

Dr hab. inż. Barbara Kozielska, prof. PŚ  
Politechnika Śląska w Gliwicach  
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki  
Katedra Ochrony Powietrza  
Tel. 32 237 15 30  
e-mail: Barbara.Kozielska@polsl.pl

Gliwice, 2021-12-22

## **RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

**mgr Natalii Ziola**

**pt.: „Identyfikacja źródeł emisji zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego na podstawie jakościowej i ilościowej charakterystyki substancji węglowej w pyłe zawieszonym”**

wykonanej pod kierunkiem dr hab. Marioli Jabłońskiej, prof. UŚ  
i promotora pomocniczego dr. inż. Krzysztofa Klejnowskiego

### **1. Przedmiot recenzji**

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska mgr Natalii Ziola zatytułowana „*Identyfikacja źródeł emisji zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego na podstawie jakościowej i ilościowej charakterystyki substancji węglowej w pyłe zawieszonym*” przygotowana pod opieką promotora głównego, którym była dr hab. Mariola Jabłońska, profesor Uniwersytetu Śląskiego oraz promotora pomocniczego dr. inż. Krzysztofa Klejnowskiego, a realizowana w Instytucie Nauk o Ziemi Wydziału Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Śląskiego w Sosnowcu oraz w Instytucie Podstaw Inżynierii Środowiska, Polskiej Akademii Nauk w Zabrze.

### **2. Podstawa wykonania recenzji**

Niniejsza recenzja została sporządzona w związku z uchwałą Rady Naukowej Instytutu Nauk o Ziemi Wydziału Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Śląskiego z dnia 19 października 2021 roku, na podstawie pisma Dziekana Wydziału Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Śląskiego – Pana prof. dr. hab. Leszka Marynowskiego.

Recenzję wykonano w oparciu o dostarczony egzemplarz pracy doktorskiej.

### 3. Zasadność podjętej tematyki

Jakość powietrza atmosferycznego, obecnie, jest jednym z najważniejszych problemów środowiskowych. Dotyczy on szczególnie krajów rozwiniętych i rozwijających się, w tym też Polski. Niestety Polska, od lat, zajmuje jedno z pierwszych miejsc w klasyfikacji państw o najbardziej zanieczyszczonym powietrzu w Europie, a standardy jakości powietrza są przekraczane na dominującym jej obszarze, w szczególności jeśli chodzi o pył zawieszony. Zważywszy na fakt, iż pył zawieszony charakteryzuje się różną wielkością cząstek i zmiennym składem chemicznym, w zależności od miejsca występowania i pory roku, stanowi on najpoważniejsze zagrożenie zdrowotne. Składa się głównie z węgla w postaci związków organicznych (w tym mających właściwości mutagenne i kancerogenne), węgla elementarnego, siarczanów, azotanów, chlorków, związków amonowych, związków krzemu, glinu i żelaza czy też składników śladowych jakimi są tzw. metale ciężkie (tj.: Hg, Cd, Pb, Zn, Cu, Ni, As). Głównym źródłem emisji pyłu zawieszonego do powietrza atmosferycznego jest spalanie paliw stałych m.in. węgla, biomasy w indywidualnych systemach grzewczych, jak również procesy spalania w elektrowniach opalanych paliwem stałym i/lub płynnym, procesy produkcyjne oraz transport. Wielkość emisji jak i skład emitowanych zanieczyszczeń pyłowych, szczególnie w aglomeracjach miejsko-przemysłowych, jest silnie zróżnicowana. Szczególnie duży udział węgla kamiennego w strukturze zużycia paliw w Polsce, jak również ciągły wzrost liczby samochodów na drogach, powodujący wzrost ilości spalanej paliwa sprawia, że notuje się rosnące zainteresowanie właśnie emisją z różnych źródeł i składem produktów spalania paliw. Obecne, tylko metody modelowania receptorowego są uznanymi metodami pozwalającymi zidentyfikować pochodzenie pyłu zawieszonego z różnych rodzajów źródeł emisji. Można też wykorzystać analizę głównych składowych, analizę skupień, określenie stosunków stężeń wybranych indywidualów, będących składnikami pyłu zawieszonego czy też stosunków stężeń wybranych zanieczyszczeń powietrza. Częstokroć, aby móc określić pochodzenie pyłu wcześniej wymienionymi metodami (poza modelowaniem), należy przeprowadzić żmudne, wymagające czasu analizy chemiczne poprzedzone etapem przygotowania próbki.

Prowadzone przez Panią mgr Natalię Ziola badania substancji węglowej w pyłe zawieszonym, wykorzystujące metody optyczne, termiczno-optyczne i spektroskopowe do identyfikacji źródeł emisji zanieczyszczeń powietrza, szczególnie na obszarach miejsko-przemysłowych, w mojej ocenie, są jak najbardziej uzasadnione i aktualne. Podjęta w pracy tematyka pozwala również pogłębić wiedzę o stężeniach substancji węglowej w powietrzu atmosferycznym, co jest bardzo istotne nie tylko z naukowego, ale i praktycznego punktu widzenia w kontekście zdrowia ludzi. Należy także podkreślić, że prowadzone tak kompleksowe pomiary przez Zespół, w skład którego wchodzi Doktorantka, są pierwszymi takimi w Polsce.

#### 4. Charakterystyka pracy

Rozprawa doktorska została napisana w oparciu o cykl czterech powiązanych tematycznie wieloautorskich publikacji wydanych w latach 2020-2021. W trzech z nich, opublikowanych w *Atmosphere*, Doktorantka jest pierwszym, natomiast w wydanej w *Aerosol and Quality Research* - drugim autorem. Zgodnie z zamieszczonymi w pracy oświadczeniami udział Doktorantki w przygotowaniu publikacji wynosił od 30% do 55% i polegał między innymi na współudziale w planowaniu badań i ich przeprowadzeniu, kuracji danych, ich wizualizacji. W tym kontekście należałoby jednak wyjaśnić, czym różnił się wkład Doktorantki (55%) od jednej ze Współautorów (40%) w pracę pt.: „*Long-term eBC measurements with the use of MAAP in the polluted urban atmosphere (Poland)*” ponieważ oświadczenia Auterek są identyczne.

Całkowity współczynnik wpływu *Impact Factor (IF)* wg bazy Journal Citation Reports (JCR) zgodny z sumaryczny rokiem wydania, dla cyklu publikacji będących podstawą do ubiegania się o stopień doktora wynosi 10,793 (310 pkt MNiSW), a sumaryczny *IF* wszystkich publikacji, w których Doktorantka jest współautorką to 20,899 (560 pkt MNiSW). Jest to wynik bardzo dobry, jak na ten etap kariery naukowej i świadczy o wysokim poziomie zrealizowanych przez Nią badań.

Zbiór publikacji poprzedzony jest 72 stronicowym przewodnikiem zawierającym podziękowania, wykaz publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej oraz pozostałych publikacji Doktorantki, w których jest współautorką, streszczenie, a na str. 68-72 skany oświadczeń współautorów publikacji, pojawiające się również na końcu pracy jako oryginały. Dublowanie ww. dokumentów w pracy są dla mnie niezrozumiałe. Siedem stron przewodnika to spis literatury obejmujący 151 pozycji, w tym ponad 75% opublikowanych w ostatnim dziesięcioleciu.

Doktorantka ogólnie nakreśliła problem związany z pyłowymi zanieczyszczeniami powietrza w Polsce, a bardziej szczegółowo zajęła się substancją węglową stanowiącą około 40% masy  $PM_{2,5}$  i 30%  $PM_{10}$ . Wyjaśniła wszelkie niejasności związane z definicjami substancji węglowej, które są ściśle powiązane z metodami pomiarowymi. Wykazała, iż mimo licznych badań dotyczących substancji węglowej prowadzonych na świecie w ciągu ostatniej dekady, w Polsce w odniesieniu do pyłu zawieszonyego prowadzone są jedynie badania struktury i morfologii substancji węglowej za pomocą skaningowej oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej, a istnieje potrzeba wdrożenia szybkich, kompleksowych badań struktury (analiza jakościowa) i określenia stężenia substancji węglowej (analiza ilościowa) w celu monitorowania i identyfikacji źródeł emisji. Wobec powyższego pani mgr Natalia Ziola zdefiniowała główny cel rozprawy doktorskiej, którym była „*identyfikacja źródeł zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego na podstawie udziału ilościowego składników substancji węglowej oraz jej własności strukturalnych w pyłach atmosferycznych w regionie silnie zurbanizowanym i przemysłowym*” oraz sprecyzowała trzy tezy

badawcze. Następnie zamieściła streszczenia przeprowadzonych badań własnych w postaci przewodnika po czterech artykułach, dokonała podsumowania i sformułowała wnioski.

Pierwszy artykuł „The role of PM<sub>2.5</sub> chemical composition and meteorology during high pollution periods at a suburban background station in southern Poland” („Rola składu chemicznego PM<sub>2.5</sub> i meteorologii w okresach dużego zanieczyszczenia na stacji tła pozamiejskiego w południowej Polsce”), został opublikowany w *Aerosol and Air Quality Research*. Przedstawiono w nim pomiary jonów nieorganicznych oraz materii węglowej, na którą składały się węgiel organiczny (OC) i węgiel pierwiastkowy (EC) w pyłe drobnym PM<sub>2.5</sub>. Do analizy OC i EC wykorzystano termiczno-optyczny analizator węgla z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID). Badania były prowadzone w 2018 roku (sezon grzewczy obejmował miesiące styczeń-marzec i październik-grudzień, natomiast sezon niegrzewczy kwiecień-wrzesień) na stacji pomiarowej o charakterze podmiejskim w Raciborzu. W rocznym okresie pomiarowym stężenie PM<sub>2.5</sub> 38 razy przekroczyło wartość 50 µg·m<sup>-3</sup> (od 50,2 µg·m<sup>-3</sup> do 129,8 µg·m<sup>-3</sup>). Tak wysokie stężenia pyłu drobnego odnotowano tylko w okresie grzewczym (średnioroczne stężenie PM<sub>2.5</sub> wynosiło 39,4 µg·m<sup>-3</sup>), w stabilnych warunkach meteorologicznych. W tych warunkach pył PM<sub>2.5</sub> zawierał ok. 52% węgla całkowitego (TC), z czego ponad 86% stanowił węgiel organiczny podczas, gdy dla stężenia pyłu PM<sub>2.5</sub> poniżej 10 µg·m<sup>-3</sup> udział TC wynosił 34%. Generalnie w pyłe drobnym, niezależnie od jego stężenia w powietrzu, udział węgla pierwiastkowego jest na poziomie 5-7%, a na stężenie węgla całkowitego ma wpływ głównie węgiel organiczny. W pracy zaobserwowano również, że pierwotny węgiel organiczny (POC) jest odpowiedzialny za wzrost udziału OC, natomiast za wzrost stężenia pyłu zawieszonego PM<sub>2.5</sub> odpowiada wyższy udział wtórnego aerozolu organicznego (SOC) w tworzeniu OC. W artykule wykazano również, że warunki meteorologiczne, występujące jesienią i zimą, sprzyjają występowaniu epizodów wysokich stężeń pyłu drobnego (PM<sub>2.5</sub> > 50 µg·m<sup>-3</sup>). W tych warunkach temperatura powietrza ma istotny wpływ na występowanie EC i POC. Szczególnie powstawanie pierwotnych cząstek substancji węglowej wiąże się oddziaływaniem lokalnych źródeł emisji, takich jak spalanie paliw stałych i biomasy w celach grzewczych. Wykazano również, że w Raciborzu w sezonie niegrzewczym wiatry z kierunku północno-zachodniego powodują napływ zanieczyszczeń z drogi publicznej nr 23788 oraz z centrum miasta. Na jakość powietrza w Raciborzu mają również wpływ napływające masy powietrza z aglomeracji rybnicko-jastrzębskiej, Czech, Kędzierzyna-Koźła oraz Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego.

W artykule pt.: „Temporal variability of equivalent black carbon components in atmospheric air in southern Poland” („Zmienność czasowa komponentów czarnego węgla w powietrzu atmosferycznym południowej Polski”) opublikowanym w *Atmosphere* przedstawiono badania równoważnika substancji węglowej eBC w powietrzu atmosferycznym na stacji mającej charakter tła miejskiego w Zabrze w okresie

od 1 kwietnia 2019 do 31 marca 2020 roku, w którym wyodrębniono sezon niegrzewczy od 1 kwietnia do 30 września 2019 roku i sezon grzewczy od 1 października 2019 do 31 marca 2020 roku. Do pomiarów wykorzystano etalometr AE33, za pomocą którego prowadzono ciągłe pomiary absorpcji światła przez cząstki czarnego węgla (BC). Pomiary były wykonywane przy siedmiu różnych długościach fali od bliskiego ultrafioletu do bliskiej podczerwieni, a mianowicie 370 nm, 470 nm, 520 nm, 590 nm, 660 nm, 880 nm i 950 nm. Wybór tych długości fal umożliwił Autorce oszacowanie w całkowitej masie czarnego węgla udziału węgla pochodzącego ze spalania paliw kopalnych ( $eBC_{ff}$ ) i spalania biomasy ( $eBC_{bb}$ ). Równolegle były mierzone parametry meteorologiczne. Niezależnie od pory roku zaobserwowano wyższe stężenia  $eBC_{ff}$  w porównaniu do  $eBC_{bb}$ . Należy podkreślić, że w trakcie pomiarów miały miejsce 22 epizody, gdzie  $eBC_{ff}$  stanowił 100% eBC, a dla  $eBC_{bb}$  odnotowano tylko jeden taki przypadek. Otrzymane wyniki analizowano biorąc pod uwagę sezonowość i zmienność miesięczną oraz godzinową. Uogólniając, w sezonie niegrzewczym stężenia eBC były stosunkowo niskie, szczególnie w godzinach popołudniowych. Wraz z początkiem sezonu grzewczego zaobserwowano stopniowy wzrost stężenia eBC, szczególnie widoczny w godzinach 7:00-9:00, a następnie w godzinach 17:00-23:00. Mimo znaczących sezonowych różnic w stężeniach  $eBC_{ff}$  i  $eBC_{bb}$  procentowy ich udział w eBC był zbliżony i odpowiednio wynosił ok. 71-73% i ok. 27-29% niezależnie od sezonu. W pracy podjęto też próbę powiązania stężeń eBC,  $eBC_{ff}$  i  $eBC_{bb}$  ze stężeniami pyłu  $PM_{10}$ ,  $SO_2$ ,  $NO_x$ ,  $NO_2$ ,  $NO$ ,  $O_3$  oraz CO (dane ze stacji WIOŚ). Najsilniejszą korelację odnotowano pomiędzy badanymi równoważnikami a CO w całym okresie pomiarowym i  $NO_x$  oraz  $PM_{10}$  w sezonie grzewczym, natomiast w okresie niegrzewczym pomiędzy eBC a CO oraz  $eBC_{ff}$  a  $NO_x$  i  $PM_{10}$ . Należy podkreślić, że korelacja pomiędzy stężeniami eBC,  $eBC_{ff}$  i  $eBC_{bb}$  a wymienionymi wcześniej zanieczyszczeniami, z wyjątkiem ozonu, były wysokie i statystycznie istotne, szczególnie w sezonie grzewczym. . Analiza mas powietrza w Raciborzu wskazuje, że w okresie grzewczym największy wpływ na stężenie eBC miała emisja ze źródeł komunalno-bytowych (sektor południowo-zachodni), a w okresie niegrzewczym emisja ze źródeł lokalnych (sektor południowo-wschodni).

W trzecim artykule zatytułowanym „Seasonality of the airborne ambient soot predominant emission sources determined by raman microspectroscopy and thermo-optical method” („Sezonowość dominujących źródeł emisji sadzy w powietrzu określona za pomocą mikrospektroskopii ramanowskiej i metody termooptycznej”) opublikowanym w *Atmosphere* Autorka przedstawiła badania sadzy atmosferycznej związanej z pyłem  $PM_{2,5}$  pobranej na stacji monitoringowej o charakterze podmiejskim w Raciborzu. Pomiary były prowadzone w 2017 roku w okresie grzewczym (styczeń-luty) oraz niegrzewczym (czerwiec-lipiec). Do analizy pobranych próbek pyłu zawieszzonego oraz próbek referencyjnych tj. sadzy pochodzącej ze spalania drewna, ze spalania węgla kamiennego i ze spalin z silnika z zapłonem samoczynnym wykorzystano technikę mikrospektroskopii ramanowskiej.

Na podstawie otrzymanych widm Ramana dla próbek referencyjnych i obliczonych stosunków powierzchni pasm oraz intensywności pasm przy odpowiednich częstościach drgań identyfikowano źródła emisji sadzy atmosferycznej. Wskazano, że najbardziej czułym parametrem spektralnym różnicującym różne źródła sadzy jest stosunek powierzchni pasm D1<sup>a)</sup> do G<sup>b)</sup>. Przy czym stosunek  $D1_A/G_A > 1$  jest charakterystyczny dla sadzy pochodzącej z silników Diesla, natomiast  $D1_A/G_A < 1$  dla sadzy pochodzącej ze spalania węgla i drewna. W oparciu o powyższe wysnuło wniosek, iż dominującym źródłem sadzy w Raciborzu w sezonie grzewczym było spalanie węgla i spalanie biomasy, natomiast w sezonie niegrzewczym sadza pochodząca ze spalania w silniku Diesla.

Metodę termo-optyczną (ang. *Thermal-Optical Transmittance - TOT*) wykorzystano do oznaczenia węgla organicznego (OC) i węgla pierwiastkowego (EC) zgodnie z protokołem EUSAAR\_2. Otrzymane wyniki tą metodą skorelowano z wynikami uzyskanymi przy pomocy mikrospektroskopii ramanowskiej, potwierdzając wysnute wcześniej wnioski.

Czwarty artykuł „Long-term eBC measurements with the use of MAAP in the polluted urban atmosphere (Poland)” („Długoterminowe pomiary eBC z wykorzystaniem MAAP w zanieczyszczonej atmosferze miejskiej (Polska)”) opublikowany również w *Atmosphere* przedstawia ciągle pomiary równoważnika substancji węglowej eBC w powietrzu atmosferycznym na stacji mającej charakter tła miejskiego w Zabrze w latach 2009-2020 (od października 2009 roku do grudnia 2020 roku). Do badań wykorzystano automatyczny wielokątowy fotometr absorpcyjny (ang. *Multi-Angle Absorption Photometer - MAAP*). W analizie wyników wzięto pod uwagę średnioroczne stężenia eBC, także z podziałem na sezony grzewcze i niegrzewcze. Ponadto zbadano wpływ parametrów meteorologicznych, stężeń wybranych zanieczyszczeń tj.: pyłu PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, O<sub>3</sub> oraz CO na stężenie eBC obejmujące lata 2015-2020. Dodatkowo porównano średnioroczne stężenia eBC z lat 2010–2019 z rocznymi emisjami zanieczyszczeń gazowych i pyłowych, pochodzących z zakładów o znacznej uciążliwości dla środowiska, z danymi dotyczącymi sieci ciepłowniczych, liczby nowo zarejestrowanych pojazdów samochodowych oraz z wydatkami na utrzymanie terenów zielonych (na podstawie danych GUS). Wszystkie dane dotyczyły miasta Zabrze. Wyniki badań pokazują, że stężenia eBC, w jedenastoletnim okresie pomiarowym, wykazują niewielką tendencję spadkową i wyraźne wahania sezonowe (wyższe stężenia w sezonach grzewczych, a niższe w sezonach niegrzewczych). Stężenia eBC są ściśle powiązane ze stężeniami pyłu PM<sub>2,5</sub>. Stosunek stężeń eBC do PM<sub>2,5</sub> w latach 2015-2020 wynosił 0,142 i był praktycznie stały (od 0,135 do 0,149). Doktorantka porównała również wyniki pomiarów eBC w pyłe TSP wykonane etalometrem AE33 i w PM<sub>2,5</sub> za pomocą MAAP z lat 2018-2010, w tym samym punkcie pomiarowym. Zaobserwowała, że stężenia w sezonie grzewczym i nie grzewczym,

---

<sup>a)</sup> D – pasmo wynikające z defektów strukturalnych i chemicznych

<sup>b)</sup> G – pasmo odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań węgiel-węgiel sp<sup>2</sup>

zarejestrowane w obu przypadkach, były zbliżone. Na tej podstawie wyciągnęła wniosek, że eBC kumuluje się głównie w drobnej frakcji pyłu.

Spośród parametrów meteorologicznych jedynie korelacja pomiędzy stężeniami eBC a temperaturą, w całym okresie pomiarowym, była silna, a w sezonie grzewczym i niegrzewczym odpowiednio umiarkowana i słaba. Z kolei prędkość wiatru miała istotny wpływ na stężenia eBC tylko w okresie grzewczym. Silne korelacje pomiędzy stężeniami eBC i CO oraz stężeniami NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub> i NO Autorka tłumaczy z jednej strony dużym wpływem emisji ze źródeł komunikacyjnych, a z drugiej wskazuje na silne oddziaływanie źródeł ze spalania w gospodarstwach domowych i przemyśle. Wysoka korelacja, szczególnie w sezonie niegrzewczym ( $r = 0,84$ ), pomiędzy stężeniami eBC, a stężeniami SO<sub>2</sub> wg Doktorantki jest wynikiem wpływu sektora przemysłowego. Spadek średniorocznego stężenia eBC, w latach 2010–2019 w Zabrze, został powiązany z w/w parametrami pochodzącymi z GUS. Autorka rozprawy wykazała wysokie korelacje pomiędzy wszystkimi wymienionymi parametrami (dodatnie lub ujemne). Uwagę przykuwa silna ujemna ( $-0,94$ ) korelacja pomiędzy średniorocznym stężeniem eBC, a wydatkami na utrzymanie terenów zielonych.

#### **Za główne osiągnięcie Doktorantki, w ocenianej rozprawie, uważam:**

- przeprowadzenie nowatorskich badań substancji węglowej w pyłe zawieszonym w punktach zlokalizowanych na obszarze podmiejskim (Racibórz) i miejskim (Zabrze), zarówno pod względem ilościowym jak i jakościowym,
- wykorzystanie do badań różnych technik optycznych wykorzystujących następujące przyrządy: etalometr model AE33, konfokalny mikroskop ramanowski, analizator termiczno-optyczny (metoda TOT) oraz wielokątowy fotometr absorpcyjny (metoda MAAP),
- zastosowanie w/w technik do identyfikacji różnych źródeł zanieczyszczeń powietrza,
- potwierdzenie, że stężenie pyłu zawieszonego oraz związanej z nim substancji węglowej zmienia się sezonowo i jest znacznie wyższe w okresie grzewczym,
- wykazanie, iż głównymi czynnikami wpływającymi na stężenie substancji węglowej w powietrzu są źródła komunalno-bytowe szczególnie w sezonie grzewczym, natomiast w sezonie niegrzewczym transport i źródła przemysłowe,
- dowiedzenie, iż na stężenie i strukturę substancji węglowej w pyłe ma wpływ rodzaj źródła emisji,

- wykazanie, że przy stężeniach pyłu PM<sub>2,5</sub> przekraczającym 50 µg·m<sup>-3</sup>, węgiel całkowity (TC) stanowi ponad 50%, natomiast niezależnie od sezonu, udział procentowy eBC<sub>ff</sub> (równoważnik węgla pochodzącego ze spalania paliw kopalnych) w eBC (równoważnik substancji węglowej) wynosi ok. 71-73% (stacja pomiarowa w Raciborzu),
- wykazanie, że substancja węglowa jest wiarygodnym wskaźnikiem do oceny jakości powietrza i można ją wykorzystać do identyfikacji źródeł emisji w aglomeracjach miejsko-przemysłowych,
- potwierdzenie, że dotrzymanie standardów jakości powietrza dla stężeń PM<sub>2,5</sub> wymaga znaczącej redukcji emisji cząstek stałych bogatych w węgiel, a co z tym się wiąże potrzebę zmian struktury użytkowania paliw.

## 5. Ocena strony redakcyjnej i językowej

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska jest przygotowana bardzo niestarannie, co znacznie utrudniło jej lekturę. Nie licząc błędów interpunkcyjnych, składniowych i stylistycznych, licznych skrótów myślowych, zdarzają się fragmenty z bezpośrednią kalką językową z języka angielskiego. Co więcej, niektóre zdania/akapity są wtrąceniami nie wynikającymi ze zdań poprzednich. Dopiero prześledzenie dołączonych kopii artykułów czyni pracę bardziej zrozumiałą.

W mojej ocenie zamieszczenie w pracy doktorskiej tabeli zawierającej wykaz skrótów i oznaczeń uczyniłoby tę pracę bardziej czytelną. Dużym mankamentem pracy, przygotowanej w języku polskim, jest również zamieszczenie w niej rysunków i tabel w języku angielskim – kopie z artykułów. W części pracy numeracja tabel jest niezgodna z ich numeracją w tekście przykładowo:

- str. 33 jest tabela 5 powinno być tabela 4;
- str. 34 jest tabela 6 powinno być tabela 5;
- str. 40 jest tabela 7 powinno być tabela 6;
- str. 41, 42, 43 jest tabela 8 powinno być tabela 7;
- str. 42 jest tabela 9 powinno być tabela 8;
- str. 43 jest tabela 10 powinno być tabela 9.

Podpisy pod rysunkami i tabelami też wymagałyby zmian np.:

*„Rysunek 10. Miesięczny przebieg stężeń (...) uśredniony w poszczególnych miesiącach”* należałoby doprecyzować,

*„Rysunek 11. Sezonowy przebieg stężeń eBC (...) rejestrowany dla sezonu grzewczego i niegrzewczego”* do przeredagowania,



„Rysunek 12. Sezonowy przebieg stężeń eBC (...) rejestrowany dla sezonu grzewczego i niegrzewczego (...)”, nie odzwierciedla stanu faktycznego, ponieważ na rys. 12 przedstawione są stężenia PM<sub>2,5</sub> oraz eBC,

Tabela 2, 12, 13, 14 – jest „Współczynniki korelacji porządku rang Spearmana” powinno być Współczynniki korelacji rang Spearmana.

„Tabela 10. Statystyki opisowe serii pomiarów stężeń eBC ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) w całym okresie pomiarowym i w poszczególnych latach” do przeredagowania,

Poniżej przedstawiłam tylko niektóre fragmenty z pracy, które w mojej ocenie wymagałyby przeredagowania:

Str. 10-11: „Wysoka korelacja pomiędzy strukturą sadzy a frakcją węgla EC<sub>4</sub> (...) w sezonie niegrzewczym wskazuje na zwiększony udział emisji z transportu samochodowego, który został potwierdzony analiza kierunku wiatru w tym okresie”.

Str. 18: „Za pomocą metody termiczno-optycznej możliwe jest również wyznaczenie frakcji temperaturowych OC (...) i EC (...), które uwalniane są w trakcie ogrzewania próbki w strumieniu helu (OC) i atmosferze helowo-tlenowej (EC) przy zadanych temperaturach.”

Str. 20: „Substancja węglowa jest cennym miernikiem jakości powietrza do oceny zagrożeń dla zdrowia związanych z cząsteczkami spalania, które nie są w pełni brane pod uwagę przy poziomach masy PM<sub>2,5</sub>. Ponadto kontrola substancji węglowej wymaga zwrócenia większej uwagi na znaczenie pierwotnego zanieczyszczenia PM, które są gorzej wychwytywane; w związku z tym zgodność z normami PM 2,5 niekoniecznie gwarantuje wystarczająco niski poziom węgla pierwiastkowego dla zgodności (WHO, 2021).”

Str. 25: „Potwierdziło to, że Polska jest krajem specyficznym pod względem rodzajów emisji, co również wpływa na skład chemiczny aerozolu atmosferycznego.”

Str. 30: „Zastosowanie wielu długości fal w AE33 umożliwia oszacowanie wpływu spalania paliw kopalnych (eBC<sub>ff</sub>) i spalania biomasy (eBC<sub>bb</sub>) na całkowitą masę BC, bowiem cząstki BC<sub>ff</sub> skutecznie pochłaniają promieniowanie w zakresie od bliskiego ultrafioletu (UV) do bliskiej podczerwieni (IR), podczas gdy cząstki BC<sub>bb</sub> pochłaniają stosunkowo więcej w bliskim UV niż w IR.”

„Poranny wzrost stężeń omawianych frakcji węgla związany jest także ze wzrostem porannego ruchu podczas dojazdów do pracy. Mogło to być również związane z efektem fumigacji w warstwie przyściennej, która przenosi aerozole z nocnej warstwy szczytkowej tuż po wschodzie słońca.”

Str. 39 „Ponadto sprawdzono spójność wyników metody termiczno-optycznej z wynikami spektroskopii Ramana.”

Str. 41: „sadza silnikowa” powinno być sadza pochodząca ze spalin samochodowych,

Str. 44: „Biorąc pod uwagę termicznie ewoluujące frakcje OC i EC.....”

„Rozkład korelacji sugeruje, że sadza w całym okresie pomiarowym pochodziła ze źródeł o temperaturze w przedziale 450-700°C”.

„Dla termicznie ewoluowanych frakcji składowych OC i EC najwyższa korelacja...” przytoczone sformułowania to „żargon analityczny”

Str. 45: „Istotną cechą MAAP jest trójkątny pomiar BC, który odróżnia MAAP od innych urządzeń optycznych, takich jak AE33, który emituje promieniowanie elektromagnetyczne pod jednym kątem (90°).”

Str. 51: „ Można zatem stwierdzić, że drobne cząstki w Zabrze zostały w dużym stopniu zanieczyszczone przez działalność antropogeniczną i związaną z nią emisję BC.”

Str. 52: „Zgodnie z dokumentem z 2019 r. (Bystrzanowski i in., 2019). Do najważniejszych działań.....”

W spisie literatury brakuje pozycji:

Bystrzanowski i in., 2019

Jabłońska i Janeczek, 2019

## 6. Uwagi krytyczne

Lektura rozprawy nasuwa kilka krytycznych uwag/komentarzy:

A. Na str. 6 Autorka pisze:

„...co wskazuje na przekroczenie dopuszczalnych poziomów dla średnich rocznych stężeń  $PM_{2,5}$  i  $PM_{10}$  (odpowiednio 25 i 40  $\mu g \cdot m^{-3}$ ).” Od 1 stycznia 2020 r. w Polsce dopuszczane średnioroczne stężenie  $PM_{2,5}$  wynosi 20  $\mu g \cdot m^{-3}$ , a nie 25  $\mu g \cdot m^{-3}$ <sup>c)</sup> zatem należałoby tę wartość poprawić.

B. Str. 7 „...dane dotyczące transportu i łączności (liczba nowo zarejestrowanych pojazdów)....”  
Jakie dane są brane pod uwagę?

C. Str. 14 „Liczne doniesienia naukowe, oparte na analizie sezonowej zmienności stężeń (.....) (Juda-Rezler i Toczko, 2016).” Czy Doktorantka mogłaby przytoczyć przynajmniej kilka pozycji literaturowych na potwierdzenie tego faktu, a nie tylko jedną?

D. Str. 25 ostatni akapit „Uzyskane wyniki sugerują, że wysokie stężenie  $PM_{2,5}$  w Raciborzu (...) Potwierdziło to, że Polska jest krajem specyficznym pod względem rodzajów emisji, co również wpływa na skład chemiczny aerozolu atmosferycznego.” (po odpowiednim przereklamowaniu tego fragmentu) – na jakiej podstawie można wysunąć taki wniosek, skoro Doktorantka przytoczyła tylko

---

<sup>c)</sup> Obwieszczenie Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 12 kwietnia 2021 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu. Dz.U. 2021 poz. 845

- badania przeprowadzone w Polsce (np. Rogula-Kozłowska i in., 2014; Juda-Rezler i in., 2011; Reizer i Juda-Rezler, 2016)?
- E. Str. 29 dotyczy tytułu artykułu: *„Zmienność czasowa komponentów czarnego węgla w powietrzu atmosferycznym południowej Polski”* – na jakiej podstawie można ocenić zmienność czasową składników czarnego węgla znając jedynie równoważnik czarnego węgla (przez równoważnik rozumiemy zawartość różnych związków chemicznych zawierających w swej budowie węgiel)?
- F. Str. 39 *„Ponadto sprawdzono spójność wyników metody termiczno-optycznej z wynikami spektroskopii Ramana”* – wg słownika VIM „Spójność pomiarowa, to właściwość wyniku pomiaru, przy której wynik może być związany z odniesieniem poprzez udokumentowany, nieprzerwany łańcuch wzorcowań (kalibracji), z których każde wnosi swój udział do niepewności pomiaru. Odniesieniem w tym znaczeniu może być definicja jednostki miary poprzez jej praktyczną realizację, albo procedura pomiarowa zawierająca jednostkę miary dla wielkości innej niż porządkowa albo wzorzec pomiarowy, w tym certyfikowany materiał odniesienia<sup>d)</sup>”. Nie można, w tym wypadku sprawdzać spójności wyników, jeżeli już to równoważność wyników (równoważność metody).
- G. Bardzo ciekawą metodą wykorzystaną do identyfikacji źródeł emisji jest opisana w pracy technika mikrospektroskopii ramanowskiej. Zastanawiam się tylko, dlaczego nie sporządzono widma dla sadzy pochodzącej ze spalania w silniku z zapłonem iskrowym? Czy może wykonano takie badania? Na jakiej podstawie na str. 43 Autorka twierdzi: *„...natomiast średnia  $I_D/I_G$  sadzy zebranej w sezonie niegrzewczym (0,86) sugeruje dominację spalin z silników Diesla (...) z prawdopodobnym udziałem spalin z silników benzynowych.”* Czy sprawdzono udział pojazdów jeżdżących po polskich drogach z silnikiem Diesla w stosunku do pojazdów z silnikami benzynowymi?
- H. Str. 44 Autorka pracy powołuje się na opracowanie Opoczyńskiego (2016) i twierdzi: *„Ponadto ruch kołowy w Polsce jest około 20% mniejszy zimą niż latem”* w mojej ocenie w stosunku do komentowania wyników badań Doktorantki, z takim twierdzeniem byłabym ostrożniejsza ponieważ cytowana pozycja dotyczy danych za rok 2015 (badania były prowadzone w 2017 roku) i tylko dróg krajowych, poza tym sam Autor opracowania zauważa, że w przypadku łagodnych zim nie jest to 20% tylko mniej. Proszę o komentarz.
- I. W badaniach Doktorantka do oznaczania OC i EC zastosowała metodę termiczno-optyczną opartą na transmitancji (TOT). W pracy (pkt. 4.1 i 4.3) wykorzystano analizator optyczno-termiczny (Model 4L Main Oven Assembly) z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID). Analizy prowadzono

---

<sup>d)</sup> [https://www.pca.gov.pl/.../da-06\\_8.pdf](https://www.pca.gov.pl/.../da-06_8.pdf)

zgodnie z protokołem EUSAAR-2. Proszę o dokładne opisanie tego protokołu oraz podanie innych przykładów stosowanych w praktyce analitycznej.

- J. W pracy nie wspomniano o kontroli jakości wyników. W jaki sposób przeprowadzono walidację metody termiczno-optycznej opartej na transmitancji (TOT) wykorzystanej do oznaczania OC i EC? Jaka była granica wykrywalności, granica oznaczalności, jakie stosowano wzorce lub materiały odniesienia?
- K. W jaki sposób był kalibrowany etalometr model AE33 oraz wielokątowy fotometr absorpcyjny model 5012?
- L. Jakimi przesłankami kierowała się Doktorantka (pkt. 4.4) badając zależności pomiędzy stężeniami eBC a wybranymi parametrami meteorologicznymi oraz stężeniami wybranych zanieczyszczeń pyłowych i gazowych z lat 2015-2020; natomiast pomiędzy stężeniami eBC a wybranymi parametrami pobranymi z publicznej statystyki z lat 2010-2019? Dlaczego nie skupiono się na jednym przedziale czasowym?
- M. W pkt. 4.4 Doktorantka analizuje wpływ parametrów meteorologicznych, a także korelacje stężeń wybranych zanieczyszczeń tj.: pyłu PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, O<sub>3</sub> oraz CO na stężenie eBC. Skąd zostały zaczerpnięte dane?
- N. Silna korelacja pomiędzy stężeniem SO<sub>2</sub>, a stężeniem eBC w Zabrze, szczególnie w sezonie niegrzewczym, wg Doktorantki jest wynikiem wpływu sektora przemysłowego. Jakie zakłady przemysłowe znajdujące się na terenie Zabrze emitują do powietrza ditlenek siarki?

## 7. Wnioski końcowe

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska przedstawia wartościowe dane dotyczące substancji węglowej w pyłe zawieszonym na obszarze podmiejskim i miejskim. Istotne, z punktu widzenia ochrony powietrza, są informacje o stężeniach, a także masowym udziale substancji węglowej w pyłe drobnym. Wykorzystane w badaniach metody optyczne, termiczno-optyczne i spektroskopowe, a także analiza korelacji pomiędzy stężeniami substancji węglowej, a parametrami meteorologicznymi, stężeniami typowych zanieczyszczeń powietrza i innymi parametrami umożliwiają identyfikację źródeł emisji zanieczyszczeń do powietrza atmosferycznego.

Przedstawione w punktach 5 i 6 uwagi nie podważają pozytywnej oceny pracy, jednak powinny być dla Doktorantki wskazówką, że praca powinna być skrupulatnie przygotowana, bardziej przemyślana, a to wymaga czasu. Patrząc na daty wydania dwóch z prezentowanych artykułów (czerwiec 2021 roku) Autorka miała go niewiele. Powinna jednak zwrócić uwagę na większą staranność podczas redagowania opracowania.

Mimo wskazanych uchybień, należy uznać pracę za wartościową, a podjęty temat za niezwykle ważny z punktu widzenia problemów związanych z jakością powietrza w Polsce. Oceniając wartość naukową i poznawczą dysertacji stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Natalii Ziola pt.: „*Identyfikacja źródeł emisji zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego na podstawie jakościowej i ilościowej charakterystyki substancji węglowej w pyłe zawieszonym*” spełnia wymogi związane z uzyskaniem stopnia doktora zgodnie z Art. 13 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2013 r. (Dz. U. Nr 65 poz 595 wraz z późn. zm.). **Zgłaszam zatem wniosek** do Rady Naukowej Instytutu Nauk o Ziemi Wydziału Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Śląskiego **o dopuszczenie Pani mgr Natalii Ziola do dalszego etapu postępowania w przewodzie doktorskim w celu nadania jej stopnia doktora.**

Barbara Kowalska