

dr hab. inż. Izabela Sówka, prof. uczelni

**Politechnika Wroclawska
Wydział Inżynierii Środowiska
Katedra Inżynierii Ochrony Środowiska**



Plac Grunwaldzki 13
50-377 WROCLAW
tel. (71) 320 25 60
e-mail: izabela.sowka@pwr.edu.pl

R E C E N Z J A

rozprawy doktorskiej mgr Natalii Ziola

pt.

Identyfikacja źródeł emisji zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego na podstawie jakościowej i ilościowej charakterystyki substancji węglowej w pyłe

opracowana w oparciu o uchwałę Rady Naukowej Instytutu Nauk o Ziemi Wydziału Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Śląskiego z dnia 19. października 2021 r.

Praca doktorska mgr Natalii Ziola dotyczy badań ilościowych i jakościowych substancji węglowej w pyłe zawieszonym mających na celu identyfikację głównych źródeł emisji zanieczyszczeń w dwóch lokalizacjach stacji pomiarowych w województwie śląskim tj. w Zabrze (stacja tła miejskiego) oraz w Raciborzu (stacja tła podmiejskiego).

Realizacja pracy w określonym zakresie jest bez wątpienia bardzo istotna w świetle szeroko dyskutowanej oraz komunikowanej m.in. przez Światową Organizację Zdrowia (WHO) tematyce związanej z wpływem zanieczyszczeń powietrza na zdrowie człowieka. Dodatkowo, podjęcie tego typu tematyki badawczej zasługuje na uznanie ze względu na zakres przeprowadzonych badań, oraz kontynuację prac związanych z wcześniej realizowanymi projektami KLIMAT, AIRSILESIA oraz ACTRIS-2, uwzględniających strategiczną dla realizacji badań aerozoli i gazów śladowych infrastruktury projektu ACTRIS.

Rozprawa doktorska Pana mgr Natalii Ziola została przygotowana w formie i układzie obejmującym: listę publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej; listę pozostałych publikacje doktorantki; streszczenie; część wstępną, a w niej omówienie: przedmiotu pracy, terminologii i metod związanych z określaniem substancji węglowej; cel i tezy badawcze; metody badawcze; streszczenia artykułów

wraz z założonymi celami badawczymi, wynikami badań i ich wnioskami, których rozwinięcie i pogłębiona dyskusja znajduje się w załączonych przez autorkę dysertacji recenzowanych publikacjach naukowych; podsumowanie i wnioski; listę projektów badawczych oraz instytucji wspierających realizację prac badawczych; literaturę; oświadczenia współautorów publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej oraz kopie serii czterech publikacji naukowych w czasopismach naukowych stanowiących podstawę przedłożonej do recenzji pracy doktorskiej. Wspomniane artykuły stanowiące podstawę osiągnięć doktorantki to następujące prace naukowe:

- 1) Błaszczak B., Zioła N., Mathews B., Klejnowski K., Słaby K. (2020): The Role of PM_{2,5} Chemical Composition and Meteorology during High Pollution Periods at a Suburban Background Station in Southern Poland. *Aerosol and Air Quality Research*, 20: 2433–2447 (Lista MNiSW na dzień złożenia dokumentacji: 100 pkt, IF 2.735.);
- 2) Zioła N., Błaszczak B., Klejnowski K. (2021): Temporal Variability of Equivalent Black Carbon Components in Atmospheric Air in Southern Poland. *Atmosphere*, 12, 119 (Lista MNiSW na dzień złożenia dokumentacji: 70 pkt, IF 2.686);
- 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 (Lista MNiSW na dzień złożenia dokumentacji: 70 pkt, IF 2.686);
- 4) Zioła N., Błaszczak B., Klejnowski K. (2021): Long-Term eBC Measurements with the Use of MAAP in the Polluted Urban Atmosphere (Poland). *Atmosphere*, 12, 808 (Lista MNiSW na dzień złożenia dokumentacji: 70 pkt, IF 2.686).

W trzech publikacjach, w czasopiśmie pt. *Atmosphere* (pkt 2, 3, 4), mgr Natalia Ziola była pierwszą autorką oraz miała wiodącą rolę z minimum 50% udziałem, oraz w jednej, w czasopiśmie pt. *Aerosol and Air Quality Research* (pkt 1) była drugą wśród pięciu autorów z 30 % udziałem. Przy czym udziały pani mgr Natali Zioly w przedstawionych publikacjach, w których była pierwszą autorką stanowiły kolejno: 55 (pkt. 2), 50 (pkt 3), oraz 55 % (pkt. 4) jej udział w przygotowaniu artykułu.

W ramach prowadzonych prac Pani mgr Natalia Ziola sformułowała następujące tezy pracy doktorskiej (cyt.):

- Zmienność sezonowa stężeń i struktury substancji węglowej umożliwia śledzenie zmian aktywności źródeł emisji zarówno w obszarach zurbanizowanych (na przykładzie Zabrze) jak i terenach podmiejskich (na przykładzie Raciborza);

- Źródła emisji z procesów spalania paliw kopalnych wpływają na rodzaj, stężenie i strukturę substancji węglowej w aerozolu atmosferycznych;
- Dotrzymanie docelowych standardów jakości powietrza dla stężeń $PM_{2,5}$ wymaga znaczącej redukcji emisji cząstek stałych bogatych w węgiel zarówno w obszarach miejskich, jak też na terenach podmiejskich;

oraz jej główny cel polegający na (cyt.): ‘identyfikacji źródeł zanieczyszczeń powietrza na podstawie udziału ilościowego składników substancji węglowej oraz jej własności strukturalnych w pyłach atmosferycznych w regionie silnie zurbanizowanym i przemysłowym, charakteryzującym się różnorodnymi i sezonowo zmiennymi źródłami emisji zanieczyszczeń gazowych i pyłowych.’

Doktorantka, w poszczególnych etapach realizowanych prac, przeprowadziła badania obejmujące m.in.:

- pomiary materii węglowej (OC i AC) na stacji o charakterze podmiejskim w Raciborzu w 2018 roku przy użyciu termiczno-optycznego analizatora węgla z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) (Model 4L Main Oven Assembly; Sunset Laboratory Inc., USA) przy użyciu EUSAAR_2 protokołu (publikacja nr 1);
- pomiary stężeń eBC na stacji o charakterze miejskim w Zabrze w okresie kwiecień 2019-marzec 2020 przy zastosowaniu etalometru AE33 (Magee Scientific) (publikacja nr 2);
- analizy próbek sadzy atmosferycznej pobranych na podmiejskiej stacji monitoringu powietrza w Raciborzu w okresie grzewczym (styczeń-luty) i niegrzewczym (czerwiec-lipiec) w 2017 roku przy zastosowaniu mikrospektrometru ramanowskiego WITec alpha 300R oraz badania OC i EC za pomocą analizatora termiczno-optycznego Sunset Laboratory Inc., (Model 4L Main Oven Assembly; Sunset Laboratory Inc., USA) przy użyciu EUSAAR_2 protokołu. (Model 4L Main Oven Assembly) z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) (publikacja nr 3);
- analizy wyników pomiarów ciągłych stężeń eBC przeprowadzonych na stacji tła miejskiego w Zabrze od października 2009 do grudnia 2020 roku przy zastosowaniu MAAP 5012 (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) (publikacja nr 4);

określając jako cele poszczególnych prac m.in.:

- ocenę roli pierwotnych i wtórnych składników $PM_{2,5}$ w występowaniu podwyższonych stężeń $PM_{2,5}$ oraz zbadanie wpływu warunków meteorologicznych na stężenie oraz skład chemiczny $PM_{2,5}$ na przykładzie Raciborza (publikacja nr 1);
- ocenę wpływu źródeł lokalnych i parametrów meteorologicznych na jakość powietrza w Zabrze oraz analizę wpływu wybranych zanieczyszczeń gazowych na przebieg stężeń eBC (publikacja nr 2);

- sezonową identyfikację źródeł sadzy w regionie zurbanizowanym Śląska na przykładzie Raciborza (publikacja nr 3);
- analizę długoletniego przebiegu stężeń eBC oraz ocenę wpływu parametrów meteorologicznych i stężeń wybranych zanieczyszczeń gazowych na jakość powietrza w Zabrze (publikacja nr 4).

W przygotowanej w sposób syntetyczny części wprowadzającej pracy (rozdział 1) nazwanej przez mgr Natalię Ziola wstępem doktorantka zebrała i przedyskutowała w syntetyczny sposób informacje dotyczące m.in. epizodów wysokich stężeń zanieczyszczeń powietrza w Polsce i ich przyczyn, w tym czynników wpływających na okresowe pogarszanie jakości powietrza na terenach miejskich, wpływu pyłu na zdrowie człowieka oraz środowisko (rozdz. 1.1.), a także usystematyzowała terminologię w zakresie substancji węglowej i jej pomiarów (rozdz. 1.2).

Rozważania autorki przedstawione w części wprowadzającej, szczególnie w rozdziale nr 1.2. uważam za interesujące i wykazujące potrzebę rozwijania badań naukowych zmierzających do opracowania optymalnej metodyki badań struktury i stężeń materii węglowej w kontekście dokładnej i wiarygodnej identyfikacji źródeł emisji zanieczyszczeń powietrza, a także oceny jakości powietrza, przykładowo, poprzez wprowadzenie do programu monitoringu środowiska, jakościowych i ilościowych pomiarów substancji węglowej.

Kolejny istotny element pracy stanowi jej część dotycząca prac badawczych (rozdz. 2-5), w której rozdział nr 2 stanowi o celu i tezach prac badawczych, rozdział nr 3 o metodach badawczych, rozdział nr 4 o najistotniejszych rezultatach przeprowadzonych badań wraz z odniesieniem do ich zakresu i założonych celów oraz tez naukowo-badawczych (które częściowo zostały przeze mnie przedstawione na stronie 2, 3 oraz 4 niniejszej recenzji wraz z przypisaniem do poszczególnych publikacji) przedstawianych kolejno w publikacjach 1-4 stanowiących podstawę osiągnięć doktorantki (rozdziały 4.1-4.4). Zrealizowane przez autorkę dysertacji badania i analizy pozwoliły na potwierdzenie założonych tez badawczych, oraz, ostatecznie, sformułować wnioski końcowe (rozdział 5), z których jako najważniejsze wymienić należy m.in.:

- średnie dobowe stężenia OC, EC, eBC oraz parametry spektralne wykazują zmienność sezonową;
- głównym czynnikiem kształtującym stężenie substancji węglowej w powietrzu jest emisja ze źródeł komunalno-bytowych, których aktywność jest wzmożona w sezonie grzewczym;
- w sezonie grzewczym często dochodzi do tzw. emisji skumulowanej pochodzącej ze spalania paliw stałych i biomasy w celach grzewczych oraz emisji ze spalania paliw płynnych z pojazdów samochodowych;

- wpływ emisji z sektora komunalno-bytowego zmniejsza się w sezonie poza grzewczym przy jednoczesnym wzroście znaczenia emisji z pojazdów samochodowych w kształtowaniu jakości powietrza na obszarach miejskich;
- substancja węglowa emitowana z sektora grzewczego charakteryzuje się stosunkowo wyższym stopniem uporządkowania w strukturze w porównaniu do substancji węglowej emitowanej ze źródeł komunikacyjnych;
- dotrzymanie docelowych standardów jakości powietrza dla stężeń $PM_{2,5}$ wymaga znaczącej redukcji emisji cząstek stałych bogatych w węgiel zarówno na obszarach miejskich, jak też na terenach podmiejskich, co wg autorki oznacza potrzebę zmian struktury paliw i kontroli warunków spalania w celu ograniczenia generowania substancji węglowej z procesów niepełnego spalania.

W tak zwięźle w opisany powyżej przez mnie sposób mgr Natalia Ziola zaprezentowała wyniki badań i analiz – zgodnie z założonym celem głównym dysertacji doktorskiej – zmierzających do wskazania iż substancja węglowa może być wiarygodnym wskaźnikiem jakości powietrza mającym zastosowanie w identyfikacji źródeł emisji zanieczyszczeń powietrza w obszarze miejskim oraz podmiejskim i umożliwia śledzenie zmian struktury użytkowania paliw kopalnych i biomasy, co mogłoby wg mojej opinii, po przeprowadzeniu badań jeszcze na szerszą skalę, stanowić przyczynek do opracowania w warunkach polskich jednego z elementów systemu monitoringu, a także kontroli aktywności źródeł emisji zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego na terenach miejskich.

Rozprawa doktorska mgr Natalii Ziola jest przygotowana w przemyślany i syntetyczny sposób – poniżej zwrócę tylko uwagę na kilka zagadnień natury polemicznej:

1. W streszczeniu rozprawy (str. 6, akapit 6) wskazane zostały dane dotyczące stężeń pyłu $PM_{2,5}$ na terenie miasta Zabrze i Raciborza. Proszę o przedstawienie przez autorkę dysertacji źródła zaprezentowanych danych.
2. W streszczeniu rozprawy (str. 8, akapit 3) autorka dysertacji stwierdza iż (cyt): ‘ (...) *W obu przypadkach, stężenia eBC wykazywały silną ujemną korelację z temperaturą powietrza (r od $-0,54$ do $-0,63$), przy czym wyższe wartości współczynników korelacji (r) stwierdzono w sezonie niegrzewczym (r od $-0,41$ do $-0,49$). W sezonie grzewczym korelacja stężeń eBC z temperaturą powietrza była niska (MAAP, $r = -0,27$) lub nieistotna statystycznie (AE33, $r = 0$). Wysoka korelacja ujemna stężeń eBC z temperaturą powietrza dla całego okresu pomiarowego potwierdza dominujący udział emisji z sektora komunalno-bytowego na jakość powietrza w Zabrzu. Niskie temperatury powietrza występujące zimą sprzyjają intensywnemu spalaniu paliw stałych i biomasy w celach grzewczych. W sezonie grzewczym nastąpiło wyraźne osłabienie*

relacji stężeń eBC z temperaturą powietrza. Maksymalne stężenie eBC wystąpiło w listopadzie podczas gdy najniższa temperatura powietrza została odnotowana w styczniu. Niska korelacja stężeń eBC z temperaturą powietrza wskazuje na dominujący wpływ lokalnych źródeł emisji. (...)

Proszę o szczegółową analizę powyższych zapisów oraz wyjaśnienie zdefiniowanych w ten sposób stwierdzeń.

3. W streszczeniu rozprawy (str. 9, akapit 1) autorka dysertacji pisze iż (cyt): ‘ (...) *W sezonie grzewczym stężenie eBC w ciągu doby zmniejszało się wraz ze wzrostem prędkości wiatru, a więc w badanym obszarze występowały warunki meteorologiczne sprzyjające dyspersji zanieczyszczeń, tym samym oczyszczaniu powietrza atmosferycznego. (...)*’

Proszę o informację jak autorka dysertacji definiuje ‘oczyszczanie powietrza atmosferycznego’?

4. W rozdziale 1.1 (str. 15, akapit 3) autorka dysertacji pisze iż (cyt): ‘ (...) *Dotyczy to przede wszystkim dużych aglomeracji miejskich, np. Warszawskiej, w której jako główną przyczynę przekroczeń dopuszczalnych wartości pyłu wskazano oddziaływanie emisji komunikacyjnej (Juda-Rezler i Toczko, 2016). (...)*’

Proszę o szczegółową analizę powyższych zapisów poprzez prezentację konkretnego tzw. studium przypadku.

5. W rozdz. 1.2 (str. 20, akapit 4) autorka dysertacji stwierdza iż (cyt): ‘ (...) *Badania nad strukturą substancji węglowej były przedmiotem licznych prac w ciągu ostatniej dekady. W odniesieniu do jakości powietrza w Polsce, badania te obejmowały głównie skaningową oraz transmisyjną mikroskopię elektronową. (...)*’

Proszę o przytoczenie przykładów wyników badań w tym zakresie.

6. W rozdz. 3 (str. 23) autorka dysertacji prezentuje tabelę zbiorczą w zakresie zastosowanych metod badawczych. Zestawienie uwzględnia również lokalizację pomiarów, wykonane oznaczenie oraz mierzone frakcje pyłu – wg mojej opinii brakuje dla pełnej przejrzystości jeszcze jasno zdefiniowanych terminów prowadzonych badań i analiz.
7. W rozdz. 4.1 (str. 25, akapit 3) autorka dysertacji stwierdza iż (cyt): ‘ (...) *Uzyskane wyniki sugerują, że wysokie stężenie PM_{2,5} w Raciborzu spowodowane było głównie przez aerozol wtórny, zwłaszcza wtórny węgiel organiczny. Wysoki udział TC, w tym OC, stwierdzono również na innych stacjach pomiarowych w Polsce, reprezentujących tło*

miejskie, np. Katowice (Rogula-Kozłowska i in., 2014) i Warszawa (Juda-Rezler i in., 2011) oraz wiejskich, np. Diabla Góra (Juda-Rezler i in., 2011) i Czerniawa (Reizer i Juda-Rezler, 2016). **Potwierdziło to, że Polska jest krajem specyficznym pod względem rodzajów emisji, co również wpływa na skład chemiczny aerozolu atmosferycznego. (...)**'

Proszę o przytoczenie przykładów wyników ww. badań w tym zakresie oraz doprecyzowanie na czym wg autorki dysertacji polega wspomniana przez nią 'specyfika'.

8. W rozdz. 4.1 (str. 26-27, akapit 2) autorka dysertacji stwierdza iż (cyt): *' (...).Na podstawie analiz statystycznych wykazano, iż warunki meteorologiczne występujące jesienią i zimą sprzyjają występowaniu epizodów wysokich stężeń PM_{2,5}. Podczas epizodów wysokich stężeń PM_{2,5} (PM_{2,5} > 50 µg·m⁻³) najwyższa korelacja ujemna dla poszczególnych frakcji węgla zostały odnotowane pomiędzy EC i POC a temperaturą powietrza (r = -0,60). Świadczy to o znacznym oddziaływaniu lokalnych źródeł emisji, takich jak spalanie paliw stałych i biomasy w celach grzewczych. Ponadto stwierdzono, iż intensyfikacja tych procesów sprzyja powstawaniu pierwotnych cząstek substancji węglowej. Nieistotne korelacje pomiędzy frakcjami węgla a innymi warunkami meteorologicznymi świadczą o niewielkim wpływie aktualnych warunków otoczenia na stężenie zanieczyszczeń, co potwierdza dodatkowo dominujący wpływ emisji ze źródeł komunalno-bytowych na zanieczyszczenie powietrza. Podczas dni z niższym stężeniem PM_{2,5} (PM_{2,5} ≤ 50 µg·m⁻³), korelacje pomiędzy EC i OC, a niektórymi parametrami meteorologicznymi ujawniają wpływ warunków meteorologicznych na stan aerosanitarny w Raciborzu. Wysoka korelacja ujemna pomiędzy EC oraz OC, a prędkością wiatru (r = -0,61) potwierdza dyspersyjną funkcję wiatru. Jednakże stężenia PM_{2,5} osiągające wartość 50 µg·m⁻³ wskazują na istotne znaczenie spalania paliw stałych i biomasy w celach grzewczych. (...)*'

Proszę o ew. rozwinięcie ww. zapisów.

9. W rozdz. 4.2 (str. 35, akapit 2) autorka dysertacji stwierdza iż (cyt): *' (...).Pomimo odnotowanej wysokiej korelacji ujemnej stężeń eBC i jego frakcji z prędkością wiatru w sezonie grzewczym, wciąż obserwowano wysokie stężenia badanych substancji w tym okresie. Wysoki udział BC, BCff i BCbb podczas znacznych prędkościach wiatru potwierdza silne oddziaływanie lokalnych źródeł emisji charakterystycznych dla sezonu grzewczego – spalanie paliw stałych i biomasy w celach grzewczych. (...)*'

Proszę o ew. rozwinięcie ww. zapisów.

10. W rozdz. 4.4 (str. 53-54, akapit 3, 4) autorka dysertacji stwierdza iż (cyt): ‘ (...) Średnie roczne stężenia eBC były silnie skorelowane z rocznymi emisjami zanieczyszczeń gazowych i pyłowych ($r = 0,60-0,83$), chociaż statystycznie istotne korelacje stwierdzono tylko dla eBC vs SO_2 ($r = 0,83$) (tabela 14).. (...) **Potwierdziło to wcześniejsze przypuszczenia o istotnej roli źródeł komunalno-bytowych oraz przemysłowych w kształtowaniu poziomów eBC w powietrzu miejskim Zabrze. Ujemne wartości współczynników korelacji dla ww. zmiennych, zwłaszcza statystycznie istotna wysoka ujemna korelacja z długością sieci ciepłowniczej ($r = -0,83$) sugeruje wpływ spadku zużycia energii elektrycznej, wzrostu liczby mieszkań podłączonych do systemów centralnego ogrzewania, a także przez modernizacji i rozbudowy sieci ciepłowniczej na tendencję spadkową koncentracji eBC w latach 2010-2019 w Zabrzu. Wysoka korelacja ujemna wystąpiła również pomiędzy stężeniem eBC a finansowaniem ochrony środowiska, tj. dotacjami dla przedsięwzięć z zakresu ochrony środowiska, w tym zagospodarowanie terenów zielonych ($r = -0,94$), które po wyraźnym spadku w latach 2011-2013 systematycznie rosły z roku na rok. Uzyskane wyniki potwierdzają, iż zieleń miejska może łagodzić niektóre negatywne skutki urbanizacji, czyniąc miasta przyjemniejszym miejscem do życia (Feliciano i in., 2006). (...)**’

Proszę o ew. rozwinięcie ww. zapisów.

W pracy doktorskiej, można odnaleźć kilka błędów natury redakcyjnej (strony nr: 6, 14, 15, 19, 20, 27, 37), w tym: brak dokładnego zdefiniowania źródła literaturowego na stronie nr 20 (3 akapit).

Oceniając pracę ‘całościowo’ pragnę jednak podkreślić iż wskazane przeze mnie pewnego rodzaju niedociągnięcia, czy niejasności, a także uchybienia redakcyjne nie pomniejszają w żaden sposób osiągnięć naukowych w niej przedstawionych.

W n i o s k i

Mgr Natalia Ziola w pracy doktorskiej, przygotowanej pod opieką promotora: dr hab. Marioli Jabłońskiej, prof. UŚ oraz promotora pomocniczego: dr inż. Krzysztofa Klejnowskiego oryginalnie rozwiązała problem naukowy. Doktorantka zebrała stan wiedzy w tematyce swojej pracy doktorskiej, co potwierdziło określony poziom ogólnej wiedzy teoretycznej doktorantki w poruszanej tematyce badań i analiz. Określiła jasno cel i zakres dysertacji doktorskiej. Zrealizowane przez doktorantkę prace oraz analizy przedstawione

w dorobku naukowym (z minimalnie jej 30% udziałem) pozwoliły wykazać zasadność stosowania substancji węglowej jako jednego z 'identyfikatorów' źródeł emisji na obszarach miejskich i podmiejskich. Warto podkreślić iż przy udziale doktorantki możliwe było po raz pierwszy zaprezentowanie wyników długoletnich (2009-2020) pomiarów eBC i połączenie ich z praktycznym opracowaniem polegającym na inwentaryzacji działań naprawczych podjętych w ostatniej dekadzie dla wybranego obszaru badań – miasta Zabrze, a także przeprowadzenie analizy współzależności pomiędzy parametrami widm Ramana próbek referencyjnych i środowiskowych oraz pomiędzy parametrami widm Ramana próbek środowiskowych i poszczególnych frakcji temperaturowych węgla, co można uznać za szczególnie ważne i cenne.

Reasumując, stwierdzam iż praca doktorska mgr Natalii Ziola spełnia wymagania stawiane dysertacjom doktorskim przez ustawę z roku 2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595 z późn. zm.). W związku z powyższym wnoszę do Wysokiej Rady Instytutu Nauk o Ziemi Wydziału Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie mgr Natalii Ziola do publicznej obrony przedstawionej pracy doktorskiej.

Wrocław, 9. stycznia 2022 r.

