia:

- a. Na str. 14 Autor pisze: „Materiał ten został rozdrobniony, przesiany przez sita 1-0,5 μm ”, podczas gdy na rys. 7 widać makroskopową strukturę zglądów, więc jest to niemożliwe, aby uziarnienie było 1-0,5 μm , a próbka 20.830 charakteryzuje się rozmiarem cząstek rzędu kilku mm,
- b. Na tej samej stronie: „W przypadku otrzymania różnicy wyników oznaczania każdego z poszczególnych składników w tolerancji < 4%, wynik uśredniono [16]. W przypadku otrzymania wyników oznaczania każdego z poszczególnych składników w tolerancji > 4% badanie powtórzono” – jest niejasne, czy są to procenty względne czy bezwzględne oraz jak obliczano średnią w przypadku powtórzenia pomiaru? Czy odrzucano wynik odstający od innych, czy obliczano średnią ze wszystkich pomiarów?
- c. Na stronie 15: Dlaczego do ekstrakcji zastosowano frakcję 0,5-1mm podczas gdy rutynowo wykonuje się ekstrakcję używając próbki analitycznej 0.2 (poniżej 0.2mm)?
- d. Na tej samej stronie: „Analizę ilościową wykonano w oparciu o 5-punktowe krzywe kalibracyjne dla wzorców analitycznych” – brak informacji jakie to były wzorce.
- e. Na tej samej stronie: „przy wartościach współczynników korelacji w zakresie 0,997-0,9998” – czy na pewno uzyskano takie wartości?
- f. Na stronie 16: „Próbkę spalano przez około 15 do 20 minut, aż do uzyskania sprawności cieplnej urządzenia grillowego w zakresie od 2,5 do 3,0%, z efektywnym przepływem spalin na poziomie od 0,081 do 0,089%.” – jak obliczano/wyznaczano zacytowane wartości?

Dopiero w rozdziale 5. Wyniki badań i dyskusja czytelnik dowiaduje się, ile i jakich analiz wykonano w ramach realizacji Rozprawy Doktorskiej. Analizę petrograficzną w świetle odbitym białym wykonano dla 31 próbek węgla drzewnego pozyskanych od producentów z terenu Polski, Czech i Niemiec (dane z tabeli wynikowej, w tekście napisano,

że analizę wykonano dla 32 próbek), 31 próbek brykietów wykonanych wyłącznie na bazie węgla drzewnego (dane z tabeli wynikowej, w tekście napisano, że analizę wykonano dla 32 próbek), 24 próbek pelletów przeznaczonych typowo do grillowania i 5 pelletów drzewnych z przeznaczeniem na użytek energetyczny oraz 7 próbek wiórków drzewnych. Informacja na temat ilości badanych próbek wiórków drzewnych nie jest zawarta w polskojęzycznej części dysertacji, ale jedynie w treści *Publikacji 5*. Jednocześnie w tej samej publikacji jest podane, że analizowano 38 próbek pelletów przeznaczonych do grillowania, a wyniki są przedstawione w formie tabeli statystycznej: ilość próbek, w których wykryto dany składnik, wartości maksymalne, wartości minimalne, wartości średnie i odchylenia standardowe dla poszczególnych składników. Nie zamieszczono szczegółowych wyników poszczególnych próbek. Ponieważ *Publikacja 5* jest manuskryptem przesłanym do recenzji w czasopiśmie, niewykluczone, że recenzenci zażądają przedstawienia szczegółowych wyników badań w formie załącznika do artykułu. Obecnie, gdy czasopisma są dostępne w wersji cyfrowej, rutynowe jest dołączanie do artykułów, cyfrowych baz danych zawierających jednostkowe wyniki analiz, co znacznie uwiarygodnia statystykę omawianą w publikacji. Ponieważ w treści *Publikacji 5* podano, że analizowano 38 próbek pelletów przeznaczonych do grillowania bez podania ich numerów lub kodów, a w „przewodniku do dysertacji” jest mowa o 24 próbkach (o konkretnych numerach), recenzent ma dylemat, czy te 24 próbki są częścią populacji 38 próbek, czy te dwie populacje są rozdzielne. Czytelna tabela z wynikami każdej próbki zamieszczona w polskojęzycznej części dysertacji rozwiałaby te wątpliwości. W opinii recenzenta jest to wystarczająca populacja do rozwiązania postawionych tez Pracy.

W wyniku przeprowadzenia analizy petrograficznej Doktorant wykazał, że węgla drzewnym czy brykietach z węgla drzewnego, oprócz węgla drzewnego występują liczne zanieczyszczenia: biomasa nieprzetworzona termicznie (w tym kora), materia mineralna, metale, rdza, żużel, szkło, tworzywa sztuczne, pak węglowy, koks, ropopochodne, węgiel i inne. Zawartość składników niepożądanych w węglach drzewnych wynosi od 0.0 do 5.6% przy obowiązującej normie PN-EN 1860-2 do 1%. Wykonane badania wykazały, że tylko 40% badanych próbek spełnia normatywne kryteria czystości węgla drzewnego. Zanieczyszczenia (składniki niepożądane) zidentyfikowane w węglach drzewnych stwierdzono również w brykietach produkowanych z węgla drzewnego, a ich sumaryczna zawartość wynosi od 0.3 do 39.6%. Z przebadanych 31 próbek tylko 1 próbka mieści się w normie składników niepożądanych (do 1%). Wśród składników stałych występujących w pelletach przeznaczonych do grillowania, oprócz biomasy zidentyfikowano korę, węgiel, żużel, koks, metal/rdzę, materię mineralną, szkło, popiół i ropopochodne a w pelletach

przeznaczonych do kotłów CO materię mineralną, tworzywa sztuczne, węgiel, ropę naftową, rdzę i metale. Zauważalna jest wyraźna różnica w zawartości składników niepożądanych pomiędzy pelletami grillowymi i energetycznymi (na niekorzyść pelletów grillowych, gdzie zawartość niepożądanych składników osiąga nawet 16.9%). W przypadku wiórków drzewnych, oprócz biomasy wykryto korę, węgiel, metal/rdzę, żużel oraz ropopochodne, a sumaryczna zawartość składników niepożądanych wynosi od 0.9 do 3.5%.

Przeprowadzone przez Doktoranta i cytowane powyżej wyniki analiz petrograficznych mikroskopii optycznej w świetle odbitym białym wykazały nie tyle słuszość, co konieczność rutynowego badania tą metodą wszystkich paliw grillowych (produkowanych na bazie węgla drzewnego i biomasy). Jednocześnie, ciekawe dla użytkowników tych produktów, mogłoby być skorelowanie ilości zanieczyszczeń z ceną produktu (pochodzące z rynku polskiego), co pomogłoby im w odpowiedzialnym wyborze paliwa do swojego grilla.

Oprócz analizy petrograficznej, dla wcześniej wymienionych 31 próbek węgla drzewnych wykonano analizy chemiczne obejmujące oznaczenie zawartości pierwiastków głównych i śladowych oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. W opinii recenzenta, podobnie jak w przypadku badań petrograficznych, jest to wystarczająca populacja do rozwiązania postawionych tez Pracy.

Spośród pierwiastków głównych (Fe, Ca, P, Mg, Na, K, Sr – których nie wymieniono w rozdziale 4.2 na str. 14), najwięcej w badanych węglach występuje wapnia, do 4.1% wag. Wyniki tych badań są przedstawione na rys. 9 (str. 25), ale brak jest tabeli wynikowej tych badań. Zawartości pierwiastków śladowych (w tym toksycznych) są przedstawione w Tabeli 5. W tekście, na stronie 24, przeprowadzono tylko omówienie statystyczne wyników bez jakiegokolwiek komentarza interpretacyjnego. Dyskusja na temat toksyczności poszczególnych pierwiastków i ich potencjalnego wpływu na organizm człowieka w związku z użytkowaniem węgla drzewnego jest przeprowadzona w *Publikacji 4*, ale zdaniem recenzenta główne wnioski powinny pojawić się w polskojęzycznym „przewodniku do Dysertacji”. Podobnie, jak w przypadku badań zawartości pierwiastków w węglu drzewnym, tak i wyniki badań zawartości WWA zostały przedstawione w postaci tabeli (Tabela 7), ale skomentowane tylko bardzo lakonicznie, a po szerszy komentarz należy sięgnąć do *Publikacji 4*. Badania przeprowadzone przez Doktoranta wykazały obecność w ekstraktach z węgla drzewnego 25 różnych WWA z wyraźną dominacją związków pięciopierścieniowych, w tym znaczne stężenia benzo(a)pirenu. Wartości współczynnika kancerogenności bliskie 1, oraz równoważników toksyczności (TEQ) i mutagenności (MEQ) wskazują na wysoki poziom rakotwórczości bituminów obecnych w węglach drzewnych. Na stronie 26 napisano: „należy

zwrócić uwagę, że uzysk ekstraktu z węgla drzewnego wahał się znacznie w granicach 0.06-0.35 % wt. i był powiązany z techniką produkcji węgla drzewnego (Tabela 6.).”, jednakże w cytowanej Tabeli 6 nie ma informacji na temat wydajności ekstrakcji próbek węgla. Zdaniem recenzenta byłaby wartościowa identyfikacja techniki produkcji węgla drzewnego na rysunkach załączonych do *Publikacji 4*, przedstawiającym dystrybucję WWA (Fig. 2) oraz korelacje wskaźników obliczonych na jej podstawie (Fig. 4) oraz dalsza dyskusja w tekście w kontekście wpływu metody produkcji węgla drzewnego na dystrybucję WWA.

Osobnym obiektem badań w Dysertacji były gazy spalinowe powstające podczas spalania paliw grillowych: 33 próbek węgla drzewnego oraz 41 próbek brykietów z węgla drzewnego pochodzących z 7 różnych krajów (większość z Polski). W opinii recenzenta, podobnie jak w przypadku wcześniej omawianych badań, jest to wystarczająca populacja do rozwiązania postawionych tez Pracy.

Wyniki badań w zakresie PM_{1-10} , NO_x , CO, O_2 , CO_2 i temperatury gazów powstających podczas spalania brykietów węglowych i węgla drzewnego, w formie statystycznej przedstawiono na rys. 10 (str. 29). Niestety, ani w części polskojęzycznej, ani w *Publikacji 2*, gdzie zostały opublikowane te wyniki recenzent nie znalazł tabeli wynikowej przedstawiającej uśrednione analizy gazu dla poszczególnych próbek (pomiar był dynamiczny i skład gazów zmieniał się w czasie pomiaru). Do publikacji nie została dołączona również tabela zawierająca dokładne zawartości zanieczyszczeń w poszczególnych próbkach, które to wartości zostały skorelowane z parametrami gazów spalinowych na Fig. 19 w *Publikacji 2*. Wyniki badań wskazują, że statystycznie bardziej emisyjnym paliwem w zakresie PM_{1-10} , CO i CO_2 jest brykiet z węgla drzewnego. Szczególnie jest to zauważalne w przypadku najbardziej niebezpiecznych produktów spalania: cząstek stałych i tlenku węgla. Zdaniem recenzenta zastosowana jednostka zawartości cząstek stałych (g/m^3 , rys. 10) jest zbyt mało dokładna. Prezentowane średnie wartości dla brykietów $0.02 g/m^3$ a dla węgla drzewnego $0.01 g/m^3$ mogą wahać się odpowiednio od 0.015 do 0.025 i od 0.006 do 0.014 powodując, że błąd względny oznaczenia może wynosić odpowiednio 25% i 40%! Zastosowanie jednostki mg/m^3 znacznie poprawiłoby dokładność prezentowanych wartości i zniwelowało problem dokładności analitycznej.

Wyniki z pomiarów spalin w zakresie $PM_{2.5}$, PM_{10} , NO_2 , NO, CO i CO_2 emitowanych podczas spalania pelletów i wiórków drzewnych zostały przedstawione tylko w statystycznej formie na rys. 11. Niestety, w *Publikacji 5*, gdzie zostały zamieszczone te wyniki również nie ma tabeli prezentującej wyniki pomiarów dla poszczególnych próbek. Ponieważ *Publikacja 5* jest manuskrytem wysłanym do recenzji, niewykluczone, że recenzent z ramienia

czasopisma będzie wnioskował o dołączenie tabeli ze szczegółowymi wynikami analiz w postaci załącznika. Analizując prezentowane wyniki zauważa się, że średnia emisja cząstek stałych jest o około $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a emisja CO ponad 2-krotnie wyższa dla zrębków drzewnych niż dla pelletu przy porównywalnych stężeniach innych zanieczyszczeń. Recenzent zauważa nieścisłość pomiędzy rys. 11 i tekstem na str. 30: na rys. 11 koncentracje pyłów są podane $\mu\text{g}/\text{cm}^3$, podczas gdy w tekście w $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Podsumowując, Dysertacja jest dobrze skonstruowana, układ poszczególnych rozdziałów (oraz załączników-publicacji) jest właściwy: pierwsza prezentowana publikacja (*Publikacja 1*) opisuje zastosowanie mikroskopii optycznej do oceny jakości paliw pelletowych, kolejne (*Publikacje 2 i 3*) wprowadzają nas w temat wpływu jakości węgla drzewnego i produkowanych z niego brykietów na środowiskowe aspekty ich wykorzystania (zawartość zanieczyszczeń w spalinach), w *Publikacji 4* omawiane są zanieczyszczenia węgla drzewnego pierwiastkami szkodliwymi i wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi, a w *Publikacji 5* omawiane są problemy środowiskowe i zdrowotne wykorzystania wiórków i pelletów drzewnych.

Reasumując, pomimo stwierdzonych nielicznych błędów lub niejasności, recenzowana Dysertacja reprezentuje bardzo wysoki poziom pracy naukowej. Prezentuje i wyjaśnia wiele ważnych aspektów dotyczących charakterystyki petrograficznej węgla drzewnych i wyprodukowanych z nich brykietów oraz pelletów z biomasy przeznaczonych do grillowania, ilości i składu pierwiastków toksycznych i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w węglu drzewnym oraz składu gazów powstających podczas spalania węgla drzewnego i brykietów z węgla drzewnego w urządzeniach grillowych. Jest to interesujący i wartościowy punkt odniesienia dla naukowców (nie tylko petrografów i chemików), ale i lekarzy, dietetyków, toksykologów, ekologów czy statystyków, ponieważ wnioski zostały wyciągnięte w oparciu o wyniki badań znacznej populacji próbek analizowanych najnowocześniejszymi metodami badawczymi. Praca jest dobrze skonstruowana i przejrzysta. Wnioski odpowiadają postawionym tezom. Bardzo ważny jest aspekt wdrożeniowy Dysertacji, który poprzez publikacje atlasu obrazów mikroskopowych i katalogu zdjęć składników stałych występujących w paliwach grillowych (w wersji cyfrowej i książkowej) z pewnością przyczyni się łatwiejszej identyfikacji zanieczyszczeń w tych paliwach przez szersze grono petrografów, a co za tym idzie do bardziej powszechnego testowania użytkowanych paliw i eliminacji z rynku producentów niesolidnych, oferujących paliwa złej jakości. Również szersza dyskusja w prasie lub mediach elektronicznych, którą zapoczątkował Doktorant w cytowanych publikacjach popularnonaukowych powinna być

kontynuowana i rozwijana o aspekty poruszane w Dysertacji (obecność pierwiastków szkodliwych i WWA w węglu drzewnym i paliwach produkowanych na jego bazie).

Moim zdaniem recenzowana rozprawa doktorska Pana Zbigniewa Jelonka spełnia wszystkie wymogi stawiane pracom mającym na celu uzyskanie tytułu doktora, określonego w Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. Ustaw nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami) i wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Nauk o Ziemi Wydziału Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie Pana mgra Zbigniewa Jelonka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie chciałbym także zaproponować wyróżnienie Pana Zbigniewa Jelonka za rozprawę doktorską z powodu następujących aspektów:

- zastosowanie i umiejętne zinterpretowanie wyników szerokiego wachlarza najnowocześniejszych badań petrograficznych, chemicznych i technicznych, które w większości Doktorant wykonał osobiście,
- wypracowanie standardów (atlas i katalog) do identyfikacji zanieczyszczeń stałych występujących w paliwach grillowych metodą mikroskopii optycznej w świetle odbitym białym,
- opracowanie klasyfikacji zanieczyszczeń stałych identyfikowanych metodą mikroskopii optycznej w świetle odbitym białym w pelletach i wiórkach drzewnych (produktach dotychczas nie poddawanych analizie tego typu),
- przedstawienie po raz pierwszy wyników kompleksowych analiz chemicznych węgla drzewnego w zakresie występowania pierwiastków szkodliwych i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych,
- powiązanie występowania szkodliwych składników dymu powstającego podczas spalania paliw grillowych z zawartością w nich substancji niepożądanych,
- złożenie dwóch wniosków patentowych (w tym jeden pozytywnie rozpatrzony i uzyskany patent) na system oczyszczania spalin z pyłów zawieszonych,
- wybitnej działalności naukowej potwierdzonej artykułami opublikowanymi w prestiżowych i wysoko notowanych czasopismach naukowych (International Journal of Coal Geology (IF= 6.806) oraz Science of The Total Environment (IF= 7.963)).

Danuta Wierzbicka