



# Szkoła Główna Służby Pożarniczej

Warszawa, 31. lipca 2023 r.

bryg. dr hab. inż. Bożena Kukfisz  
Profesor uczelni  
Kierownik Zakładu Teorii Procesów Spalania i Wybuchu

Instytut Inżynierii Bezpieczeństwa  
Szkoła Główna Służby Pożarniczej  
ul. Słowackiego 52/54  
01-629 Warszawa, Polska  
bkukfisz@sgsp.edu.pl

## RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Tomasza Mach

**„Skład pierwiastkowy PM badany z wysoką rozdzielczością czasową (0,5-1h) jako narzędzie w ocenie pochodzenia zanieczyszczeń pyłowych powietrza wybranych regionów Polski”**

wykonanej na Wydziale Inżynierii Środowiska Politechniki Wrocławskiej

pod kierunkiem dr hab. Justyny Rybak, prof. uczelni

oraz mgr inż. Krzysztofa Grabowskiego (opiekun pomocniczy)

### 1 Podstawa formalna wykonania recenzji

Recenzja została przygotowana na podstawie uchwały Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Wrocławskiej z dnia 7 czerwca 2023 r. oraz w związku z § 1 ust. 11, § 19 ust. 5 w zw. z § 7 ust. 1 Regulaminu nadawania stopni naukowych na Politechnice Wrocławskiej (Uchwała nr 372/31/2020-2024 Senatu PWr z dnia 30 marca 2023 r.). Opinię wykonano ponadto w oparciu o wymagania określone w art. 187 ust. 1 i 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2022 r., poz. 574 z późn. zm.).

### 2 Przedmiot i cel recenzji

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska mgr inż. Tomasza Mach pt. „Skład pierwiastkowy PM badany z wysoką rozdzielczością czasową (0,5-1h) jako narzędzie w ocenie pochodzenia zanieczyszczeń pyłowych powietrza wybranych regionów Polski”. Promotorem pracy jest dr hab. Justyna Rybak, prof. uczelni, a opiekunem pomocniczym mgr inż. Krzysztof Grabowski. Szczegółowa ocena rozprawy wraz z uzasadnieniem jest prowadzona w odniesieniu do wymagań Ustawy, w tym



## Szkoła Główna Służby Pożarniczej

in Polish Village, *Energies* 2022, 15(13), 4769; <https://doi.org/10.3390/en15134769>. Lista MEiN pkt. 140. Impact Factor 3.2 (2022)

Publikacja 7. Białowicz, J.; Rogula-Kozłowska, W.; Krasuski, A.; Majder-Łopatka, M.; Walczak, A.; Fliszkiewicz, M.; Rogula-Kopiec, P.; **Mach, T.**; Characteristics of Particles Emitted from Waste Fires—A Construction Materials Case Study, *Materials* 2022, 15(1), 152; <https://doi.org/10.3390/ma15010152>. Lista MEiN pkt. 140. Impact Factor 3.4 (2022)

Publikacja 8. Rogula-Kozłowska, W.; Białowicz, J.; Krasuski, A.; Majder-Łopatka, M.; Walczak, **Mach, T.**; High time-resolution measurements of particulate size distribution in controlled fires of construction materials, *Abstract Book, 11<sup>th</sup> International Aerosol Conference*, Arteny, Grecja, 04-09.09.2022. Lista MEiN pkt. 0.

Publikacja 9. **Mach, T.**; Białowicz, J.; Białowicz, J.; Dobowa i godzinowa zmienność stężeń Pb, Ni, Zn, Mn i V w powietrzu atmosferycznym: badania pilotażowe w wybranym receptorze centralnej Polski, *Energetyka i Ochrona Środowiska – współcześnie rozwiązania i perspektywy na przyszłość*, red. Danielewska A., Kalbarczyk K., Lublin, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL Sp. z o.o., cop. 2021, 145-163. Lista MEiN pkt. 20.

Publikacja 10. **Mach, T.**; Rybak, J.; Białowicz, J.; Rogula-Kozłowska, W.; Quasi Real-Time X-Ray Fluorescence Spectrometer in Source Apportionment of Particulate Matter in a Typical Suburban Area, *Journal of Ecological Engineering* 2022, 23(10), 89–97; <https://doi.org/10.12911/22998993/152282>. Lista MEiN pkt. 70.

Publikacja 11. Rogula-Kozłowska, W.; **Mach, T.**; Rogula-Kopiec, P.; Rybak, J.; Nocon, K.; Concentration and elemental composition of quasi-ultrafine particles in Upper Silesia, *Environment Protection Engineering* 2019, 45, 1, 171-184, DOI: 10.5277/epe190113. Lista MEiN pkt. 70. Impact Factor 0.812 (2019).

Publikacja 12. **Mach, T.**; Rogula-Kozłowska, W.; Białowicz, J.; Rybak, J.; Elemental composition and origin of PM<sub>10</sub> in a fire station in Poland: real-time results from the XRF analysis, *Environment Protection Engineering* 2023, 49, DOI: 10.37190/epe230104. Lista MEiN pkt. 70. Impact Factor 0.887 (2021).

W przypadku rozprawy doktorskiej opartej o współautorski cykl publikacji istotnym elementem recenzji jest ocena indywidualnego udziału Doktoranta w publikacjach stanowiących rozprawę, którą można przeprowadzić na podstawie oświadczeń współautorów. Niestety Doktorant nie przedstawił stosownych oświadczeń współautorów. Doktorant przedstawił na czym polegał jego wkład w powstanie prac wspólnych. Prace publikowano w czasopiśmie grupy MDPI indeksowanych w WoS – *Minerals, Materials i Energies* (4), w *Zeszytach Naukowych Szkoły Głównej Służby Pożarniczej* (1), *Environment Protection Engineering* (2) oraz *Journal of Ecological Engineering* (1), wydawnictwie naukowym TYGIEL (1) oraz w wydawnictwach konferencyjnych indeksowanych w Scopus (1) i w wydawnictwach konferencyjnych nie indeksowanych (2). Wszystkie prace zostały przygotowane zgodnie z wytycznymi czasopism w których je publikowano, przeszły proces recenzji merytorycznej i redakcyjnej w każdym z wydawnictw. Wkład poszczególnych autorów w 4 prace publikowane



## Szkoła Główna Służby Pożarniczej

w czasopiśmie grupy MDPI jest zawarty na końcu tych publikacji i zgodny z opisem Doktoranta na stronach 5-9. W zakresie pozostałych 8 publikacji własny wkład w ich powstanie Doktorant opisał i warto zauważyć, że jest on pierwszym autorem w 7 z 12 publikacji, a drugim autorem w kolejnych 2 publikacjach.

Część podsumowująca pracy obejmuje 47 stron, a na kolejnych stronach rozprawy przedstawiono przedruki dwunastu publikacji stanowiących osiągnięcie Doktoranta. Praca zawiera także ogólną charakterystykę dorobku naukowego Doktoranta, z wyszczególnieniem dorobku w postaci publikacji (12) i wystąpień konferencyjnych (5). W autoreferacie Doktorant odwołał się do 150 publikacji. Dorobek Doktoranta na jego obecnym etapie kariery można uznać za zadowalający i właściwy dla osoby ubiegającej się o stopień doktora.

Tematyka przedstawionego osiągnięcia naukowego obejmuje sposób oceny składu pierwiastkowego PM badanego z wysoką rozdzielczością czasową (0,5-1h) jako narzędzie w ocenie pochodzenia zanieczyszczeń pyłowych powietrza wybranych regionów Polski. Problem naukowy wpisuje się w obecny trend identyfikacji źródeł PM na podstawie składu chemicznego PM, w tym zwłaszcza składu pierwiastkowego z wykorzystaniem prostych i szybkich metod oceny jakościowej zanieczyszczeń powietrza. Zdefiniowano także główny cel pracy i cel pośredni (str. 17). Główny cel pracy stanowiło ustalenie aktualnej hierarchii źródeł pyłu zawieszonego w powietrzu PM mające na celu systematyczne obniżanie jego stężeń w dłuższej perspektywie czasowej.

Publikacja 1 stanowi artykuł przeglądowy aparatury jako kluczowego elementu w pomiarach jakości powietrza warunkujących uzyskanie wiarygodnych danych o zanieczyszczeniach powietrza. W tej publikacji przedstawiono nowoczesne techniki pomiarowe i urządzenia do analizy jakości powietrza, w tym omówiono wymagania normy PN-EN 12341:2014 Powietrze atmosferyczne - Standardowa gravimetryczna metoda pomiarowa do określania stężeń masowych frakcji PM<sub>10</sub> lub PM<sub>2,5</sub> pyłu zawieszonego oraz wymagania normy PN-EN 16450:2017 Powietrze atmosferyczne - Automatyczne systemy pomiarowe do pomiarów stężenia pyłu zawieszonego (PM<sub>10</sub>; PM<sub>2,5</sub>). W artykule omówiono szczegółowo metodę mikrowagi oscylacyjnej, oddziaływanie promieniowania jonizującego z materią w metodzie tłumienia promieniowania  $\beta$ , metody optyczne oparte na rozpraszaniu światła (nefelometrię i spektrometrię) w prostych aplikacjach oraz w zastosowaniach referencyjnych oraz urządzenia hybrydowe tj. takie które wykorzystują co najmniej dwie metody jednocześnie (opisano m.in. stosowany przez Doktoranta w późniejszych publikacjach analizator Horiba PX-375 łączący absorpcję promieniowania  $\beta$  ze spektrometrią XRF). Praca kończy się konkluzją, że wzrost świadomości ludzi w zakresie oceny metod pomiarowych i ich możliwości aplikacyjnych ma znaczenie w precyzyjnym pomiarze zanieczyszczeń gazowych.

Publikacja 2 stanowi artykuł przeglądowy aktualnej wiedzy na temat możliwości i szeregu ograniczeń metod biomonitoringu stosowanego jako metody uzupełniającej dotychczas realizowanej najczęściej z wykorzystaniem roślin (np. mchów, porostów, liści drzew, glonów), zwierząt i mikroorganizmów, ale opisuje także szereg perspektyw wykorzystania sieci pajęczych jako nioselektywnych i wysoce wydajnych w długoterminowym biomonitoringu oceny zanieczyszczenia powietrza. W publikacji tej przedstawiono przegląd literatury krajowej jak i zagranicznej w zakresie biomonitoringu, w szczególności z wykorzystaniem bioindykatorów w postaci jedwabiu pajęczego do długoterminowego monitoringu z uwzględnieniem możliwości analizy metali ciężkich, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), dioksyn, oceny aktywności



## Szkoła Główna Służby Pożarniczej

W publikacji 3 kontynuowano zainteresowania badawcze z obszaru biomonitoringu z wykorzystaniem 10 sieci pajęczych (*Eratigena atrica* (C.L. KOCH, 1843)) i zgromadzono metale ciężkie (Fe, Pb, Zn, Cu, Mn, Cd, and Ni) na pajęczynach, których stężenie analizowano za pomocą atomowej absorpcyjnej spektrometrii płomieniowej (F-AAS) i wyniki tych analiz porównano z wynikami z ciągłego monitorowania cząstek stałych (metodą Horiba PX-375 CPM z membraną PTFE (fluoropolimer), a skład pierwiastkowy PM10 mierzono online za pomocą fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (EDXRF) przeliczonych na ekspozycję jednomiesięczną i wyznaczono współczynnik wzbogacenia i trajektorie wsteczne w oparciu o model NOAA HYSPLIT. Stężenia Cd i Ni pominięto w dalszej analizie z uwagi na zawartości poniżej oznaczalności metody. Kolejność skumulowanych pięciu pierwiastków metali ciężkich (PTEs) była dla sieci pajęczej następująca: Fe > Pb > Mn > Zn > Cu, a dla monitora cząstek stałych: Fe > Zn > Pb > Mn > Cu. W oparciu o wyniki badań stwierdzono prawie całkowitą zgodność na poziomie 10% dla Pb, udział Mn około 30%, udział Cu około 50% w obu metodach, udział Fe około 25% przy znacznie wyższych ułamkach masowych pierwiastków dla sieci pajęczej. Największą różnicę w obu walidowanych metodach (około 50%) zaobserwowano dla Zn i prawdopodobnie jest to związane z faktem, że metodą CPM analizowano tylko frakcję pyłu PM10, a adsorpcji na sieci pajęczej mogły ulegać również większe cząsteczki, przez co korelacji nie stwierdzono.

W publikacji 4 przedstawiono wyniki analizy składu pierwiastkowego podczas przeprowadzonego latem 28 dniowego monitoringu składu pierwiastkowego cząstek stałych (metodą Horiba PX-375 CPM z membraną PTFE) w próbkach jednogodzinnych do oceny zmienności udziału poszczególnych źródeł zanieczyszczeń w stężeniach pyłu PM10. Ponadto analizowano także stężenia SO<sub>2</sub>, NO/NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> i CO, zmienność stężenia frakcji pyłu PM<sub>2,5</sub> i parametry meteorologiczne (w tym prędkość i kierunek wiatru), jako istotne w analizie statystycznej źródeł zanieczyszczenia powietrza. Stwierdzono, że wyniki badania w oparciu o przebieg średniogodzinowych stężeń wybranych pierwiastków z frakcji pyłu PM10 na stacji pomiarowej we wsi Kotórz Mały ulegają silnym zmianom godzinowym z uwagi na prędkość i kierunek wiatru, a w godzinach popołudniowych obserwowany jest silny wpływ emisji komunikacyjnej. Publikacja stanowi materiał pokonferencyjny i praktycznie brakuje w niej analizy danych, analiza taka jest przedstawiona w publikacji 5.

W publikacji 5 przedstawiono wyniki analizy (As, V, Ni, Pb, Cr, Mn, Cu, Ti, Zn, K, Fe, Ca, Al, Si, S) podczas przeprowadzonego w sezonie letnim 28 dniowego monitoringu składu pierwiastkowego cząstek stałych (metodą Horiba PX-375 CPM z membraną PTFE łączącego absorpcję promieniowania β ze spektrometrią XRF) frakcji pyłu PM10 w próbkach jednogodzinnych do oceny zmienności udziału poszczególnych źródeł zanieczyszczeń w stężeniach pyłu PM10. Analogicznie jak w publikacji 4 analizowano także stężenia gazowych prekursorów PM tj. SO<sub>2</sub>, NO/NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> i CO i warunki meteorologiczne. W tej publikacji szczegółowo odniesiono się do wpływu na PM10 w godzinach popołudniowych emisji komunikacyjnej wynikającej z położenia wsi Kotórz Mały obok dwóch dróg krajowych. Uzasadnienie podjęcia tematyki pracy poprzez uśrednienie pomiarów odnosi się do weryfikacji oceny pochodzenia pyłu PM o skład pierwiastkowy w krótszych niż doba odcinkach czasu w rejonach w których profile pierwiastkowe emitowanego pyłu PM z różnych źródeł nakładają się na siebie (nie są zróżnicowane). W ten sposób szczegółowo uzasadniono, że przy użyciu co godzinę stężeń wybranych pierwiastków można ocenić pochodzenie pyłu PM10 i zmienność udziału wybranych źródeł w kształtowaniu się stężeń PM10 w przebiegu dnia, nawet przy wykorzystaniu danych ze stosunkowo krótkiego okresu pomiarowego.



## Szkoła Główna Służby Pożarniczej

W publikacji 6 przedstawiono wyniki porównawcze analizy (Pb, Cu, Zn, Ni, Cr, Mn, Fe, Ca, K) podczas przeprowadzonego w sezonie zimowym (49 dni) i w sezonie wiosennym (15 dni) monitoringu składu pierwiastkowego PM<sub>10</sub> cząstek stałych metodą grawimetryczną z atomową spektrometrią absorpcyjną (GM+AAS) i ciągłą metodą tłumienia promieniowania  $\beta$  z fluorescencją rentgenowską z dyspersją energii (CPM+EDXRF). Wysoką korelację w analizie stwierdzono dla Ca, Cu, Fe, Mn i Zn i w oparciu o stężenia tych pierwiastków wyznaczano rodzaje źródeł mające wpływ na rozpoznawanie jakości powietrza na ww. obszarze wiejskim reprezentującym obszar słabo monitorowany. Średnio w całym okresie pomiarowym zimowym w PM<sub>10</sub> obserwowanym dla EDXRF zaklasyfikowano w następującej kolejności: Ca > K > Fe > Zn > Pb > Mn > Cu > Cr > Ni, a dla AAS: K > Ca > Fe > Zn > Mn > Cu > Cr > Pb > Ni. Średnio w całym okresie pomiarowym wiosennym w PM<sub>10</sub> obserwowanym dla EDXRF zaklasyfikowano w następującej kolejności: Ca > Fe > K > Zn > Pb > Mn > Cu > Cr > Ni, a dla AAS: Ca > Fe > K > Cu > Zn > Mn > Cr > Ni > Pb. Zatem stężenia PM<sub>10</sub> mierzone za pomocą CPM i GM były podobne tylko w okresie zimowym. W oparciu o analizę czynnikową w okresie wiosennym zauważono dodatkowy wpływ działalności ogrodniczej/rolniczej. Ciekawym wnioskiem jest stwierdzenie wpływu i analiza przyczyn rozbieżności wskutek nieznacznej odległości (zaledwie 18 m) głowicy aspiracyjnej CPM od głowicy GM. Porównanie ilościowe wyników było utrudnione z uwagi na tylko 15-dniowy okres monitoringu w sezonie wiosennym w porównaniu do 49-dniowego okresu monitoringu realizowanego w okresie zimowym.

W publikacji 7 przedstawiono wyniki dwóch metod pomiarowych tj. niskociśnieniowego elektrycznego 15-stopniowego impaktora kaskadowego HT-ELPI (umożliwiającego bezpośredni pomiar cząstek w gorących gazach bez uprzedniego chłodzenia) do pomiaru liczby cząstek (NSD) i objętości cząstek (VSD) oraz metody grawimetrycznej obejmującej ważenie filtrów z impaktora kaskadowego do określenia masy (MSD) zebranych cząstek powstałych podczas spalania próbek sosny, płyty wiórowej laminowanej, poliuretanowej pianki (PUR) i polimetakrylanu metylu (PMMA), a także mieszaniny ww. materiałów odwzorowującej odpad. Wszystkie zmierzone rozkłady oparto na średnicach Stokesa obliczono za pomocą oprogramowania Dekati ELPI+XLS v2.01. Uzasadnieniem podjęcia tej tematyki badawczej było podjęcie próby identyfikacji źródeł pochodzenia cząstek i przypisania ich ilościowej i jakościowej charakterystyki emisji do zidentyfikowanych źródeł w szczególności do np. nielegalnego spalania odpadów (częściowego rozkładu termicznego, otwartego spalania, ognisk, słabowentylowanych pieców) i z pewnością jest to kontynuacja zagadnienia podejmowanego w powyżej opisanych publikacjach, w których występują trudności ustalenia pochodzenia PM, gdzie obecny jest równoczesnym dokładny wpływ kilku źródeł lub obecność jednego źródła dominującego zanieczyszczenia powietrza.

W publikacji 8 prezentowanej w postaci jednostronicowego abstraktu konferencyjnego zawarto ogólny opis liczby cząstek (NSD), objętości cząstek (VSD) i ich masy (MSD) dla symulowanych warunków pożaru wewnętrznego próbki odpadu w postaci mieszaniny sosny, płyty wiórowej laminowanej, poliuretanowej pianki (PUR) i polimetakrylanu metylu (PMMA) w odniesieniu do fazy palenia, fazy w trakcie gaszenia i fazy po ugaszeniu. Określono ilościowo parametry rozkładu średnicy medialnej i odchylenia standardowego. Publikacja nie zawiera opisu metodyki, czy dyskusji otrzymanych wyników.

W publikacji 9 przedstawiono wyniki wstępnych badań dobowej i godzinowej zmienności wybranych pierwiastków metali ciężkich (tj. Pb, Ni, Zn, Mn, V jako markerów oddziaływania emisji



## Szkoła Główna Służby Pożarniczej

komunikacyjnej) podczas przeprowadzonego w sezonie letnim (7 dni) monitoringu składu pierwiastkowego PM<sub>2,5</sub> cząstek stałych ciągłą metodą tłumienia promieniowania  $\beta$  z fluorescencją rentgenowską z dyspersją energii (CPM+EDXRF) w ośrodku komunikacyjnym podmiejskim. Sezon letni wybrano aby zminimalizować wpływ emisji komunalnych związanych z sezonem grzewczym. Stwierdzono, że pierwiastki metali Zn i Ni są wskaźnikami oddziaływania emisji pierwiastków związanych z transportem drogowym na skład pyłu zawieszanego PM<sub>2,5</sub> (wpływ kondensujących i zestalonych par metali) i PM<sub>10</sub> poprzez ścieranie opon, okładzin hamulców, przez co uznano że stosując średnie godzinowe stężenia pyłu PM<sub>2,5</sub> z odchyleniem standardowym uwzględniającym współczynnik t-Studenta w bardzo krótkim okresie pomiarowym można z dobrą dokładnością jakościowo powiązać zawartości niektórych pierwiastków śladowych w powietrzu (zapewne Zn i Ni) ze źródłem pochodzenia emisji, co warunkuje w przyszłości bardziej wydajny monitoring powietrza.

W publikacji 10 przedstawiono wyniki badań godzinowej zmienności pierwiastków metali ciężkich (V, Ni, Pb, Cr, Mn, Cu, Ti, Zn, K, Fe, Ca, Al, Si, S) podczas przeprowadzonego w sezonie letnim (7 dni) monitoringu składu pierwiastkowego PM<sub>10</sub> cząstek stałych ciągłą metodą tłumienia promieniowania  $\beta$  z fluorescencją rentgenowską z dyspersją energii (CPM+EDXRF) w ośrodku komunikacyjnym pod Warszawą. Przedstawiono obliczenia współczynników wzbogacenia EF, aby ocenić wpływ emisji antropogenicznych oraz analizę składowych głównych (PCA) w celu redukcji wymiarowości problemów związanych z profilem pierwiastkowym z 14 do 4 głównych składowych PC1-PC4 (dla przedziałów czasowych noc, rano, popołudnie, wieczór). Zastosowano podobieństwo kosinusowe  $r_C$  do oceny podobieństwa wytypowanych czterech głównych składowych PC1-PC4. Przykładowo dla PM<sub>10</sub> skorelowano wpływ V, Cr, S i K ze spalaniem węgla (efekt ogrzewania) i stwierdzono, że stanowi to przewagę nad możliwościami analitycznym w oparciu o wyniki badań godzinowej zmienności, a brakiem możliwości zauważenia takiego wpływu na podstawie ocen uśrednionych dziennych danych na poziomie elementarnym składu pyłu PM<sub>10</sub>.

W publikacji 11 przedstawiono wyniki oznaczeń 24 pierwiastków w pyłe PM<sub>0,1</sub>, ale o średnicy aerodynamicznej w zakresie od 30 nm do 108 nm (quasi-ultrafine cząstki, q-UFP) z wykorzystaniem dwóch niskociśnieniowych elektrycznych 13-stopniowych impaktorów kaskadowych DEKATI z ciągłą metodą tłumienia promieniowania  $\beta$  z fluorescencją rentgenowską z dyspersją energii (CPM+EDXRF) z 3 punktów pomiarowych w Katowicach i 3 punktów pomiarowych na terenie miasta Zabrze reprezentujących silny wpływ transportu drogowego i miejskie tło zanieczyszczeń powietrza w sezonie wiosenno-letnim. Przedstawiono obliczenia współczynników wzbogacenia EF, aby ocenić i rozróżnić wpływ emisji antropogenicznych od emisji pochodzenia naturalnego i na podstawie wysokich wartości EF dla większości pierwiastków związanych z q-UFP stwierdzono dominujący wpływ antropogeniczny. W publikacji określono wpływ czynników globalnych (spalanie węgla w celach energetycznych i produkcji energii) na zawartość Zn, As, Pb, Cu, Sr oraz określono wpływ lokalnych źródeł emisji na Si, S, Cl, K, Sc, Ti, V, Cd, Cr, Mn, Co i Sb.

W publikacji 12 przedstawiono wyniki oznaczeń stężeń pierwiastków uśrednionych w przedziałach 4-godzinnych (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, As, Si, S, K i Ca) podczas przeprowadzonego w sezonie letnim monitoringu składu pierwiastkowego PM<sub>10</sub> cząstek stałych metodą tłumienia promieniowania  $\beta$  z fluorescencją rentgenowską z dyspersją energii (CPM+EDXRF) w pomieszczeniach jednostki ratowniczo-gaśniczej w Warszawie. Do redukcji wymiarowości problemu wykorzystano trzy zaawansowane modele statystyczne receptorów (analizę składowych głównych PCA, EPA UNMIX, EPA



## Szkoła Główna Służby Pożarniczej

PMF), co umożliwiło identyfikację dominujących kategorii źródeł w pyłe zawieszonym PM10 wewnątrz pomieszczenia. Stwierdzono, że większość analizowanych pierwiastków (w tym w szczególności S, Cu, Zn, As) w PM10 charakteryzowała się bardzo wysokimi współczynnikami wzbogacenia, co wskazuje na ich pochodzenie antropogeniczne.

### 4 Ocena pracy

W mojej ocenie Doktorant osiągnął postawiony główny cel pracy oraz cel pośredni. Doktorant biegle posługuje się literaturą naukową tematu, w tym literaturą odnoszącą się do wpływu różnych zanieczyszczeń na jakość powietrza atmosferycznego. Zaplanował i zrealizował program badań uwidaczniający równoczesny dokładny wpływ kilku źródeł lub obecność jednego źródła dominującego w ustaleniu pochodzenia PM w wysokiej rozdzielczości czasowej z wykorzystaniem automatycznego pomiaru XRF on-line. Przeprowadzony program badań eksperymentalnych, bardzo precyzyjna definicja materiałów i metod badawczych oraz dbałość o porównywalność wyników badań pozwala ocenić, że Doktorant jest osobą będącą w stanie prowadzić samodzielną pracę naukową. Po zapoznaniu się z treścią rozprawy mam kilka uwag szczegółowych, o komentarz do których chciałbym poprosić Doktoranta. Poniższe uwagi nie wpływają zasadniczo na moją pozytywną ocenę przedstawionej rozprawy.

- Odnoszę wrażenie, że w publikacji 2 zakomunikowano jedynie szereg ograniczeń tej metody jak np. porównanie poziomów WWA wyświetlanych na pajęczynach i w sieciach komórkowych ciała pająków, oszacowanie czasu ekspozycji na zanieczyszczenia i chciałabym, aby to zostało przez Doktoranta rozwinięte. W jaki sposób można doszukiwać się jednoznacznej korelacji źródła emisji, których proporcje rodzajów zanieczyszczeń z tego źródła są na ogół określone i porównać je i odnieść do stężeń zanieczyszczeń w powietrzu. W jaki sposób określać zależności między danymi zebranymi przez pajęczyny, a jakością powietrza w polu badawczym i w jaki sposób określać i dostosowywać optymalny czas trwania takiego monitoringu?
- Mechanizm adsorpcji na filtrach PTFE jest znany i zakłada przechwytywanie, zderzenie, dyfuzja, przyciąganie elektrostatyczne i sedymentację. Mechanizm gromadzenia się zanieczyszczeń na sieci pajęczej jest mniej znany, bardziej skomplikowany i zapewne różny w odniesieniu do różnych sieci pajęczych. Jaki jest mechanizm gromadzenia się zanieczyszczeń na sieci pajęczej którą zastosowano w badaniach? Sieci pajęczce różnego pochodzenia mogą się różnić w zakresie skuteczności w zatrzymywaniu zanieczyszczeń. Czy siły elektrostatyczne odgrywają ważną rolę w adhezji na jedwabiu, czy raczej nieelektrostatyczne właściwości adhezyjne sieci pajęczej? Proszę o uzasadnienie.
- W artykule 3 ponownie pojawia się kwestia różnych mechanizmów i materiałów występujących w metodzie aktywnej (CPM z membraną PTFE (produktu sztuczny, fluoropolimer) i w metodzie pasywnej opartej na biomonitoringu (pajęczyny, produkt naturalny, białka). Przy czym niejasne jest dla mnie stwierdzenie w pracy, że oczekiwano, iż metodą CPM zebrane zostaną wyższe stężenia pierwiastków, i chciałabym aby to zostało przez Doktoranta rozwinięte, tym bardziej że wyniki badań są dokładnie odwrotne. Ponadto oczekuje propozycji rozwiązania w jaki sposób dopracować obie metody, aby analizowane frakcje mogły być porównywalne tj. ograniczać analizę z wykorzystaniem sieci pajęczej do frakcji pyłu PM10?



## Szkoła Główna Służby Pożarniczej

- W publikacji 6 zaobserwowano bardzo istotne rozbieżności pomiędzy wynikami PM10 obu technik, zwłaszcza w zakresie stężeń masowych Cu (ponad 20-krotnie wyższa wartość mediany dla AAS), Ni (ponad 13-krotnie wyższa wartość mediany dla AAS), Cr (ponad 8-krotnie wyższa mediana wartości dla AAS), Ca (ponad 5-krotnie wyższa mediana wartości dla AAS) i Pb (ponad 5-krotnie wyższa mediana wartości dla EDXRF). Udziały w masie PM obserwowano wiosną (3,2% dla EDXRF; 5,2% dla AAS) w porównaniu do zimy (1,6% dla EDXRF; 2,0% dla AAS). Proszę o uzasadnienie różnic w zawartości Pb.
- Na ogólne wnioski zawarte w publikacji 7 „Wyniki badań otwierają dwa dalsze kierunki badań (...) Aerozole z pożarów odpadów budowlanych można badać w zakresie 0,01–10  $\mu\text{m}$  (...) zjawiska interferencyjne produktów emitowanych z różnych materiałów można zbadać za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) i metod termogravimetrycznych (TG)” ma wpływ praktycznie brak opisu właściwości palnych wytypowanych do analizy materiałów (charakterystyki właściwości fizykochemicznych oraz cech pożarowych wytypowanych do analizy materiałów), ilości powtórzeń jakie wykonano podczas tych 2-dniowych eksperymentów, istotnych różnic w sposobie ułożenia materiałów (50 beleczek sosnowych prostopadłościennych ułożonych w pięciu warstwach, arkusz pianki PUR, granulki PMMA o średnicy <3 mm). Opis metody zapłonu tj. "The sample was ignited, burned for a given time, and extinguished" jest niewystarczający i w żadnym stopniu nie definiuje gęstości strumienia promieniowania cieplnego, fazy rozwoju pożaru, i innych charakterystyk, które czyniłyby proces przeprowadzenia eksperymentu powtarzalnym. Nie do końca rozumiem, z jakiego względu ustalono opisane warunki ułożenia próbek i proszę o uzasadnienie tego wyboru. Czy niejednorodne warunki mogły mieć wpływ na wynik prowadzonych badań ? W jaki sposób w oparciu uznane metodyki badawcze (np. w budownictwie, kolejnictwie czy okrętownictwie) można wpłynąć na bardziej jednorodne warunki prowadzonego eksperymentu ?
- W publikacji 11 stwierdzono, że UFP są emitowane bezpośrednio z procesów wysokotemperaturowych albo powstają jako cząstki wtórne w powietrzu. Najprawdopodobniej miejskie źródła emisji tj. spalanie gazu ziemnego, drewna, oleju lub węgla do ogrzewania i gotowania znacznie bardziej wpływają na q-UFP niż ruch drogowy. Proszę określić jakie są lokalne źródła energii pochodzenia antropogenicznego istotne w ocenie zawartości Ti w PM<sub>0,1</sub> ?
- Bardzo krótki okres pomiarowy jest wystarczający do zebrania danych nadających się do przeprowadzenia podziału źródeł także w miejscach zwiększonego narażenia zdrowotnego na pył zawieszony i jego składniki w czasie wykonywania czynności służbowych funkcjonariuszy pożarnictwa w związku z obecnością produktów spalania w pomieszczeniach jednostek ratowniczo-gaśniczych Państwowej Straży Pożarnej (PSP). Innowacyjne badania naukowe przedstawione w publikacji 12 w zakresie analizy stężeń produktów spalania (gazowych i stałych) w pomieszczeniach jednostek ratowniczo-gaśniczych i ich długoterminowego wpływu na zdrowie strażaków, jak również w zakresie analizy stężeń produktów spalania uwalnianych podczas spalania różnego rodzaju materiałów palnych (publikacja 7 i 8), które istotnie wypełniają lukę w badaniach w tym zakresie na arenie międzynarodowej. Doktorant w publikacjach zaproponował kompleksową metodykę badań jakości powietrza wewnętrznego, która uwzględni pomiary stężenia pyłu zawieszzonego i jego analizę chemiczną. Jej uniwersalność i kompleksowość powoduje, że może być ona z powodzeniem





## Szkoła Główna Służby Pożarniczej

stosowana jako metodyka oceny wzrostu ryzyka kancerogennego związanego z narażeniem na gazowe i stałe produkty spalania funkcjonariuszy pożarnictwa w miejscach pełnienia służby. Zastosowanie jej w badaniach w jednostkach ratowniczo-gaśniczych wykazało, że nie tylko w czasie pożarów czy ćwiczeń strażacy są narażeni na niebezpieczne produkty spalania, ale ich wysokie stężenia występują także w garażach, szatniach i przyległych do nich pomieszczeniach. Przytoczone powyżej badania są pierwszymi w tej części Europy i stanowią ważny aspekt zwiększenia świadomości o konieczności systematycznego czyszczenia sprzętu pożarniczego i umundurowania. Niezależnie od zastosowanego modelu konieczna jest znajomość profili elementarnych PM z różnych źródeł. Te informacje są kluczowe w tworzenie scenariuszy narażenia użytkowników – strażaków – na oddziaływanie substancji toksycznych i potencjalnych pierwiastków wysoce toksycznych z trzech podstawowych źródeł PM10 w powietrzu w badanej remizie. Proszę o rozwinięcie zależności zawartości Zn i S w PM10 wewnątrz pomieszczeń analizowanej jednostki ratowniczo-gaśniczej ?

Analizując dorobek Doktoranta nie mogę także przejść obojętnie obok faktu, iż jego dotychczasowy dorobek indeksowany w WoS składa się w znacznym stopniu z prac publikowanych w wydawnictwie MDPI, w tym w szczególności w czasopismach Minerals, Energies i Materials, które są obecnie traktowane jako „na granicy czasopism drapieżnych” z uwagi na nieetyczne praktyki w zakresie publikacji i wątpliwy proces edytorski i recenzyjny. Z pełnym przekonaniem zachęcam Doktoranta do dywersyfikacji polityki publikacyjnej w dalszej karierze naukowej.

### 5 Podsumowanie i wnioski końcowe

Przedstawiona rozprawa doktorska mgr inż. Tomasza Mach „Skład pierwiastkowy PM badany z wysoką rozdzielczością czasową (0,5-1h) jako narzędzie w ocenie pochodzenia zanieczyszczeń pyłowych powietrza wybranych regionów Polski” w formie cyklu publikacji jest dziełem spójnym, dotyczącym problematyki zapewnienia wiarygodności danych podczas zastosowania automatycznego sprzętu pomiarowego z wysoką rozdzielczością czasową do pomiarów stężenia pyłu w powietrzu i analizy jego składu pierwiastkowego oraz sposobów weryfikacji i walidacji wyników uzyskanych metodą bioindykacji z udziałem sieci pajęczych. Autor w pracy zrealizował postawiony cel główny i cel pośredni oraz odniósł się do postawionych problemów badawczych.

W kontekście art. 187 Ustawy Prawo o Szkolnictwie Wyższym stwierdzam, że przedstawiona rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Przedmiot pracy można zakwalifikować jako problem naukowy właściwy dla dyscypliny inżynierii środowiska, górnictwo i energetyka. Autor zaproponował jego oryginalne rozwiązanie. W związku z powyższym, uważam że przedstawiona rozprawa spełnia wymagania Ustawy, oceniam ją pozytywnie i wnoszę o dopuszczenie Doktoranta do jej publicznej obrony.

*Bożena Kuleta*