

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Natalii Zioły pt.:
„Identyfikacja źródeł emisji zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego
na podstawie jakościowej i ilościowej charakterystyki substancji węglowej
w pyle zawieszonym”

Recenzję wykonałam na podstawie zlecenia Pana Prof. dr hab. Leszka Marynowskiego,
Dziekana Wydziału Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Śląskiego.

Rozprawa składa się z tekstu podsumowującego wyniki badań oraz czterech publikacji:

1. Błaszczak B., Zioła N., Mathews B., Klejnowski K., Słaby K., 2020. The Role of PM2.5 Chemical Composition and Meteorology during High Pollution Periods at a Suburban Background Station in Southern Poland. *Aerosol and Air Quality Research*, 20: 2433–2447.
2. Zioła N., Błaszczak B., Klejnowski K., 2021, Temporal Variability of Equivalent Black Carbon Components in Atmospheric Air in Southern Poland. *Atmosphere*, 12, 119.
3. Zioła N., Banasik K., Jabłońska M., Janeczek J., Błaszczak B., Klejnowski K., Mathews B., 2021. Seasonality of the Airborne Ambient Soot Predominant Emission Sources Determined by Raman Microspectroscopy and Thermo-Optical Method. *Atmosphere*, 12, 768.
4. Zioła N., Błaszczak B., Klejnowski K., 2021. Long-Term eBC Measurements with the Use of MAAP in the Polluted Urban Atmosphere (Poland). *Atmosphere*, 2, 808.

Impact factor czasopism, w których zostały opublikowane powyżej wymienione teksty wynosi 2,735 (*Aerosol and Air Quality Research*) i 2,686 (*Atmosphere*) a liczba punktów na liście Ministerstwa wynosi odpowiednio 100 i 70. Doktorantka zamieściła informację dotyczącą jej wkładu w powstanie publikacji określonego ilościowo (w procentach) oraz opisowo. Ilościowo wynosił on: 30% (publikacja nr 1), 55% (publikacja nr 2); 50% (publikacja nr 3) oraz 55% (publikacja nr 4).

Uwagi ogólne

1. *Substancja węglowa jako wskaźnik źródeł emisji.* Tytuł pracy „Identyfikacja źródeł emisji zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego na podstawie jakościowej i ilościowej charakterystyki substancji węglowej w pyle zawieszonym” wskazuje, że przedmiotem zrealizowanych badań jest charakterystyka substancji węglowej przeprowadzona w celu identyfikacji źródeł emisji zanieczyszczeń. Substancja węglowa według danych Doktorantki stanowi ponad połowę masy PM_{2,5} w trakcie epizodów wysokich stężeń zanieczyszczenia i około 30% w okresach niskich stężeń. Z tych danych wynika, że od około 70% do ponad 40% składników zanieczyszczeń powietrza to składniki „niewęglowe”. Czy charakterystyka substancji węglowej określa także źródła tych składników czy też można przyjąć, że pochodzą one z innych źródeł? Problem ten nie jest w pracy obiektem dyskusji. Wydaje się też, że celowym byłoby podanie (choćby na podstawie literatury) charakterystyki lokalnych zanieczyszczeń powietrza. Podana w omówieniu informacja, że „pył atmosferyczny składa się głównie z substancji węglowej, soli morskiej, pierwotnego aerozolu, wtórnych aerozoli organicznych i nieorganicznych, a także pierwiastków śladowych” (str. 16) nie charakteryzuje zbyt precyzyjnie lokalnej sytuacji obszaru badań. Być może, zastrzeżenie to stałoby się bezzasadne gdyby tytuł rozprawy brzmiał: „Identyfikacja źródeł emisji zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego **powstałych w trakcie spalania paliw** na podstawie jakościowej i ilościowej charakterystyki substancji węglowej w pyle zawieszonym”.
2. *Lokalne źródła emisji.* W pracy wielokrotnie Autorka wskazuje na lokalne źródła zanieczyszczeń powietrza. Brak jest definicji tego pojęcia (np. odległość źródła od punktu pomiarowego).
3. *Źródła emisji.* Realizacja zadania z zakresu identyfikacji źródeł wymaga zdefiniowania tych źródeł oraz znajomości charakterystyki materiału emitowanego z tych źródeł. Charakterystyka źródeł emisji jest w pracy dość skromna. Dla przeprowadzenia dyskusji na temat źródeł substancji węglowej w oparciu o wyniki analiz z wykorzystaniem spektroskopii Ramana Autorka korzysta z czterech wzorców – sadza z silnika Diesla (z rury wydechowej), dwie próbki z kominków opalanych drewnem oraz jedna próbka pieca domowego opalanego węglem. Należy wziąć pod uwagę faktyczne zróżnicowanie sadzy; np. emisja z silników zależy od typu silnika (silnik Diesla, silnik z bezpośrednim wtryskiem paliwa), trybu pracy, stanu technicznego silnika i in. Sadza z palenisk opalanych drewnem zależy od rodzaju drewna ale też od warunków spalania. Podobne uwagi można

odnieść do spalania węgla w piecach domowych (zróżnicowanie składu węgla, rodzaj pieca, warunki spalania). Nie kwestionując poprawności finalnych wniosków można zadać pytanie, czy większa liczba wzorców nie wpłynęłaby na tok wnioskowania.

4. *Sezonowa zmienność stężeń zanieczyszczeń.* Autorka w swych rozważaniach wyróżnia próbki z sezonu grzewczego i niegrzewczego. Taki sposób przedstawiania problemu zróżnicowania stężeń zanieczyszczeń jest powszechny ale trzeba wziąć pod uwagę, że ukierunkowuje on dyskusję na zróżnicowanie wielkości emisji w tych sezonach (spalanie paliw w sezonie grzewczym). Autorka komentuje zależność pomiędzy różnymi parametrami meteorologicznymi a stężeniem zanieczyszczeń. Brak jest bardziej szczegółowej dyskusji na temat związku stężeń z częstością występowania zjawiska inwersji temperatury.
5. *Metody badań i poboru próbek.* Próbki zostały pobrane w dwu lokalizacjach: Stacji tła miejskiego w Zabrze oraz Stacji tła podmiejskiego w Raciborzu. Dla próbek z obu lokalizacji zastosowano badania z wykorzystaniem innych metod analitycznych (inne urządzenia, inny zakres analiz). Można spodziewać się, że taki plan badań mógł wpłynąć na ograniczenie w zakresie porównania próbek z obu lokalizacji.
6. *Charakterystyka obszaru.* Autorka nie charakteryzuje bliżej obszaru badań. Wobec stwierdzenia, że dla obszaru Zabrze istotne znaczenie ma spalanie paliw w „systemach grzewczych” (str. 22) czytelnik może być zainteresowany jak liczne są piece opalane węglem czy drewnem na tym obszarze. Celowa byłaby też informacja jakie są najistotniejsze źródła przemysłowe i inne w omawianym obszarze.
7. *Perspektywa czasowa pracy.* Materiał badawczy, który jest przedmiotem analiz przedstawionych w poszczególnych publikacjach był zbierany w różnych okresach czasu (art. nr 1 – rok 2018; art. nr 2 – lata 2019-2020; art. nr 3 – rok 2017; art. nr 4 – lata 2009-2020). Zróżnicowanie to utrudnia porównywanie wyników badań i sformułowanie jednoznacznych wniosków.
8. *Analiza substancji węglistej.* Analizy substancji węglistej obecnej w pyłach atmosferycznych bywają przeprowadzane różnymi metodami. Autorka zastosowała podstawowe metody badawcze z wyjątkiem bezpośrednich obserwacji i analiz z wykorzystaniem mikroskopii elektronicznej skaningowej i transmisyjnej (wraz z analizami składu chemicznego metodą EDS, analizą HRTEM). Te stosunkowo łatwo dostępne metody mogłyby pozwolić na ocenę zróżnicowania składników węglistych aerozoli (np. cząstki sadzy o różnej

morfologii, smoliste cząstki kuliste typu „tar balls”). Wyniki te mogłyby być cennym uzupełnieniem wiedzy na temat substancji węglistych oraz ich pochodzenia.

Uwagi dotyczące publikacji

Publikacje wskazują na opanowanie przez Doktorantkę warsztatu analitycznego w dość szerokim zakresie, umiejętności opracowania wyników, ich dyskusji oraz przedstawienia wniosków. Publikacje wnoszą wiele nowych i cennych informacji do poznania węglistych składników aerozoli atmosferycznych (stosunkowo mało poznanych w Polsce) oraz oceny ich źródeł. Informacje te są istotne zarówno z punktu widzenia rozwoju wiedzy jak i praktycznego, umożliwiając racjonalizację działań zaradczych.

W publikacjach można też znaleźć słabsze elementy, głównie związane z dyskusją wyników. Poniżej przedstawiam przykłady.

W artykule: Błaszczak B., Ziola N. i in., 2020, *Aerosol and Air Quality Research*, 20: 2433–2447 w rozdziale *Analytical Procedures* znajdujemy stwierdzenie „If the total concentration of TC and ions exceeded the PM_{2.5} concentration on a given measurement day, such a sample was not included in the calculations.” Brakuje, moim zdaniem, istotnego komentarza jaka jest liczba takich dni (udział wyrażony w procentach?) oraz dyskusji jaka jest przyczyna takich wyników (błędy pomiarowe?; tok przeliczeń?). W tym samym artykule w rozdziale *Variability of PM_{2.5} Concentrations* autorzy stwierdzają: „However, the waste gases emitted from large point sources affect PM_{2.5} concentrations throughout the whole year”. Uwaga ta jest słuszna, niemniej jednak w ramach dyskusji na temat zróżnicowania stężeń PM_{2.5} warto wziąć pod uwagę zróżnicowanie emisji z zakładów energetycznych w cyklu rocznym.

W artykule: Ziola N., Błaszczak B., Klejnowski K., 2021, *Atmosphere*, 2, 808 w rozdziale *Identification of Factors Influencing the Concentration of eBC* Autorzy stwierdzają, że w sezonie nie-grzewczym istotne znaczenie w powstawaniu eBC mają emisje gazowych prekursorów ze źródeł przemysłowych. Brakuje jakichkolwiek informacji, jakie instalacje przemysłowe mogą być uważane za istotne źródła tych prekursorów. W tym samym artykule Autorzy stwierdzają: „In general, the eBC/PM_{2.5} ratios recorded in Zabrze are higher compared to those registered in many urban areas, e.g., Gualalajara (Mexico) (1.4–9.6%), Los Angeles (USA) (1.5–8.8%), and Hong Kong (China) (9.0%) [73]. Therefore, it can be concluded that fine particles in Zabrze were largely polluted by the anthropogenic activities and associated BC. Quite similar eBC/PM_{2.5} values have been reported for New York City (USA) (~13%) [78]

and Helsinki (Finland) [73]”. Porównanie sytuacji Zabrze do miast różniących się położeniem geograficznym (wybrzeża morskie, obszary położone na wysokości ponad 1500 m n.p.m), warunkami meteorologicznymi, liczbą ludności, potencjałem gospodarczym bez szczegółowej dyskusji poszczególnych czynników mogących kształtować lokalne uwarunkowania nie wnosi wartościowych elementów do wnioskowania.

W tym samym artykule Autorzy stwierdzają: “Interestingly, a negative correlation was observed between the concentration of eBC and the number of newly registered vehicles, although it was statistically insignificant”. Wydaje się, że istotnym czynnikiem nie jest liczba nowo zarejestrowanych samochodów ale ich wiek, stan techniczny (na przykład brak filtra cząstek w silniku Diesla), rodzaj silnika (silnik Diesla, silnik z zapłonem iskrowym, silnik z bezpośrednim wtryskiem paliwa). W tym samym artykule Autorzy porównują wydatki na utrzymanie terenów zielonych z koncentracją eBC. Wydaje się, że istotnym czynnikiem może być powierzchnia terenów zielonych, rodzaj roślinności, itp. a nie nakłady finansowe poniesione na ich utrzymanie.

Uwagi szczegółowe

W omówieniu wyników pracy można znaleźć stosunkowo liczne niedociągnięcia i błędy w zapisie. Poniżej podaję kilka przykładów.

Str. 6 „W przeważającej części miasta Zabrze (około 60%) średnie roczne stężenie PM_{2,5} w powietrzu atmosferycznym waha się od 30 – 35 µg/m³”. Brakuje informacji w jakim okresie.

Str. 15 „W warunkach miejskich negatywny wpływ pyłu na środowisko i zdrowie człowieka może być powodowany z jednej strony emisją z lokalnych źródeł, z drugiej strony pył często transportowany jest z odległych obszarów. **Z tego powodu na szkodliwe oddziaływanie pyłowych zanieczyszczeń atmosferycznych głównie narażeni są mieszkańcy aglomeracji miejskich** (powołanie na literaturę)”. Szkodliwe oddziaływanie związane jest ze stężeniem pyłu, jego charakterystyką i składem a nie źródłem (lokalnym czy odległym).

Str. 16 „Pył atmosferyczny składa się głównie z substancji węglowej, soli morskiej, pierwotnego bioaerozolu, wtórnych aerozoli organicznych i nieorganicznych, a także **pierwiastków śladowych** (powołanie na literaturę)”.

Str. 17 Terminologia. „W metodzie optycznej stężenie masowe BC uzyskuje się pośrednio z pomiarów tłumienia światła; w związku z tym należy stosować określenie ekwiwalentu BC –

eBC (literatura). **Jednak w części dotyczącej wyników uzyskanych metodą optyczną obie definicje używane są zamiennie (literatura).”**

Str. 26. Powołanie na tabelę 3 zamiast na tabelę 2.

Brak powołania w tekście w języku polskim na tabelę 3 znajdującą się na stronie 27.

Str. 33. Powołanie na tabelę 5 zamiast na tabelę 4.

Str. 34. „, Ponieważ jednym z głównych źródeł emisji NO₂ jest spalanie stałych odpadów komunalnych lub spalanie biomasy w celu wytworzenia energii ...”. Czy Autorka posiada informacje na temat powszechności spalania odpadów komunalnych w celach grzewczych w Zabrze i okolicach a także spalania biomasy w celach grzewczych? Należy też zwrócić uwagę na inne źródła emisji tlenków azotu w sezonie grzewczym, np. elektrownie i elektrociepłownie a także spalanie gazu w kotłach domowych.

Str. 34. Powołanie na tabelę 6 zamiast na tabelę 5. W tabeli 5 brakuje objaśnień symboli oznaczających parametry meteorologiczne.

Str. 41. Powołanie na tabelę 8 zamiast na tabelę 7.

Str. 41. Powołanie na tabelę 9 zamiast na tabelę 8.

Dalsze omyłki w cytowaniu tabel pomijam. Stwierdzam jednak, że utrudniają one odbiór tekstu.

Błędy literowe (przykłady):

Str 6. „W Racibórze” powinno być „w Raciborzu”.

Str. 19. Do badań pyłu węglowane” powinno być „do badań pyłu węglowego”.

Str. 19. „,..... powiązanie charateru....” powinno być..... „powiązanie charakteru”

Str. 20. „,..... Ekelktronową” powinno być „Elektronową”

Str. 26. „, zostały” – powinno być „została”.

Str. 56. „, czastek ” powinno być „cząstek”.

Ocena pracy

Ocena pracy uwzględnia jej strony dodatnie i niedociągnięcia. Praca wnosi nowe dane do rozpoznania bardzo istotnego pod względem ilościowym składnika aerozoli atmosferycznych czyli substancji węglowych. Składniki te mają znaczący wpływ na bilans energetyczny atmosfery oraz zdrowie ludności. Opublikowane prace dokumentują osiągnięcie przez Panią mgr Natalię Ziółę dojrzałości naukowej przejawiającej się w opanowaniu metod badań,

opracowania wyników, przygotowania artykułów naukowych. Niedociągnięcia zostały omówione we wcześniejszych fragmentach recenzji. Moja ogólna ocena pracy jest wysoka.

Podsumowując stwierdzam, że praca doktorska spełnia kryteria określone w artykule 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki i wnoszę o dopuszczenie jej do dalszych etapów postępowania.

Wanda Wileczyńska-Michalska