

### Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Janoszki pt. „Sezonowa zmienność stężeń markerów spalania biomasy i węgla organicznego w wybranych frakcjach pyłu atmosferycznego”.

Życie i działalność człowieka związane są z wytwarzaniem substancji chemicznych, które wpływają niekorzystnie na warunki życia na Ziemi. Dlatego podejmowane są działania w celu zmniejszenia ilości wytwarzanych substancji chemicznych i wykonywane są badania ilości tych substancji w środowisku. Zmniejszanie ilości wytwarzanych substancji chemicznych jest mało skuteczne, a w przypadku niektórych z nich, np. ditlenku węgla, zupełnie się nie udaje. Znacznie lepsze rezultaty uzyskuje się w zakresie wykrywania i oznaczania substancji chemicznych obecnych w środowisku. Jest to związane z rozwojem chemii analitycznej w zakresie aparatury analitycznej oraz procedur, w których ta aparatura jest wykorzystywana. Recenzowana rozprawa jest jedną z tych prac, w których bada się analitycznie substancje chemiczne obecne w powietrzu w wyniku spalania biomasy. Spalanie biomasy, szczególnie w postaci drewna, jest jednym ze sposobów zastępowania paliw kopalnych odnawialnymi źródłami energii. Spalanie biomasy teoretycznie może dawać zerowy bilans emisji ditlenku węgla, ale jest przyczyną powstawania innych substancji chemicznych. Do tych związków należą monosacharydy, czyli anhydrocukry. Autorka używa zamiennie obu nazw tych związków chemicznych, a czasem także określenia bezwodniki cukrowe (s. 27). Są to substancje charakterystyczne dla spalania biomasy, czyli są markerami jej spalania.

Recenzowana rozprawa składa się trzech głównych części, czyli z części teoretycznej, celu i zakresu pracy oraz z części doświadczalnej. Oprócz tego rozprawa zawiera, jak pisze Autorka, wykaz skrótów, który w rzeczywistości jest wykazem akronimów, spis tabel, spis rysunków, wprowadzenie. W części doświadczalnej Autorka umieściła spis literatury, streszczenie w języku polskim i angielskim oraz wykaz dorobku naukowego. Chyba nie był to najlepszy pomysł, bo te cztery punkty trudno zaliczyć do części doświadczalnej. Cała rozprawa mieści się na 164 stronach.

We wprowadzeniu Autorka ogólnie przedstawia problem zanieczyszczenia powietrza przez produkty spalania paliw używanych do ogrzewania mieszkań i uzasadnia potrzebę badania obecności poszczególnych zanieczyszczeń w środowisku. Nie dość wyraźnie uzasadnia przy tym potrzebę określania stężeń markerów spalania biomasy. Na s. 14 czytamy:

„W Polsce aktualnie nie prowadzi się pomiaru stężeń markerów spalania biomasy w aerozolah atmosferycznych na szeroką skalę”. Czy takie pomiary powinny być prowadzone „na szeroką skalę”? Dlaczego?

Część teoretyczna, a w istocie literaturowa, stanowiąca około 1/3 całej rozprawy, została napisana na podstawie 143 oryginalnych prac, opublikowanych głównie w ostatnich dziesięciu latach. W całej rozprawie Autorka cytowała 153 publikacje. Świadczy to o dobrej znajomości literatury dotyczącej problemów, z którymi związana jest rozprawa. W części literaturowej została podana definicja markerów spalania biomasy, jest opisane ich powstawanie i właściwości, występowanie w powietrzu i metody ich analizy. Szkoda, że w rozprawie nie ma informacji o ich oddziaływaniu na organizmy żywe.

Opis obejmuje trzy markery – lewoglukozy, galaktozy i mannozy. Podczas spalania drewna powstają one w różnych ilościach i różne są ich stosunki ilościowe w drewnie liściastym i iglastym. Opisano mechanizm powstawania markerów podczas spalania biomasy i ich właściwości fizykochemiczne, z uwzględnieniem ich trwałości w powietrzu. W tym przypadku zauważyłem pewien problem. Polega on na tym, że według informacji na s. 13 marker „powinien być stabilny w środowisku”, a na s. 15 jest informacja, że lewoglukozy ulega szybkiej degradacji „zarówno w suchych, jak i wilgotnych warunkach atmosferycznych”. Czy to nie wpływa na wyniki jego analizy? Duży fragment części teoretycznej odnosi się do analizy markerów za pomocą chromatografii gazowej, cieczowej i innych metod. Porównując analizę za pomocą chromatografii gazowej i cieczowej Autorka zwraca uwagę na wady chromatografii gazowej. Należą do nich: wysokie koszty, długi czas analizy i pracochłonna, wieloetapowa ekstrakcja rozpuszczalnikowa oraz konieczność derywatywacji analitów. Pewną uwagę w tej części rozprawy Autorka poświęciła badaniu zawartości markerów biomasy w powietrzu na świecie. Uwzględniła przy tym różnice występujące w okresach grzewczych i nie grzewczych. Ogólnie ta część rozprawy jest napisana dobrze i stanowi podstawę sformułowania celu pracy własnej.

Do początkowych części rozprawy mam kilka uwag szczegółowych o charakterze głównie redakcyjnym. W wykazie akronimów nie ujęto wszystkich używanych w pracy, np. na s. 55 akronim EC, na s. 70 RE, a na s. 103 POC i SOC. Niektóre akronimy mają inne objaśnienie w wykazie, a inne w tekście. Na przykład w wykazie jest: „PM – pył atmosferyczny”, a na s. 13 albo pył atmosferyczny, albo cząstki stałe. Większość akronimów pochodzących z języka angielskiego ma objaśnienia tylko w języku polskim, ale niektóre także w języku angielskim, np. IEC-HPLC-PDA w wykazie, a CCN na s. 13. W wykazie akronimów i w wielu miejscach w tekście jest niepoprawne wyrażenie „detektor spektrometrii mas”. Chromatografia jest

łączona ze spektrometrią, a nie z jej detektorem. Tylko wyrażenie „spektrometria mas” jest poprawne, na s. 27 pojawiło się jednak niepoprawne wyrażenie „spektrometria masowa”. Na s. 25, we fragmencie dotyczącym ekstrakcji jest informacja, że aparat Soxhleta i łaźnia ultradźwiękowa są metodami ekstrakcji. Niepoprawne jest wyrażenie na s. 26 „przy pomocy metanolu”. Powinno być „za pomocą metanolu”, albo lepiej „przy użyciu metanolu”. Co to jest „współczynnik odpowiedzi chromatograficznej” – s. 28? Nie można pisać, jak na s. 29, że retencja zachodzi na kolumnach. Retencja zachodzi w kolumnach. Na s. 34 jest wyrażenie „magazyn cyklu węgla”. Nie wiem jak można magazynować cykl, który jest pewnym procesem, zjawiskiem. Na s. 39 jest, zawierające trzy błędy, wyrażenie „w trybie fazy odwróconej na amidowej kolumnie BEH”. Poprawnie powinno ono brzmieć „w odwróconym układzie faz, w kolumnie wypełnionej fazą amidową BEH”. Proponuję aby Autorka pisząc w przyszłości o chromatografii korzystała z wydanego przez PWN, słownika pt. „Chromatografia i techniki elektromigracyjne”.

Celem recenzowanej rozprawy było określenie zmian stężeń trzech markerów spalania biomasy osadzonych na pyłach PM 1 i PM 2,5, jako znajdującego się na nich, części ogólnego węgla organicznego. Zmiany te były badane przez rok, z uwzględnieniem okresu ogrzewania mieszkań (od października do marca) i ich nieogrzewania (od maja do października i od marca do maja).

Część doświadczalna rozprawy zawiera opis stosowanych procedur badawczych, wyniki otrzymane przy wykorzystaniu tych procedur, dyskusję wyników oraz wnioski. Procedura pobierania próbek była prosta, standardowa, ogólnie stosowana do pobierania pyłów z powietrza. Pobierano próbki pyłu PM 1 i PM 2,5 przy użyciu filtrów kwarcowych. Podobnie proste i znane było oznaczenie zawartości węgla organicznego. W tym przypadku jest jednak niejasne skąd została wzięta procedura jego oznaczania. Na s. 54 jest informacja, że analiza została wykonana przy wykorzystaniu normy PN-EN 12-341:2014-07. Natomiast na s. 55 napisano, że wykorzystano w tym celu inny dokument europejski. Jak było naprawdę?

Główna i najważniejsza część pracy badawczej dotyczyła analizy markerów spalania biomasy za pomocą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas. Brakuje jednak wyraźnego stwierdzenia w jakim stopniu zastosowana procedura analityczna została wzięta z literatury, a w jakim jest opracowaniem własnym.

Na s. 56 jest stwierdzenie, że analizę markerów przeprowadzono według procedury jednoczesnej ekstrakcji i derywatywacji oraz analizy ilościowej metodą chromatografii gazowej ze spektrometrią mas. To stwierdzenie, oraz punkt 7.4.2, którego tytuł zapowiada opis optymalizacji metodyki oznaczania markerów spalania biomasy, zdaje się świadczyć o

wykorzystaniu literaturowych podstaw analizy tych markerów. Tytuł wprowadzie zapowiada opis optymalizacji metodyki analitycznej, ale z jego treści nie wynika co zostało zoptymalizowane. Być może chodzi o optymalizację warunków pracy chromatografu.

Chromatogram wzorców markerów na rys. 5 jest doskonały, podręcznikowy, bez śladu szumu linii podstawowej i wpływu programowania temperatury. Wygląda jakby nie pochodził z chromatografu. W opisie warunków chromatografowania brakuje informacji o gazie nośnym i o tym jak długo utrzymywana była początkowa temperatura 100 °C. Informacja o czasie utrzymywania temperatury początkowej jest bardzo ważna do obliczenia czasu analizy jednej próbki. Wzrost temperatury od 100 do 230 °C trwał ok. 21,5 min. Czas retencji ostatniego piku jest znacznie krótszy niż 21,5 min., wynosi 15 min. i 20 s. Na podstawie tych danych można sądzić, że możliwe było opracowanie lepszych warunków chromatografowania niż zostały zastosowane. Należy pamiętać o podstawowej zasadzie, wg której opracowując warunki chromatografowania należy dążyć do otrzymania jak najlepszego rozdzielania składników mieszaniny w jak najkrótszym czasie. Można było i należało skrócić czas chromatografowania, szczególnie, że liczba wykonywanych analiz była bardzo duża. Trzeba jeszcze uwzględnić to, że skrócenie czasu chromatografowania przyczynia się do zmniejszenia zużycia energii i gazu nośnego, czyli przyczynia się do realizacji zasad zielonej chemii, w tym przypadku analitycznej.

Ważne jest to, że Autorka przeprowadziła walidację podstawowych parametrów procedury analitycznej. Wykazała przy tym, wiedzę o tym, że każdą nową i wziętą z literatury procedurę analityczną należy zwalidować. W trakcie walidacji wyznaczyła zakres liniowości oznaczeń poszczególnych markerów, ich granice wykrywalności i oznaczalności, odzysk, powtarzalność, precyzję, dokładność i niepewność wyników analizy. Do wyznaczenia liniowości oraz granic wykrywalności i oznaczalności nie mam uwag. W przypadku odzysku brakuje informacji jakie materiały służyły do jego wyznaczenia i jak go wyznaczono. Czy była przy tym uwzględniana derywatywacja? Znacznym uproszczeniem, a właściwie błędem, jest utożsamianie odzysku z ekstrakcją. W punkcie „Powtarzalność i precyzja pośrednia procedury” nie wyjaśniono co to są „próbki kontrolne aerozolu atmosferycznego”. W punkcie tym wprowadzono pojęcie dokładności metody wyrażając je pojęciem błędu względnego. Nie jest to dobre. Powtarzalność i precyzja nie są bezpośrednio związane z dokładnością wyniku analitycznego. Pojęcie „dokładność metody” pojawia się również w punkcie „Poprawność metody”. W tym przypadku charakteryzowanie dokładności błędem względnym wyniku jest uzasadnione. W tabeli 12 niepewność standardową zwykle oznaczaną jako  $u_c$  oznaczono jako  $u_{wzg}$ .

Autorka, w ciągu roku badań, wykonała wiele analiz i ich wyniki przedstawiła w tabelach i na rysunkach. Z danych w tab. 13 wynika, że w ciągu roku, niezależnie od jego pory i temperatury, w powietrzu zawsze było więcej pyłu PM 2,5 niż pyłu PM 1. Wartości stężeń obu rodzajów pyłu są przy tym większe w okresie grzewczym. Autorka pisze na s. 80, że przyczyną tego jest prawdopodobnie wzrost emisji zanieczyszczeń pochodzących ze spalania paliw w celach grzewczych. Zastanawia mnie dlaczego Autorka użyła w tym przypadku słowa prawdopodobnie. Czy może być jeszcze inna przyczyna tego zjawiska? O tym, że spalanie paliwa w okresie grzewczym prawdopodobnie wpływa na wzrost stężenia analitów Autorka pisze także w innych miejscach.

Istotną częścią pracy było zbadanie w jakich ilościach powstawały produkty spalania biomasy i jak te ilości zmieniały się w zależności od tego czy ogrzewane lub nieogrzewane były mieszkania. W przypadku węgla organicznego Autorka zmierzyła większe ilości tego węgla w pyle PM 2,5 niż w pyle PM 1, niezależnie od tego czy pomiary dotyczyły okresu nie grzewczego, czy grzewczego. W drugim przypadku ich ogólne ilości były większe niż w pierwszym.

Zależność między wielkością cząstek pyłu i ilością markerów spalania biomasy została przedstawiona w tab. 17. W każdym okresie badania ilość markerów w pyle PM 2,5 była większa niż w pyle PM1. W tabeli tej bardzo duże różnice stężeń markerów występują w okresie nie grzewczym między tygodniem 35 i 36 i w okresie grzewczym między tygodniem 7 i 8. Co mogło wpłynąć na tak duże zmiany stężeń markerów w tych tygodniach? Jest to tym bardziej interesujące, że zmiany przy przejściach z okresu nie grzewczego do grzewczego i grzewczego do nie grzewczego nie były tak duże.

Otrzymane wyniki zostały przedyskutowane na 35 stronach. W tym punkcie Autorka porównała swoje wyniki z uzyskanymi w innych miastach na świecie. Wyniki te były porównywalne i wszędzie oczywista była zależność ilości emitowanego pyłu i obecnych w nim markerów od pory grzewczej i nie grzewczej. W badaniach własnych Autorka nie znalazła dobrej korelacji między ilością emitowanych pyłów i obecnych w nich markerów oraz ilością ogólnego węgla organicznego. Dotyczyło to obu rodzajów pyłu. Ogólnie zła korelacja, była nieco lepsza w sezonie grzewczym.

Autorka szczegółowo przeanalizowała udział markerów w węglu organicznym na pyłach. Nie zawsze udział procentowy markerów w węglu organicznym był większy dla pyłu PM 2,5. Jest to interesujące stwierdzenie, jeżeli uwzględni się to, że ilość węgla organicznego była wyraźnie większa na pyle PM 2,5 niż na PM 1.

Aby powiązać ilość węgla organicznego i markerów Autorka wykorzystwała literaturowe wzory umożliwiające wykonanie obliczeń. Na podstawie wyników obliczeń za pomocą wzoru Sanga można było stwierdzić, że udział węgla organicznego pochodzącego ze spalania biomasy w ogólnej ilości węgla organicznego jest większy w przypadku pyłu PM 2,5.

W przypadku wzoru Puxbauma i Fullera porównano oznaczone stężenie węgla organicznego pochodzącego ze spalania biomasy, jego stężenie obliczone i jego udział procentowy w ogólnym węglu organicznym. Wszystkie te wartości są większe dla pyłu PM 2,5 niż dla pyłu PM 1. Porównane wartości udziałów węgla organicznego ze spalania biomasy w ogólnej ilości węgla organicznego obliczone za pomocą obu wzorów są porównywalne.

Na podstawie stosunków ilościowych poszczególnych markerów Autorka stwierdziła, że w okresie letnim następuje „spalanie mieszaniny drewna z przewagą drewna liściastego”, a w sezonie grzewczym „nastąpił spadek udziału spalania drewna iglastego”. Jest to pozytywne stwierdzenie ponieważ w kominkach i piecach domowych powinno się palić drewno liściaste.

Pracę kończy podsumowanie z wnioskami. W tej części Autorka zwróciła uwagę między innymi na to, że poszczególne markery powstawały w różnych ilościach. Na podstawie wykonanych pomiarów i obliczeń można było stwierdzić, że najwięcej w produktach spalania drewna było lewoglukozy, mniej mannozy, a najmniej galaktozy.

W podsumowaniu, na s. 133 znajduje się zdanie zawierające słowo, na które wcześniej zwracałem uwagę: „Różnice pomiędzy sezonem grzewczym a nie grzewczym prawdopodobnie są powiązane ze wzrostem emisji zanieczyszczeń pochodzących ze spalania paliw w celach grzewczych”. Czy te różnice naprawdę są tylko prawdopodobnie związane z tym, że w okresie grzewczym spalano więcej drewna? Powtórzenie we wnioskach tego o czym Autorka pisała wcześniej, że analizowane markery są prawdopodobnie wynikiem spalania drewna, jest w pewnym sensie negowaniem tytułu pracy. W tytule jest przecież informacja, że badane były markery pochodzące ze spalania biomasy.

Praca została zakończona dziewięcioma wnioskami, które na podstawie wykonanych badań zostały poprawnie sformułowane. Dotyczy to także wniosku: „Wyższe stężenia pyłu, węgla organicznego i markerów spalania biomasy oznaczono w okresie zimowym dla obu frakcji PM”. Ten poprawny wniosek chyba mógłby być sformułowany przed rozpoczęciem pracy.

Praca jest napisana ogólnie starannie ale są w niej też usterki w postaci literówek, o których nie ma potrzeby wspominać. O jednej jednak wspomnę. Na s. 132 Autorka pisze o cząsteczkach frakcji pyłowej. Pyły nie występują w postaci cząsteczek a w postaci cząstek.

Otrzymana do recenzji praca dotyczy ważnego problemu środowiskowego. Została ona dobrze zaprojektowana i zrealizowana. Otrzymane wyniki poszerzają dotychczasową wiedzę dotyczącą produktów spalania drewna i ich wpływu na charakterystykę pyłu PM 1 i PM 2,5. Pewne niejasności wystąpiły w punkcie dotyczącym walidacji stosowanej procedury analitycznej. Liczę na ich wyjaśnienie podczas obrony.

Na podkreślenie zasługuje duży dorobek naukowy Autorki rozprawy. Jest ona współautorką pięciu publikacji, czterech wystąpień ustnych i dziewięciu posterów. Była kierownikiem jednego i wykonawcą drugiego projektu badawczego. Uczestniczyła w siedmiu konferencjach naukowych.

Podsumowując to co napisałem stwierdzam, że rozprawa mgr Katarzyny Janoszki spełnia ustawowe wymagania dotyczące prac doktorskich i wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*Z Witkiewicz*