

Prof. dr hab. Marek Michalik
Instytut Nauk Geologicznych
Uniwersytetu Jagiellońskiego
30-387 Kraków, ul. Gronostajowa 3a

Kraków, 17.11.2024 r.

Recenzja pracy doktorskiej

Pani mgr inż. Anny Ryś

pod tytułem „Analiza składu zanieczyszczeń powietrza oraz identyfikacja źródeł emisji z szacowaniem ich udziału w zanieczyszczeniach pyłowych pobranych w Krakowie na przełomie lat 2020/2021”

przygotowanej pod kierunkiem: dr hab. Inż. Lucyny Samek, prof. AGH

Recenzję pracy doktorskiej Pani mgr inż. Anny Ryś przygotowałem na zlecenia Rady Dyscypliny Nauki fizyczne Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie (podstawa prawna art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z późn. zm.)).

1. Informacje ogólne

Recenzowana praca jest stosunkowo obszernym studium dotyczącym charakterystyki zanieczyszczeń pyłowych pobranych na jednym stanowisku w Krakowie w 12 miesięcznym cyklu w okresie 2020/2021. Przeprowadzono analizę stężenia PM10 i PM2.5 oraz składu chemicznego pyłów (analizy XRF, zawartość BC, analiza stężeń jonów), a także interpretację źródeł analizowanego pyłu. Autorka dokonała porównania uzyskanej charakterystyki próbek z danymi uzyskanymi w latach 2018/2019 wraz z interpretacją zróżnicowania.

2. Treść i układ pracy

Rozdział pierwszy recenzowanej pracy to *Wstęp i cele pracy* (dwie strony). Autorka przedstawia w nim uwagi dotyczące zanieczyszczeń środowiska. Stwierdza także, że „Zmieniający się skład zanieczyszczeń jest spowodowany szeregiem różnych czynników jak na przykład: ciągłym rozwojem technologicznym, czy warunkami atmosferycznymi”. Pominięto tu bardzo ważny czynnik jakim są regulacje prawne. Uwagi na ten temat pojawiają się w dalszej części wstępu.

Celem pracy „była identyfikacja źródeł emisji na podstawie wyników analiz składu zanieczyszczeń pyłowych powietrza”. Główne cele to: „identyfikacja pierwiastkowa oraz określenie stężeń pierwiastków” w materiale PM10 i PM2.5, określenie stężenia ekwiwalentu Black Carbon, analiza jonowa, identyfikacja źródeł emisji metodą „modelowania dodatkowej faktoryzacji macierzy PMF”. Kolejnymi celami jest ocena wpływu zakazu spalania paliw stałych na podstawie porównania próbek pobranych w latach 2018/2019 oraz w latach 2020/2021 a także wpływu ograniczeń wprowadzonych w trakcie pandemii COVID-19.

Pełna realizacja tych zamierzeń wydaje się być trudna. Wyniki uzyskane w okresie 2020/2021 mogą być ilustracją wpływu zakazu spalania paliw stałych ale też po części ograniczeń spowodowanych epidemią. Biorąc pod uwagę także możliwy wpływ zróżnicowania warunków meteorologicznych w obu okresach poboru próbek ostatnie z wymienionych celów wydają się być bardzo trudne do realizacji.

Kolejny rozdział nosi tytuł *Zanieczyszczenia pyłowe powietrza* (8 stron). Rozdział oparty jest na przeglądzie literatury. Autorka komentuje tu rodzaje pyłów i ich źródła, wpływ na zdrowie ludzi i środowisko, regulacje prawne dotyczące limitów stężeń oraz metody pomiarowe a także charakterystyczne składniki. W rozdziale tym można dostrzec pewne niejednoznaczne stwierdzenia (np. aktywność geotermiczna jako źródło pyłów atmosferycznych, pył zawieszony jako przyczyna uszkodzeń budynków). Podrozdział, w którym Autorka omawia występowanie różnych pierwiastków chemicznych w pyłe pochodzącym z różnych źródeł może budzić duże wątpliwości. Na przykład wśród pierwiastków wymienionych jako typowe dla skorupy ziemskiej „w mniejszym udziale procentowym” Autorka wymienia Zn i Sr. Wg Rudnick i Gao (2003) udział Zn i Sr w górnej skorupie kontynentalnej wynosi odpowiednio 67 i 320 $\mu\text{g/g}$. S i Mn mają być typowe zarówno dla pożarów lasów jak i składników występujących w „złożach i kopalniach”. Podobnie wiele wątpliwości mogą budzić wskazania źródeł pyłów antropogenicznych, np. Ti i Cr jako typowe dla gleby i bruku miejskiego, S, Sr i Rb jako składniki pyłu drogowego a P, S, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn i Pb wymienione są jako mogące pochodzić z przemysłu hutniczego, chemicznego, farmaceutycznego, lotniczego, stomatologicznego. Przegląd wskazuje, że znaczna część wymienionych pierwiastków może pochodzić z różnych źródeł i jednocześnie trudno jest wskazać pierwiastek będący jednoznacznym wskaźnikiem danego źródła.

Rozdział trzeci nosi tytuł *Przedmiot badania – Kraków i zanieczyszczenie powietrza* (9 stron). Rozpoczyna się on od stwierdzenia „Problem związany ze złą jakością powietrza w Krakowie istnieje od co najmniej początków nowożytności”. Nie podważając słuszności takiego stwierdzenia pozostaje zapytać na podstawie jakich źródeł Autorka

stwierdza, że z końcem średniowiecza nastąpiło pogorszenie jakości powietrza w Krakowie. Kolejne zdanie tego rozdziału brzmi: „Natomiast pod koniec lat 40. XX wieku, oprócz zanieczyszczeń pochodzących ze spalania węgla, pojawiły się również te pochodzące z przemysłu, co spowodowało, że poziom zanieczyszczeń osiągnął rekordowe wartości.” Należy zwrócić uwagę, że industrializacja w Krakowie i Podgórzu (przed połączeniem z Krakowem) rozpoczęła się znacznie wcześniej niż w połowie XX wieku. Faktem jest, że brak jest jakichkolwiek danych pomiarowych dotyczących zanieczyszczenia powietrza w tym okresie.

W dalszej części rozdziału Autorka wymienia zakłady przemysłowe szczególnie uciążliwe dla środowiska oraz komentuje wpływ zanieczyszczeń powietrza na zdrowie mieszkańców.

W rozdziale tym znajduje się też stwierdzenie „... kwaśne deszcze spowodowane reakcjami związków siarki, azotu i węgla z wodą deszczową przynoszą katastrofalne skutki dla budynków, w tym dla architektury zabytkowej poprzez, na przykład, rozpuszczanie wapiennych elementów elewacyjnych”. Pogląd o istotnej roli kwaśnych deszczy w niszczeniu materiałów budowlanych w Krakowie bywa często wypowiediany ale nie znajduje potwierdzenia w wynikach badań. Najistotniejszą rolę w niszczeniu skalnych materiałów budowlanych w tym okresie miało w mieście wietrzenie solne.

Podrozdział 3.2 *Główne przyczyny zanieczyszczenia* zawiera zestawienie przyczyn występowania wysokich stężeń zanieczyszczeń powietrza. Wśród przyczyn Autorka wymienia „niefortunne usytuowanie miasta”. Ukształtowanie terenu miasta Krakowa ilustrowane jest mapą (Rysunek 3), która jest całkowicie nieczytelna. Oprócz topografii Autorka komentuje też warunki meteorologiczne. Szkoda, że nie została podjęta próba analizy, czy w okresie ostatnich kilku lat parametry meteorologiczne uległy zmianom (np. prędkość wiatru, liczba dni z inwersją temperatury) czy też są zbliżone do tych z ostatnich dziesięcioleci.

W rozdziale tym Autorka zwraca uwagę na ograniczoną dyspersję poziomą zanieczyszczeń jako przyczynę występowania wysokich stężeń zanieczyszczeń powietrza. Z drugiej strony cytuje wyniki wskazujące na znaczenie transportu zanieczyszczeń przez ruch mas powietrza z kierunku zachodniego z gmin sąsiednich a nawet z Górnego Śląska. Czy stwierdzenia te nie są sprzeczne (stagnacja powietrza i jednoczesna wymiana powietrza)? Sądzę, że bardziej precyzyjne wyjaśnienie byłoby celowe.

Biorąc pod uwagę fakt, że wśród celów pracy wymieniono ocenę wpływu zakazu spalania paliw stałych w Krakowie na stężenie zanieczyszczeń powietrza można stwierdzić, że w rozdziale tym zabrakło informacji na temat spadku liczby pieców opalanych węglem lub

innymi paliwami stałymi w gospodarstwach domowych w okresie poprzedzającym wprowadzenie zakazu i po zakazie. Regulacje prawne mają bardzo istotny wpływ na jakość środowiska, ale z reguły trudno oczekiwać natychmiastowego efektu wdrożenia danych regulacji. Wpływ na zmniejszenie stężenia zanieczyszczeń powietrza ma redukcja liczby źródeł emisji. W okresie kilkunastu lat przed wprowadzeniem zakazu liczba pieców opalanych węglem w Krakowie systematycznie spadała (w niektórych latach nawet o kilka tysięcy rocznie). Z kolei po wdrożeniu zakazu wciąż pozostała w użyciu pewna liczba pieców opalanych węglem. Analiza tempa spadku liczby pieców od lat dziewięćdziesiątych XX mogłaby ułatwić interpretację wyników pomiarowych.

Rozdział czwarty nosi tytuł *Fluorescencja rentgenowska* (4 strony). W rozdziale tym zwarty jest opis zjawiska oraz wykorzystanie fluorescencji rentgenowskiej jako metody analizy składu chemicznego.

Kolejny rozdział to *Baza aparaturowa i metodyka pomiarów* (13 stron). Autorka opisuje sposób poboru próbek, lokalizację miejsca poboru oraz warunki meteorologiczne w trakcie poboru (marzec 2020-luty 2021). W rozdziale znajduje się też opis aparatury pomiarowej (EDXRF), metody kalibracji spektrometru i wyznaczenia dolnej granicy wykrywalności, metody pomiaru stężenia składników węglistych (black carbon) oraz chromatografii jonowej.

Rozdział szósty *Metody identyfikacji źródeł na podstawie składu pierwiastkowego, jonowego i „eBlack Carbon”* (5 stron) zawiera informacje o podstawowym znaczeniu dla oszacowania źródeł emisji. Autorka przedstawia zastosowanie współczynników wzbogacenia do oceny pochodzenia danego pierwiastka (naturalne, antropogeniczne). Jako przykład Autorka podaje wyniki przedstawione w różnych publikacjach, w których Cd, Cu, Cr, Br, Pb, Zn, As „zazwyczaj przypisywane są pochodzeniu antropogenicznemu” natomiast Ti, V, Fe, Ca, Rb przypisywane są źródłom naturalnym.

Rozdział 7 *Opracowanie i dyskusja otrzymanych wyników* liczy 28 stron. Autorka przedstawia stężenie PM₁₀ i PM_{2,5} w okresie badań, wskazuje okresy najwyższych stężeń i zwraca uwagę na panujące wtedy warunki meteorologiczne, podaje liczbę dni z przekroczeniem wartości granicznych określonych przez WHO oraz podaje udział PM_{2,5} w PM₁₀. W kolejnym podrozdziale przedstawione i omówione są wyniki analiz chemicznych. Interpretacja tych wyników może budzić wątpliwości. Autorka stwierdza, że „Pierwiastki takie jak Al, Si, Ti są identyfikowane ze źródłami naturalnymi np.: pyłem mineralnym, glebą (pochodzenie ze skorupy ziemskiej)...”. Pierwiastki te są istotnymi składnikami skorupy kontynentalnej ale wchodzą też w skład wielu zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery

(np. popioły lotne z zakładów energetycznych, czy niewęgliste składniki sadzy emitowanej z palenisk domowych). Związanie Fe z pracami budowlanymi może budzić wątpliwości (nie jest to główny składnik pospolitych materiałów budowlanych). Podobnych przykładów można podać więcej. Szczególnie istotne wątpliwości budzą uogólnienia (np. Fe może pochodzić z przemysłu). Dla niektórych gałęzi stwierdzenie takie jest prawdziwe, dla innych fałszywe.

Analizując stężenia eBC Autorka podaje zróżnicowanie stężeń w cyklu rocznym (miesiące, pory roku), w dni robocze i weekendy.

Interpretacja „źródeł pochodzenia” oparta na współczynnikach wzbogacenia bywa stosowana, ale wymaga ostrożności. Rozróżnienie „składnik naturalny” i „składnik antropogeniczny” nie jest oczywiste, gdy wziąć pod uwagę zróżnicowanie składu naturalnych składników skorupy (np. stężenie Ni w perydotycie może być od kilkuset do tysiąca razy większe niż w granicie czy górnej skorupie kontynentalnej). Z kolei stosunek Fe do Si w popiele lotnym emitowanym z elektrowni nie musi się istotnie różnić od średniej dla górnej skorupy kontynentalnej (a emisja Fe w materiale pyłowym z pojedynczego zakładu energetycznego może sięgać kilku ton). Problemem dyskusyjnym jest przypisywanie źródeł poszczególnym pierwiastkom. Wiele pierwiastków występuje w składnikach emitowanych do atmosfery z różnych źródeł, a często różnicuje te źródła charakterystyka związków, w których występują poszczególne pierwiastki. Autorka przypisuje Cu pochodzenie z emisji silnikowych, ścierania elementów samochodów i przemysłu (jakich gałęzi). Lista potencjalnych źródeł może być znacznie dłuższa (np. ścieranie przewodów trakcyjnych tramwajów i in.). Odnoszę wrażenie, że zapoznanie się z większą liczbą publikacji charakteryzujących skład chemiczny substancji emitowanych z różnych źródeł mogłoby uprawdopodobnić interpretację.

Identyfikacja źródeł pyłów atmosferycznych to problem naukowy ale także praktyczny. Osoby odpowiedzialne za zarządzanie środowiskiem powinny mieć jasne wskazówki dotyczące źródeł by móc wpływać na ograniczenie emisji z wytypowanych źródeł. Wskazanie źródła „pył uliczny/prace budowlane/przemysł/gleba” nie jest istotną praktyczną wskazówką. Powstaje pytanie jaki skład pyłu ulicznego Autorka wzięła pod rozwagę, jakie sektory przemysłu i skład jakiej gleby?

Porównanie stężeń zanieczyszczeń w okresie 2018/2019 i 2020/2021 wskazuje dla niektórych składników na nieco wyższe stężenia w pierwszych z tych okresów. Brak informacji o spadku liczby źródeł emisji (pieców domowych) dla obu tych okresów powoduje, że interpretacja jest kłopotliwa. Celowym byłoby też zestawienie stężeń PM10 i PM2,5 według danych WIOŚ w dłuższym przedziale czasu, by zobaczyć zróżnicowanie rocznych stężeń

w okresie np. 2015-2021. Podstawowym byłoby także uwzględnienie zróżnicowania warunków meteorologicznych.

Praca kończy się rozdziałem 8 *Podsumowanie* (2 strony). Spis literatury jest obszerny. Na ponad 20 stronach załączników zawarte są systematycznie przedstawione wyniki analiz.

3. Terminologia

Terminologia używana w pracy jest na ogół poprawna. Pojawiają się niekiedy terminy mało precyzyjne lub wadliwe. Np. „Skorupa ziemska” (np. str. 56) – powinno być „skorupa kontynentalna”.

4. Stylistyka

Praca napisana jest pod względem stylistycznym poprawnie. Niezręczności nie są liczne. Unikałbym na przykład wyrażen typu „źródło pochodzenia” (np. str. 68). Wystarczy „źródło” materiału lub „pochodzenie materiału”

5. Podsumowanie

Pracę, pomimo wspomnianych powyżej niedociągnięć, oceniam pozytywnie. Praca oparta jest na obfitym materiale analitycznym. Wykonane zostały liczne analizy, które systematycznie zestawiono i poddano skrupulatnej interpretacji.

Do tych uwag krytycznych dołączyłbym ogólny komentarz. Autorka prowadzi dyskusję nie uwzględniając lokalnych uwarunkowań. Jeżeli rozpatrywane jest zanieczyszczenie powietrza w Krakowie, należałoby uwzględnić dane dotyczące lokalnych źródeł emisji (wielkość emisji i charakterystyka emitowanych substancji). W przypadku braku szczegółowych informacji o charakterystyce materiału emitowanego z lokalnych zakładów można uwzględnić publikacje dotyczące tych sektorów przemysłu. Ogólne stwierdzenie „przemysł” nie jest dobrym rozwiązaniem. Podobnie można by w dyskusji uwzględnić skład gleb z okolic Krakowa czy Małopolski. Skład chemiczny gleb powstałych na zupełnie innym podłożu geologicznym nie może doprowadzić do poprawnych wniosków. Szkoda, że Autorka nie uwzględniła wyników analiz zanieczyszczeń powietrza w Krakowie czy w południowej Polsce uzyskanych innymi metodami. Jestem przekonany, że dyskusja na temat źródeł mogłaby zostać znacząco pogłębiona.

Rozprawa doktorska prezentuje wysoki poziom ogólnej wiedzy teoretycznej Doktorantki w dyscyplinie nauki fizyczne. Opinię tą wyrażam na podstawie treści rozdziałów wstępnych zawierających szczegółowy opis stosowanych metod badawczych i wykazujących bardzo

dobrze przygotowanie do prowadzenia badań, jak i bardzo rzetelnym i systematycznym przedstawieniu wyników badań.

Przyjęta strategia pracy badawczej (pobór próbek, prace analityczne oraz systematyczna interpretacja wyników) wskazuje na umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktorantkę ubiegającą się o nadanie stopnia doktora.

Doktorantka w pełni zrealizowała sformułowane we wstępie cele badawcze. Zebrane dane są podstawą do przedstawienia kompleksowej charakterystyki zanieczyszczeń powietrza w Krakowie (stężenia PM10 i PM2,5, skład pierwiastkowy, udział jonów i substancji węglowych (BC)) oraz do dyskusji dotyczącej wpływu różnych czynników na zmiany stężeń tych zanieczyszczeń. W tym zakresie rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wymagania ustawy o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki określonej w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z późn. zm.) i wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki fizyczne.

M. Mian. —

