

Recenzja

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Katarzyny Janoszki**

pt. **„Sezonowa zmienność stężeń markerów spalania biomasy i węgla organicznego w
wybranych frakcjach pyłu atmosferycznego”**

wykonanej pod kierunkiem Promotora prof. dr hab. inż. Marianny Czaplickiej

i Promotora pomocniczego dr inż. Katarzyna Jaworek

w Instytucie Podstaw Inżynierii Środowiska

Polskiej Akademii Nauk w Zabrzu

Podstawa prawna recenzji

Podstawą wykonania recenzji było wyznaczenie mnie na recenzenta uchwałą Rady Naukowej Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk w Zabrzu przekazane pismem NK/111-2/2023 Dyrektora Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk prof. dr hab. inż. Marianny Czaplickiej. Poniższa recenzja została opracowana po zapoznaniu się z otrzymaną rozprawą doktorską.

Ogólna charakterystyka rozprawy

Rozprawa doktorska mgr inż. Katarzyny Janoszki pt. „Sezonowa zmienność stężeń markerów spalania biomasy i węgla organicznego w wybranych frakcjach pyłu atmosferycznego” została przygotowana w formie 164-stronicowego opracowania. Badania zostały w znacznej części wykonane w ramach pracy statutowej: „Czasowa i przestrzenna zmienność składu chemicznego aerozoli atmosferycznych jako narzędzie do oceny efektów wdrażania programów ochrony powietrza w Polsce” pod kierownictwem dr inż. Krzysztofa Klejnowskiego.

Rozprawa doktorska składa się 10 głównych rozdziałów: wprowadzenia, część literaturową, cel i hipotezy część doświadczalną, wnioski. Na końcu opracowania zamieszczono spis literatury oraz streszczenie w języku polskim i angielskim oraz opisano dorobek naukowy Doktorantki.

Przegląd literatury obejmuje 35 stron tekstu. Cel i hipotezy oraz opis części doświadczalnej i wyniki badań zajmuje 86 stron. Na zakończenie rozprawy znajduje się spis literatury, gdzie znajduje się głównie zagranicznych 153 pozycji. Większość cytowanych prac zostało opublikowane w ostatnich latach. Uwzględniając te dane, stwierdzam, że proporcje

między częścią literaturową i eksperymentalną są zgodne z przyjętymi zasadami redagowania rozpraw doktorskich.

Ocena szczegółowa rozprawy

We wstępie pracy opisano problemy pojawiające się podczas spalania biomasy, alternatywnego źródła energii, albowiem spalaniu towarzyszy powstawanie pyłów zawierających m. in. węgiel pirogeniczny. Pyły atmosferyczne są przyczyną zwiększonego zatrzymywania promieniowania cieplnego, a w konsekwencji powodują wzrost średnich temperatur atmosfery. Także obecność pyłów ma wpływ na zdrowie człowieka oraz na zmiany klimatu. W rozprawie doktorskiej wykazano, że jest konieczne badanie, jakości powietrza uwzględniając stężenia substancji niebezpiecznych i wskaźnikowych., Powstające w wyniku spalania celulozy i hemicelulozy oraz pirolizy związki wskaźnikowe umożliwiające określenie źródła spalania biomasy to anhydrocukry: lewoglukoza, mannoza i galaktoza. We wstępie rozprawy stwierdzono, że związki te spełniają wymagania stawiane markerom spalania biomasy.

Część rozprawy dotyczącą przeglądu literatury została podzielona na pięć rozdziałów, w których kolejno opisano: markery spalania biomasy anhydrocukry lewoglukoza, mannoza i galaktoza, metodą chromatografii gazowej oznaczanie markerów spalania biomasy, metodą chromatografii cieczowej oznaczanie markerów spalania biomasy, oznaczanie markerów spalania biomasy z wykorzystaniem technik innych niż chromatograficzne; poziomy stężenie markerów spalania biomasy w powietrzu na świecie oraz podsumowanie.

W pierwszym rozdziale przeglądu literaturowego wykazano przydatność anhydrocukrów, jako unikalnych markerów, ponieważ są wytwarzane wyłącznie w procesie pirolizy celulozy i hemicelulozy. Omówiono czynniki wpływające na właściwości anhydrocukrów podczas etapów procesu spalania biomasy, reakcje ich tworzenia i rozkładu w funkcji temperatury procesu. Przedstawiono właściwości fizykochemiczne anhydrocukrów i ich reakcje rozkładu w powietrzu.

Drugi rozdział jest poświęcony analizie lewoglukozy, mannozy i galaktozy metodą chromatografii gazowej sprzężonej z detektorem spektrometrii mas - GC/MS. Omówiono etapy oznaczania tych markerów metodą chromatografii gazowej: ekstrakcję, derywatyzację i analizę ilościową. W tym rozdziale zestawiono przykłady wyznaczenia stężenia anhydrocukrów w cząstkach atmosferycznych poprzez pobieranie próbek aerozolu atmosferycznego na filtrach kwarcowych, ekstrakcję z filtrów, sililowanie ekstraktów i

pomiar metodą GC/MS oraz omówiono występowanie markerów spalania biomasy w innych matrycach środowiskowych.

Trzeci rozdział zestawia przykłady literaturowe oznaczania markerów spalania biomasy metodą chromatografii cieczowej, a w czwartym podano metody oznaczanie markerów spalania biomasy z wykorzystaniem technik innych niż chromatograficzne

W piątym rozdziale przedstawiono przykłady stężeń markerów spalania biomasy w powietrzu na świecie. Wykazano zmienność stężenia wskaźników spalania biomasy w powietrzu w zależności od pory roku i od sezonu grzewczego oraz zależności pomiędzy markerami spalania biomasy w próbkach aerozolu atmosferycznego.

W podsumowaniu, na podstawie przeglądu literatury stwierdzono, że brakuje informacji w zakresie metodyki pozwalającej na szybką analizę do oznaczenia markerów i wybranie frakcji pyłowej, pozwoli na ocenę wkładu spalania biomasy w zanieczyszczenia powietrza oraz identyfikację źródeł spalania i rodzaju spalanego paliwa.

W rezultacie przyjęto następujące cele badań będące podstawą rozprawy: określenie zmian stężeń markerów spalania biomasy: lewoglukozy, mannozy i galaktozy w zależności od frakcji pyłu atmosferycznego tj. PM_{10} i $PM_{2.5}$ i zawartości węgla organicznego. Sformułowano hipotezy badawcze poprzez próby określania korelacji pomiędzy stężeniami markerów a stężeniami pyłu PM_{10} i $PM_{2.5}$ oraz stężeniem węgla organicznego związanego z pyłem PM_{10} i $PM_{2.5}$, z uwzględnieniem sezonowości (okres grzewczy i niegrzewczy).

Wykonanie badań obejmowało następujące zadania:

- oznaczenie stężeń pyłu PM_{10} oraz $PM_{2.5}$ pobranych na terenie stacji pomiarowej w Zabrze w okresie 26.05.2020 r. do 30.05.2021 r.,
- oznaczenie stężeń węgla organicznego związanego z pyłem w podziale na frakcje PM_{10} oraz $PM_{2.5}$,
- oznaczenie stężeń markerów spalania biomasy we frakcjach pyłowych PM_{10} oraz $PM_{2.5}$,
- określenie zależności pomiędzy:
stężeniem markerów spalania biomasy a stężeniem pyłu PM_{10} oraz $PM_{2.5}$,
stężeniem markerów spalania biomasy a stężeniem węgla organicznego związanego z frakcjami PM_{10} oraz $PM_{2.5}$,
- określenie wpływu sezonu grzewczego na poziom stężeń frakcji pyłowych, węgla organicznego oraz markerów spalania biomasy,
- określenie, na podstawie stężenia lewoglukozy, udziału węgla organicznego pochodzącego ze spalania biomasy,

- identyfikację źródeł spalania na podstawie wzajemnych stosunków stężeń oznaczanych markerów.

W rozdziale siódmym trzeciej części pracy zatytułowanej *Cześć doświadczalna* opisano metodologię przeprowadzonych badań. W części metodologicznej opisano lokalizację punktu pomiarowego i metodykę pobierania próbek pyłu. Kampania pomiarowa obejmowała okres od 26.05.2020 r. do 30.05.2021 r. i była podzielona na okres grzewczy oraz niegrzewczy. W pobranych próbkach pyłu wykonano analizę zawartości węgla organicznego. Analizę zawartości markerów spalania biomasy przeprowadzono metodą chromatografii gazowej sprzężonej z detektorem spektrometrii mas. Opisano sposób przygotowania wzorców, próbki oraz warunki pracy chromatografu gazowego. Zgodnie z zasadami wykonywania analiz chromatograficznych przeprowadzono walidację metody analitycznej, która uwzględniła selektywność, zakres liniowości, granice wykrywalności i oznaczalności, precyzję, dokładność oraz niepewność.

W rozdziale ósmym zestawiono wyniki w formie tabeli i wykresu oznaczonych stężeń pyłu w podziale na frakcje PM_1 oraz $PM_{2.5}$ podzielone na okres grzewczy oraz niegrzewczy, zmienność stężeń pyłu oraz temperatury w czasie trwania kampanii pomiarowej przedstawiono. Ponadto w tabeli zestawiono wartości minimalne, maksymalne oraz średnie stężeń pyłu w podziale na frakcje dla sezonu grzewczego i niegrzewczego.

Wyniki w formie tabeli i wykresu wyznaczonych stężeń węgla organicznego w podziale na frakcje PM_1 oraz $PM_{2.5}$ podzielone na okres grzewczy oraz niegrzewczy i średnie tygodniowe temperatury przedstawiono. Wartości minimalne, maksymalne oraz średnie stężeń węgla organicznego w podziale na frakcje pyłowe w sezonie grzewczym i niegrzewczym także zestawiono w tabeli.

Zestawiono także wyniki w formie tabeli i wykresu stężenia markerów spalania biomasy lewoglukozy, mannozy i galaktozy związane z frakcjami pyłowymi PM_1 oraz $PM_{2.5}$ podzielone na okres grzewczy oraz niegrzewczy i średnie tygodniowe temperatury przedstawiono.

Zamieszczono także wartości minimalne, maksymalne oraz średnie stężeń lewoglukozy, mannozy i galaktozy związanych z pyłem PM_1 oraz $PM_{2.5}$ w sezonie grzewczym, niegrzewczym i okresie najwyższego stężenia markerów. Ze względu, że w pewnych tygodniach pomiarowych stężenie niektórych markerów było poniżej granicy wykrywalności przedstawiono wyniki pomiarów w postaci średniej sumy ich stężenia związanych z pyłem w sezonie grzewczym i niegrzewczym.

W rozdziale dziewiątym przedstawiono szczegółową dyskusję otrzymanych wyników pomiarów. Wykazano, że wyznaczone wartości stężeń pyłu PM_1 oraz $PM_{2.5}$ są zgodne z danymi literaturowymi. Wyniki udziału spalania biomasy w oznaczonym węglu organicznym wykazały wzrost procentowego udziału markerów w węglu organicznym na początku jesieni, który prawdopodobnie wynika z rozpoczęcia sezonu grzewczego oraz większego wykorzystania biomasy w celach grzewczych, co sprawia, że pomiary wykazują wyższe wartości stężenia pyłu, węgla organicznego i markerów spalania biomasy wyznaczonych w okresie zimowym dla obu frakcji PM. Także stwierdzono wyższe wartości stężenia pyłu, węgla organicznego i anhydrocukrów we frakcji pyłowej $PM_{2.5}$ w porównaniu z frakcją pyłu PM_1 .

Udział spalania biomasy w oznaczonym węglu organicznym wykazał brak korelacji liniowej pomiędzy sumą stężeń markerów spalania biomasy, a stężeniem pyłu i związanego z nim węgla organicznego w przypadku obydwu frakcji pyłowych PM_1 i $PM_{2.5}$. Natomiast zaobserwowano wzrost procentowego udziału markerów spalania biomasy w węglu organicznym związanym z pyłem $PM_{2.5}$, wskazuje to na spalanie biomasy w celach grzewczych, a oszacowane wartości ogólnej zawartości wyznaczonego węgla organicznego w pyłe $PM_{2.5}$ w sezonie grzewczym, także potwierdza udział lokalnych źródeł spalania biomasy. Przeprowadzono identyfikację źródeł spalania analizując rozkład stężeń markerów spalania biomasy i wykazano, że lewoglukoza jest dominującym markerem spalania biomasy w każdej frakcji pyłowej. Udowodniono, że względny stosunek lewoglukozy do mannozy oraz lewoglukozy do sumy mannozy i galaktozy we frakcji pyłowej $PM_{2.5}$ w sezonie zimowym, wskazuje na spalanie mieszaniny drewna iglastego i liściastego, a w sezonie letnim wskazuje na spalanie mieszaniny z przewagą drewna liściastego. Wyznaczone współczynniki korelacji liniowej pomiędzy poszczególnymi markerami: mannozy do lewoglukozy, galaktozy do lewoglukozy oraz galaktozy do mannozy wskazywały najwyższą korelację dla stężeń markerów sprzężonych z frakcją pyłu $PM_{2.5}$. Zaproponowano wybranie frakcji pyłu $PM_{2.5}$ jako docelowej w celu oznaczania markerów spalania biomasy.

Recenzowana rozprawa doktorska została przygotowana starannie. Wyniki analiz i interpretację wyników badań zaprezentowano w formie tabelarycznej i graficznej.

Analizując treść pracy, opis wyników i wnioski należy stwierdzić, że cele badań zostały osiągnięte i udokumentowane wynikami badań. Tym samym założone hipotezy badawcze zostały udowodnione. Podsumowując należy podkreślić, że przeanalizowano wiele prób i wykonano odpowiednie oznaczenia analityczne z wykorzystaniem nowych technik analitycznych. Dokonano opisu wyników, uzupełniając go rysunkami i tabelami oraz

właściwie je zinterpretowano. Rozprawa jest zredagowana z zachowaniem nomenklatury stosowanej w pracach naukowych.

Uważam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Katarzyny Janoszki jest dziełem o istotnych walorach zarówno poznawczych jak i aplikacyjnych. Po zapoznaniu się z treścią rozprawy twierdzą, że zgromadzenie bogatego materiału doświadczalnego wymagało dużego nakładu pracy i obejmowały wiele etapów. Z całym przekonaniem mogę stwierdzić, że przeprowadzone i przedstawione w rozprawie badania poszerzają wiedzę w zakresie badań nad markerów spalania biomasy i węgla organicznego w wybranych frakcjach pyłu atmosferycznego w szeroko pojętej ochronie środowiska.

Uwagi edycyjne

W rozprawie znalazł się jeden błąd w nazewnictwie str. 27 i 58 użyto *spektrometria masowa* powinno być *spektrometria mas*.

Wykresy: rys.13 *Zmienność stężeń pyłu PM_{1} i $PM_{2.5}$ oraz temperatury w czasie trwania kampanii pomiarowej*, rys.14 *Zmienność stężeń węgla organicznego w pyłe PM_{1} i $PM_{2.5}$ oraz temperatury w czasie trwania kampanii pomiarowej* i rys.16 *Zmienność stężeń sumy markerów spalania biomasy w pyłe PM_{1} i $PM_{2.5}$ oraz temperatury w czasie trwania kampanii pomiarowej* przedstawiają te zależności w funkcji dat. Bardziej czytelne byłoby wykonanie tych wykresów w funkcji tygodni roku tak jak jest to przedstawione w tabelach 13, 15 i 17. Zwiększyłoby także czytelność wykresów wyróżnienie dodatkowymi kolorami sezonu grzewczego i niegrzewczego.

Uwagi edycyjne nie mają wpływu na ocenę strony merytorycznej rozprawy.

Zagadnienie do dyskusji w czasie obrony

Wykresy i tabele przedstawiające zależności wartości zmian stężeń pyłu PM_{1} i $PM_{2.5}$, stężeń węgla organicznego i stężeń sumy markerów spalania biomasy w funkcji czasu sezonu grzewczego i niegrzewczego charakteryzują się dużymi zmianami tych wartości. Mimo to można zaobserwować po zakończeniu sezonu grzewczego stopniowe obniżanie tych wartości do poziomu sezonu niegrzewczego (oczywiście uwzględniając ich wartości średnie). Czy możliwe byłoby obliczenie kinetyki relaksacji w funkcji czasu takiego przejścia z sezonu do niegrzewczego? Może umożliwiłoby to określenie czasu oczyszczania powietrza atmosferycznego na badanym obszarze.

Wniosek końcowy

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska spełnia warunki określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 roku prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2018 r. tekst jednolity art. 186, 187) i Obwieszczenia Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 10 marca 2023 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z dnia 20 kwietnia 2023 r. Poz. 742) i wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk w Zabrze o dopuszczenie mgr inż. Katarzyny Janoszki do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora.

Piotr M. Szczytkiewicz