

SEKRETARIAT NAUKOWY INSTYTUT GEOFIZYKI PAN	
WPLYNEŁO	
30.08.2017	
Nr dz. ....	zat. ....
Ref. ....	.....

Prof. dr hab. inż. Teresa Grabowska  
profesor emerytowany  
Akademia Górniczo-Hutnicza  
Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska  
Katedra Geofizyki  
Kraków, al. Mickiewicza 30

Kraków, dn. 28. 08. 2017

## RECENZJA

pracy doktorskiej mgr Sylwii Dytłow pt. **”Badanie zanieczyszczenia środowiska w Warszawie na podstawie własności magnetycznych kurzu ulicznego”**

Celem pracy jest rozpoznanie zanieczyszczenia środowiska miejskiego poprzez badania ulicznego pyłu drogowego i pyłu przechwyconego przez tzw. pułapki bierne. Stosując bardzo rozbudowany i odpowiednio dobrany zestaw badań magnetycznych, wspartych nowoczesnymi technikami pomiarowymi jak również badaniami chemicznymi, mikroskopowymi i gleboznawczymi, autorka przedstawiła bardzo dokładną i wszechstronną charakterystykę cząstek pyłu drogowego, obejmującą m.in. jego skład, rozkład przestrzenny i pochodzenie.

Praca, licząca 108 stron maszynopisu, składa się z pięciu rozdziałów, opisujących wyniki przeprowadzonych badań terenowych i laboratoryjnych pyłu ulicznego, udokumentowane wieloma rysunkami, tabelami i zdjęciami. Pracę zamyka piąty, ostatni rozdział, zawierający dyskusję wyników i wnioski. Dołączony do maszynopisu ośmiostronicowy spis literatury składa się z ok. 200 pozycji naukowych z zakresu badań środowiskowych, prowadzonych na przełomie wieków XX i XXI i w ostatnich kilkunastu latach w Polsce i na świecie.

Zgodnie z tytułem pracy główna rola w badaniach zanieczyszczenia środowiska spowodowanego pyłem drogowym przypisana została metodom magnetycznym. Wiąże się to z tym, że pyły przemysłowo – miejskie zawierają cząstki minerałów magnetycznych w postaci tlenków żelaza, które powstają w wyniku spalania paliw płynnych lub stałych w przemyśle, gospodarstwach domowych i poruszających się pojazdach samochodowych.

Znaczenie badań magnetycznych pyłu miejskiego podnosi zjawisko korelacji między ilością zawartych w nim cząstek magnetycznych a zawartością metali ciężkich, szkodliwych dla zdrowia ludzi i zwierząt.

W pierwszym rozdziale, swojej obszernej pracy, autorka omawia podstawy magnetyzmu ze szczególnym uwzględnieniem własności ferromagnetyków sensu lato. Równocześnie dokonuje przeglądu stanu wiedzy w zakresie badań zanieczyszczeń metodami magnetycznymi oraz opisanych w literaturze rezultatów badań pyłu drogowego.

Drugi rozdział rozprawy omawia rodzaje badań laboratoryjnych pyłu, które zostały wykonane na tysiącach próbek. Przedstawiono sposoby pobierania próbek pyłu ulicznego i ich przygotowanie do badań laboratoryjnych.

Obiektem badań było 248 próbek pyłu o wagach 300 – 500 g, zebranego z powierzchni ulic oraz próbki pyłu pozyskane z odpowiednio rozmieszczonych 24 tzw. biernych pułapek - urządzeń specjalnie zaprojektowanych i wykonanych przez doktorantkę.

Po 12. miesiącach ekspozycji z nagromadzonego w pułapkach pyłu pobrano z każdej z nich po 20 próbek, zawierających po jednym centymetrze grubości ich wypełnienia.

Badania pyłu drogowego zakumulowanego w biernych pułapkach były poprzedzone długotrwałymi badaniami pilotażowymi, określającymi miejsca lokalizacji pułapek i procedurę pomiarów.

Z każdego miejsca pobrania pyłu ulicznego i odpowiednio przygotowanego materiału pomiarowego, uzyskiwano 5 próbek, przeznaczonych do badań magnetycznych, obejmujących: 1) pomiary i wyznaczenia masowej podatności magnetycznej, wyznaczenia parametrów pętli histerezy magnetycznej i pomiary termomagnetyczne, 2) pomiary bezhisterezowej pozostałości magnetycznej (ARM), 3) wyznaczenia metodą chemiczną, zawartości metali ciężkich, 4) przygotowania ekstraktu magnetycznego, poddawanego następnie obserwacjom mikroskopowym (SEM) i analizie metodą spektroskopii emisyjnej promieniowania rentgenowskiego (EDS) i 5) pomiary parametrów glebowych takich jak zawartość węgla wapnia, odczyn pH, zawartość materii organicznej.

Ponadto dla próbek pyłów z wybranych 7. stanowisk pomiarowych, wydzielono 5 frakcji granulometrycznych, które poddawano tym samym jak w przypadku pyłów badaniom magnetycznym, chemicznym i obserwacjom mikroskopowym.

W trzecim bardzo ważnym rozdziale rozprawy autorka opisuje wyniki przeprowadzonych pomiarów i badań pyłu drogowego, zebranego z powierzchni ulic.

W formie mapy przedstawia, wynikający z badań 248 próbek pyłu, rozkład masowej podatności magnetycznej na terenie Warszawy. Najwyższe wartości podatności magnetycznej, sięgające ok.  $1000 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$  dla pyłu ulicznego, umiejscowione są na skrzyżowaniach ulic z dużym natężeniem ruchu i wzdłuż głównych arterii komunikacyjnych. Najniższą podatnością, rzędu  $50 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$  charakteryzują się pyły z okolic terenów zielonych i miejsc o małym natężeniu ruchu. W komentarzu do mapy podatności magnetycznej obszaru Warszawy autorka zwraca uwagę na wpływ zabudowy terenu na akumulację zanieczyszczeń komunikacyjnych.

Wyniki pomiarów podatności pyłów zostały poddane analizie statystycznej wg, której średnia wartość podatności magnetycznej próbek pyłu wynosi  $172 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$  przy dużym odchyleniu standardowym sięgającym  $103 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ .

Wiele uwagi autorka poświęca również identyfikacji minerałów występujących w pyłe drogowym. W tym celu na odpowiednio wybranych 40. próbkach pyłu drogowego wykonała pomiary termomagnetyczne, obejmujące badania zmian podatności z temperaturą  $\kappa(T)$ , a także zmian termicznego rozmagnesowania SIRM(T) i zmian indukowanego namagnesowania M(T) z temperaturą.

Badania termomagnetyczne wykonane dla części badanych próbek pyłu wykazały obecność magnetytu, potwierdzoną również wynikiem obserwacji niskotemperaturowych krzywych  $\kappa(T)$  (przejście Vervey'a), a także w przypadku drugiej części próbek również obecność wysokotemperaturowej fazy magnetycznej jaką może być np. żelazo metaliczne.

W celu określenia mineralogii i struktury domenowej cząstek magnetycznych dla wybranych 71 próbek pyłu drogowego autorka wykonała pomiary histerezy magnetycznej ( $M_s$ ,  $M_{rs}$ ,  $H_c$ ,  $H_{cr}$ ). Kształt i parametry pętli histerezy wskazały, na obecność w pyłe głównie minerałów magnetycznie miękkich.

Domenowa struktura ziaren magnetycznych została określona przy użyciu diagramu Day'a – Dunlopa a także diagramu Kinga. W przypadku pyłu okazało się, że większość próbek sytuje się w przedziale wskazującym na obecność w

nich ziaren pseudojednodomenowych, z których duża część jest mieszaniną ziaren SD i MD.

Badając korelacje między parametrami  $M_s(\chi)$  i  $M_{rs}(\chi)$  jak również  $i\chi$  zależnymi od koncentracji magnetycznych cząstek w próbkach, autorka wykazała, że wszystkie trzy parametry mogą spełniać rolę wskaźników zawartości cząstek magnetycznych w pyłe drogowym.

Do szczegółowej identyfikacji w próbkach pyłu, rodzaju domen magnetycznych oraz ich wzajemnego oddziaływania, autorka posłużyła się diagramami FORC, potwierdzającymi obecność w próbkach mieszaniny ziaren MD i PSD.

Bardzo ważnym elementem pracy jest ocena zawartości metali ciężkich i toksycznych pierwiastków śladowych w pyłe, których obecność uzależniona jest od składników spalin samochodowych, produktów zużycia nawierzchni dróg, opon samochodowych i metalowych części pojazdów oraz częściowo rodzaju działalności przemysłowej.

Zawartość metali ciężkich takich jak kadm, kobalt, chrom, mangan, nikiel, ołów, cynk, żelazo i miedź autorka oznaczyła dla 23 próbek pyłu. Badania te wykazały bardzo duże różnice i zmienność w koncentracji metali ciężkich, co jest związane ze zróżnicowanym natężeniem ruchu pojazdów w poszczególnych lokalizacjach i procesami przewietrzania ulic.

Koncentrację metali ciężkich w próbkach analizowano przy użyciu indeksu PLI (Pollution Load Index), będącego średnią geometryczną koncentracji metali ciężkich i toksycznych pierwiastków śladowych w próbce. W dalszym etapie badań przeprowadzono korelację między obliczonymi wartościami indeksu PLI dla 23 próbek z ich parametrami magnetycznymi – podatnością i namagnesowaniem nasycenia a także między koncentracjami metali ciężkich w próbkach i podatnością magnetyczną tych próbek. Dodatkowo współczynniki korelacji potwierdzają zasadność zastosowania metod magnetycznych do oceny zawartości metali ciężkich w pyłe drogowym, podnosząc tym samym rolę tych metod w badaniach środowiskowych.

Interesująco w tym kontekście przedstawiają się również wykonane przez autorkę porównawcze badania koncentracji metali ciężkich w frakcjach magnetycznych próbek pyłu i frakcjach pozbawionych cząstek ferro i ferri



magnetycznych. Wyniki tych badań wskazują na znaczne stężenia metali ciężkich w magnetycznych ekstraktach próbek pyłu w porównaniu ze stężeniami metali we frakcjach pozbawionych cząstek magnetycznych.

Kolejnymi, wykorzystanymi przez autorkę badaniami, mającymi na celu określenie kształtu, morfologii powierzchni oraz składu chemicznego cząstek magnetycznych zawartych w pyłe były obserwacje mikroskopowe metodą elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM) i mikroanaliza fazowa składu chemicznego metodą dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS). Badaniom poddano frakcje magnetyczne 4. próbek pyłu, których wyniki dokumentują zdjęcia SEM a skład chemiczny określają widma EDS. Zdjęcia mikroskopowe ujawniają obecność w próbkach cząstek sferycznych, będących wynikiem tzw. emisji spalinowej i cząstek ostrokątnych związanych z ścieraniem części samochodowych.

Podobny jak w przypadku pyłu cykl badań został wykonany dla kilku granulometrycznych frakcji pyłu. Badania przeprowadzono dla 5. frakcji granulometrycznych pochodzących z 7. odpowiednio dobranych próbek.

Przedstawione w formie histogramów wyniki badań laboratoryjnych pokazały wzrost wartości parametrów magnetycznych dla frakcji granulometrycznych o małych poniżej 0,071 mm średnicach ziaren dla próbek pobranych z miejsc o znacznym natężeniu ruchu drogowego.

Dokonana na podstawie krzywych termomagnetycznych analiza frakcji magnetycznych wykazała, różnice w składzie obecnych w nich cząstek ferromagnetycznych. Pozwoliło to autorce na stwierdzenie, że w granulometrycznej frakcji gruboziarnistej pyłu drogowego dominującą fazą magnetyczną jest magnetyt natomiast we frakcjach drobnoziarnistych obok magnetytu znajduje się żelazo metaliczne.

Badania struktury domenowej wykonane na podstawie wyników pomiarów pętli histerezy lokują ziarna wszystkich frakcji granulometrycznych na diagramie Day'a - Dunlopa w przedziale dla ziaren o strukturze PSD. Natomiast diagramy FORC wskazują na obecność mieszaniny ziaren MD i PSD we wszystkich frakcjach granulometrycznych oraz różnice w zawartości w nich cząstek magnetycznych.

Poszczególne frakcje granulometryczne poddane zostały obserwacjom mikroskopowym SEM oraz analizom składu chemicznego metodą EDS. Badania te wykazały różnice w geometrii cząstek magnetycznych i ich składzie chemicznym dla poszczególnych frakcji granulometrycznych. Stwierdzono, że sferyczne cząstki w najdrobniejszych frakcjach pyłu w przeciwieństwie do innych frakcji zawierają duże ilości tlenków żelaza z dodatkowymi innymi pierwiastkami.

Wykonane przez autorkę oznaczenia zawartości metali ciężkich w frakcjach granulometrycznych pyłu wskazują na znaczne różnice w koncentracji metali ciężkich w zależności od rozmiaru ziaren. Wraz ze zmniejszaniem się rozmiaru cząstek znacząco rośnie koncentracja metali ciężkich.

Czwarty bardzo ważny rozdział pracy dotyczy badań zanieczyszczeń komunikacyjnych przechwyconych w czasie 12 miesięcy przez tzw. bierne pułapki. Lokalizacja pułapek przyjęta została na podstawie mapy podatności magnetycznej pyłu drogowego dla Warszawy.

Głównym kryterium wyboru lokalizacji 24 pułapek były wartości podatności magnetycznej pyłu drogowego, drugim kryterium natężenie ruchu pojazdów. Dla każdej uzyskanej z pułapki próbki pyłu podobnie jak w przypadku próbek kurzu drogowego wyznaczono podatność magnetyczną, pętle histerezy i krzywe termomagnetyczne, parametry glebowe, koncentracje metali ciężkich. Przeprowadzono również obserwacje mikroskopowe (SEM) i analizy EDS składu chemicznego cząstek ekstraktów magnetycznych, uzyskanych z pobranych próbek.

Wyniki wykonanych przez autorkę wszechstronnych badań pyłu drogowego zakumulowanego w biernych pułapkach sposób przekonywujący i nie budzący zastrzeżeń świadczą o reprezentatywności pozyskanego z pułapek materiału jako podstawy do oceny poziomu zanieczyszczenia środowiska miejskiego.

Rozprawa zakończona jest obszerną dyskusją, podsumowującą wyniki badań i wnioskami, ważnymi z punktu widzenia rozpoznawania przyczyn i poziomu zanieczyszczenia środowiska wielkomiejskiego.

Reasumując oświadczam, że recenzowana praca wnosi twórczy wkład w dziedzinę badań środowiska. Przeto bez zastrzeżeń i z pełnym przekonaniem

stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa pt. "**Badanie zanieczyszczenia środowiska w Warszawie na podstawie własności magnetycznych kurzu ulicznego**" autorstwa Pani mgr Sylwii Dytłow spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z warunkami i określonymi w art. 13 ust.1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki (Dz. Ustaw z 2014r. poz. 1852 ze zmianami).

W związku z powyższym przedkładam Radzie Naukowej Instytutu Geofizyki PAN wniosek o przyjęcie recenzowanej rozprawy i dopuszczenie Pani mgr Sylwii Dytłow do dalszego postępowania w przewodzie doktorskim.

Równocześnie stawiam wniosek o wyróżnienie recenzowanej rozprawy doktorskiej, przedstawiając w załączeniu krótkie jego uzasadnienie.

*Teresa Grabowicz*

## Uzasadnienie

wniosku o wyróżnienie rozprawy doktorskiej pt. **"Badanie zanieczyszczenia środowiska w Warszawie na podstawie własności magnetycznych kurzu ulicznego"** autorstwa Pani Sylwii Dytłow.

Praca powstała na bazie bardzo dobrze pod względem merytorycznym zaprojektowanych a następnie zrealizowanych badań terenowych i laboratoryjnych. Znacząca liczba specjalistycznych pomiarów laboratoryjnych i analiz, wspomaganych badaniami chemicznymi, gleboznawczymi i stosowanymi w mineralogii technikami (SEM i EDS), pozwoliła na przedstawienie wszechstronnej charakterystyki (skład, granulacja, struktura cząstek magnetycznych, koncentracja metali ciężkich) pyłu drogowego, pobranego z ulic na terenie Warszawy.

Ważnym osiągnięciem doktorantki jest skonstruowanie urządzenia do przechwytywania pyłów drogowych a następnie przetestowania jego przydatności w zakresie możliwości akumulacji zanieczyszczeń. Urządzenia tego rodzaju zwane biernymi pułapkami, rozmieszczone na terenie miasta, mogą w przyszłości spełniać ważną rolę w monitorowaniu tempa zmian poziomu zanieczyszczeń komunikacyjnych.

Praca Pani Sylwii Dytłow w pełni zasługuje na wyróżnienie a po jej opublikowaniu zajmie moim zdaniem poczesne miejsce wśród publikacji z zakresu badań środowiska.

*Teresa Grabowska*