

Autoreferat

1. Imię i Nazwisko: Wioletta Rogula-Kozłowska

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe:

- a) 2009 – doktor nauk technicznych w dyscyplinie inżynieria środowiska, Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki. Tytuł rozprawy doktorskiej: „Właściwości aerozolu pyłowego ze źródeł komunikacyjnych”. Praca zrealizowana pod opieką dr hab. Józefa S. Pastuszki, Profesora Politechniki Śląskiej, kierownika Katedry Ochrony Powietrza Politechniki Śląskiej. Recenzenci: prof. dr hab. Jan Koniecznyński i prof. dr hab. inż. Jerzy Zwoździak.
- b) 2003 – magister inżynier inżynierii i ochrony środowiska, Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, kierunek studiów: Inżynieria i Ochrona Środowiska, specjalność: Ochrona Powietrza i Zarządzanie Środowiskiem Naturalnym.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:

- a) 2009-nadal – adiunkt, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrze (IPIŚ PAN);
- b) 2008-2010 – asystent, Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Ochrony Powietrza;
- c) 2005-2009 – asystent, IPIŚ PAN;
- d) 2003-2005 – pracownik inżynierijno-techniczny, IPIŚ PAN.

Rogula

4. Osiągnięcie naukowe (publikacje), uzyskane po otrzymaniu stopnia doktora, stanowiące znaczny wkład w rozwój dyscypliny: inżynieria środowiska (zgodnie z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki; Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

a) Tytuł:

„Charakterystyka chemiczna pyłu zawieszonego ukierunkowana na wyznaczenie jego pochodzenia w wybranych lokalizacjach miejskich i pozamiejskich w Polsce”.

b) Lista publikacji:

b1 Rogula-Kozłowska W., Klejnowski K., Krasa A., Szopa S.: Concentration and elemental composition of atmospheric fine particles in Silesia Province, Poland. [W] Environmental Engineering III, L. Pawłowski., M.R. Dudzinska & Pawłowski A. (eds.), Taylor & Francis Group, London, 2010, 75-81.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu części badań i pomiarów, wykonaniu dużej części badań (udział w badaniach terenowych, analizie grawimetrycznej i analizie chemicznej próbek pyłu – badania spektrometrem fluorescencji rentgenowskiej prowadziłam wspólnie z S. Szopą), opracowaniu wyników badań, napisaniu i przygotowaniu publikacji do druku i przeprowadzeniu wszystkich prac związanych z opublikowaniem pracy (korespondencja z redakcją, odpowiedzi na recenzje, korekta pracy zgodnie z uwagami recenzentów i edytorów, itp.). Mój udział w pracy szacuję na 85%.

b2 Rogula-Kozłowska W., Klejnowski K., Rogula-Kopiec P., Mathews B., Krasa A., Szopa S.: Skład pyłu drobnego i grubego w Zabrze w zimowych i letnich dniach roboczych i weekendach. [W] Ochrona Powietrza w Teorii i Praktyce, pod red. J. Konieczynskiego, IPIS PAN, Zabrze 2010, t.1, 307-319.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu eksperymentu (dotyczy to przede wszystkim pomysłu na takie dobranie sposobu wykonania analiz chemicznych, okresu badawczego i próbek, które pozwoliły zidentyfikować wszystkie podstawowe składniki pyłu drobnego i grubego w jednej, ciągłej serii pomiarowej; badaniami terenowymi kierował K. Klejnowski), wykonaniu dużej części badań (udział w badaniach terenowych, analizie grawimetrycznej i analizie chemicznej próbek pyłu – badania spektrometrem fluorescencji rentgenowskiej prowadziłam wspólnie z S. Szopą), opracowaniu wyników badań, napisaniu i przygotowaniu publikacji do druku (korespondencja z Redakcją, odpowiedzi na recenzje, korekta pracy zgodnie z uwagami Recenzentów i Edytorów, itp.). Mój udział w pracy szacuję na 70%.

b3 Rogula-Kozłowska W., Błaszczak B., Klejnowski K., Concentrations of PM_{2.5}, PM_{2.5-10} and PM-related elements at two heights in an urban background area in Zabrze (Poland), Archives of Environmental Protection 37, 31-47, 2011; IF^a=0,444/0,619.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu eksperymentu (wybór odpowiedniego i kompletnego zestawu archiwalnych próbek PM gromadzonych w ramach badań statutowych prowadzonych w IPIS PAN w latach 2009-2010 oraz określenie ich składu pierwiastkowego – badania spektrometrem fluorescencji rentgenowskiej) i opracowaniu schematu analizy wyników oraz planu i zakresu prac obliczeniowych. Napisałam i przygotowałam publikację do druku (za wyjątkiem zestawienia danych literaturowych, które wykonała B.

^a Wartość współczynnika IF (obowiązujący w roku opublikowania/aktualny 5-letni)

Błaszczak) i przeprowadziłam ją przez proces wydawniczy (korespondencja z Redakcją, odpowiedzi na recenzje, korekta pracy zgodnie z uwagami Recenzentów i Edytorów, itp.). Mój udział w pracy szacuję na 80%.

b4 Rogula-Kozłowska W., Klejnowski K., Rogula-Kopiec P., Mathews B., Szopa S.: A study on the seasonal mass closure of ambient fine and coarse dusts in Zabrze, Poland, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 88, 722–729, 2012; IF=1,105/1,325.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu badań (plan ten dotyczy przede wszystkim pomysłu wykonania i opracowania chemicznej rekonstrukcji masy pyłu, a na tej podstawie - określenia udziału składników naturalnych i antropogenicznych w drobnym i grubym PM), wykonaniu dużej części badań (udział w badaniach terenowych, analizie grawimetrycznej i analizie chemicznej próbek pyłu – badania spektrometrem fluorescencji rentgenowskiej prowadziłam wspólnie z S. Szopą), opracowaniu wyników badań i odpowiedniego dla tych wyników schematu chemicznej rekonstrukcji masy, napisaniu i przygotowaniu publikacji do druku i przeprowadzeniu wszystkich prac związanych z opublikowaniem pracy (korespondencja z Redakcją, odpowiedzi na recenzje, korekta pracy zgodnie z uwagami Recenzentów i Edytorów, itp.). Mój udział w pracy szacuję na 80%.

b5 Rogula-Kozłowska W., Błaszczak B., Szopa S., Klejnowski K., Sówka I., Zwoździak A., Jabłońska M., Mathews B.: PM_{2.5} in the central part of Upper Silesia, Poland: concentrations, elemental composition, and mobility of components. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, 581-601, 2013; IF=1,679/1,910.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu całego eksperymentu i sporządzeniu harmonogramu badań, wykonaniu części badań (udział w badaniach terenowych, analizie grawimetrycznej i analizie chemicznej próbek pyłu – badania spektrometrem fluorescencji rentgenowskiej i ekstrakcja sekwencyjna próbek), oryginalnym opracowaniu wyników badań (za wyjątkiem analiz PCA i MLRA, które wykonały I. Sówka i A. Zwoździak), napisaniu i przygotowaniu publikacji do druku (z pomocą współautorów: B. Błaszczak w części literaturowej i S. Szopy w części metodycznej) i przeprowadzeniu wszystkich prac związanych z opublikowaniem pracy (korespondencja z Redakcją, odpowiedzi na recenzje, korekta pracy zgodnie z uwagami Recenzentów i Edytorów, itp.). Mój udział w pracy szacuję na 70%.

b6 Rogula-Kozłowska W., Klejnowski K., Rogula-Kopiec P., Błaszczak B., Szopa S., Mathews B.: Masowy rozkład pierwiastków w próbkach pyłu zawieszonego pobranych w obszarze tła miejskiego: wyniki ośmiomiesięcznych badań w Zabrzu. *Annual Set The Environment Protection (Rocznik Ochrony Środowiska)*, 15, 1022–1040, 2013; IF=0,806/0,735.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu eksperymentu (wybranie odpowiedniej i kompletnej serii próbek PM z zestawu próbek zebranych w trakcie kilkuletnich badań składu frakcyjnego PM zaplanowanych przez K. Klejnowskiego), wykonaniu dużej części badań (udział w badaniach terenowych, analizie grawimetrycznej i analizie chemicznej próbek pyłu – udział w badaniach spektrometrem fluorescencji rentgenowskiej), oryginalnym opracowaniu wyników pomiarów, analizie statystycznej wyników, przygotowaniu publikacji i przeprowadzeniu wszystkich prac związanych z opublikowaniem pracy (korespondencja z Redakcją, odpowiedzi na recenzje, korekta pracy zgodnie z uwagami Recenzentów i Edytorów, itp.). Mój udział w pracy szacuję na 75%.

b7 Rogula-Kozłowska W., Sówka I., Mathews B., Klejnowski K., Zwoździak A., Kwiecińska K.: Size-resolved water-soluble ionic composition of ambient particles in an urban area in Southern Poland. *Journal of Environmental Protection*, 4, 371-379, 2013.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu eksperymentu (wybranie odpowiedniej i kompletnej serii próbek PM z zestawu próbek zebranych w trakcie kilkuletnich badań składu frakcyjnego PM zaplanowanych przez K. Klejnowskiego), wykonaniu części badań (udział w badaniach terenowych, analizie grawimetrycznej), oryginalnym opracowaniu wyników analiz chemicznych, w tym analiza specyficznych zależności pomiędzy jonami i szacunkowe rozpoznanie składu wtórnego aerozolu w 13 frakcjach pyłu (to ostatnie wspólnie z B. Mathews), współudział w przygotowaniu publikacji (część literaturowa i wnioski redagowane były przez I. Sówkę i A. Zwoździak) i przeprowadzeniu wszystkich prac związanych z opublikowaniem pracy (korespondencja z Redakcją, odpowiedzi na recenzje, korekta pracy zgodnie z uwagami Recenzentów i Edytorów, itp.). Mój udział szacuję na 65%.

b8 Rogula-Kozłowska W., Klejnowski K.: Submicrometer aerosol in rural and urban backgrounds in Southern Poland – primary and secondary components of PM₁. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 90, 103-109, 2013; IF=1,216/1,325.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu badań (badania polegały na wdrożeniu moich własnych pomysłów, jeden właściwie był nową metodą wykonania chemicznej rekonstrukcji masy PM, a drugi polegał na określeniu udziału składników naturalnych i antropogenicznych oraz pierwotnych i wtórnych w pyłe submikronowym w dwóch różnych obszarach na podstawie tej rekonstrukcji), wykonaniu dużej części prac (udział w badaniach terenowych, którymi kierował K. Klejnowski, udział w analizie grawimetrycznej i analizie chemicznej próbek pyłu – badania spektrometrem fluorescencji rentgenowskiej i udział w testowaniu termiczno-optycznej metodyki do oznaczania węgla w pyłe (wyznaczenie granic wykrywalności i odzysków wzorca)), opracowaniu wyników analiz i odpowiedniego dla tych wyników schematu chemicznej rekonstrukcji masy uwzględniającego wtórny aerosol organiczny i nieorganiczny, przygotowaniu przedmiotowej publikacji i przeprowadzeniu wszystkich prac związanych z opublikowaniem pracy (korespondencja z Redakcją, odpowiedzi na recenzje, korekta pracy zgodnie z uwagami Recenzentów i Edytorów, itp.). Mój udział szacuję na 85%.

b9 Rogula-Kozłowska W., Klejnowski K., Rogula-Kopiec P., Błaszczak J.: Concentrations and chemical mass closure of ambient dust at a traffic site in southern Poland: A one-year study: [W] Environmental Engineering IV, Pawłowski A., Dudzińska M.R. and Pawłowski L. (eds.), Taylor & Francis Group, London, 2013, 293-306.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu badań (badania polegały na wdrożeniu moich własnych pomysłów, jeden był nową metodą wykonania chemicznej rekonstrukcji masy PM, a drugi polegał na określeniu udziału składników naturalnych i antropogenicznych w pyłe drobnym w lokalizacji narażonej na silne oddziaływanie emisji komunikacyjnej na podstawie tej rekonstrukcji), wykonaniu części badań (udział w pracach terenowych, analizie grawimetrycznej i analizie chemicznej próbek pyłu – kontrola, bieżąca analiza i przeliczanie wyników; nadzór nad pracami terenowymi i laboratoryjnymi prowadził K. Klejnowski), opracowaniu wyników badań i odpowiedniego dla tych wyników schematu chemicznej rekonstrukcji masy, przygotowaniu przedmiotowej publikacji (za wyjątkiem zestawienia wyników badań węgla na świecie na podstawie danych literaturowych, które przygotowała J. Błaszczak) i przeprowadzeniu wszystkich prac związanych z opublikowaniem pracy (korespondencja z Redakcją, odpowiedzi na recenzje, korekta pracy zgodnie z uwagami Recenzentów i Edytorów, itp.). Mój udział szacuję na 75%.

b10 Rogula-Kozłowska W., Błaszczak B., Rogula-Kopiec P., Klejnowski K., Mathews B., Szopa S.: Physicochemical characteristics of fine ambient aerosol from quasi-rural area in Southern Poland. International Journal of Environmental Research, 8, 751-764, 2014; IF=1,100/1,129.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu badań (badania polegały na wdrożeniu moich własnych pomysłów, jeden był nową metodą wykonania chemicznej rekonstrukcji masy PM, a drugi polegał na określeniu udziału składników naturalnych i antropogenicznych oraz pierwotnych i wtórnych w pyłe drobnym na podstawie tej rekonstrukcji), wykonaniu dużej części badań (udział w badaniach terenowych, którymi kierował K. Klejnowski, udział w analizie grawimetrycznej i analizie chemicznej próbek pyłu – badania spektrometrem fluorescencji rentgenowskiej i udział w testowaniu termiczno-optycznej metodyki do oznaczania węgla w pyłe (wyznaczenie granic wykrywalności i odzysków wzorca)), opracowaniu wyników badań i odpowiedniego dla tych wyników schematu chemicznej rekonstrukcji masy uwzględniającego wtórny aerosol organiczny i nieorganiczny, przygotowaniu przedmiotowej publikacji i przeprowadzeniu wszystkich prac związanych z opublikowaniem pracy (korespondencja z Redakcją, odpowiedzi na recenzje, korekta pracy zgodnie z uwagami Recenzentów i Edytorów, itp.). Mój udział szacuję na 75%.

b11 Rogula-Kozłowska W., Klejnowski K., Rogula-Kopiec P., Ośródko L., Krajny E., Błaszczak B., Mathews B.: Spatial and seasonal variability of the mass concentration and chemical composition of PM_{2,5} in Poland. Air Quality, Atmosphere & Health, 7, 41-58, 2014; IF=1,804/1,925.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu badań (plan ten dotyczy przede wszystkim pomysłu opracowania, wykonania i porównania chemicznej rekonstrukcji masy pyłu, a na tej podstawie - określenia udziału składników naturalnych i antropogenicznych oraz pierwotnych i wtórnych w pyłe drobnym w trzech lokalizacjach w Polsce), wykonaniu części prac (udział w pracach terenowych, analizie grawimetrycznej i analizie chemicznej próbek pyłu – kontrola, bieżąca analiza i przeliczanie wyników; nadzór nad badaniami

terenowymi i laboratoryjnymi prowadził K. Klejnowski), opracowaniu wyników badań i odpowiedniego dla tych wyników schematu chemicznej rekonstrukcji masy, przygotowaniu przedmiotowej publikacji (za wyjątkiem części literaturowej, w której przygotowaniu uczestniczyła też B. Błaszczak oraz fragmentu dyskusji wyników dotyczącego trajektorii wstecznych, który zrobili L. Ośródka i E. Krajny) i przeprowadzeniu wszystkich prac związanych z opublikowaniem pracy (korespondencja z Redakcją, odpowiedzi na recenzje, korekta pracy zgodnie z uwagami Recenzentów i Edytorów, itp.). Mój udział szacuję na 70%.

b12 Rogula-Kozłowska W. Zmiany w składzie pierwiastkowym różnych frakcji rozmiarowych aerozolu miejskiego związane z oddziaływaniem komunikacji. [W] Ochrona Powietrza w Teorii i Praktyce, pod red. J. Konieczynskiego, IPIŚ PAN, Zabrze 2014, t.1, 133-149.

Mój wkład w powstanie tej pracy (100%) polegał na zaplanowaniu całego eksperymentu zarówno w części pomiarowej jak i w części analitycznej. Przeprowadziłam też samodzielnie wszystkie zaplanowane pomiary i analizy chemiczne. Wyniki badań samodzielnie przeliczyłam, zinterpretowałam i opisałam.

b13 Rogula-Kozłowska W.: Traffic-generated changes in the chemical characteristics of size-segregated urban aerosols. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 93, 493-502, 2014; IF=1,255/1,324.

Mój wkład w powstanie tej pracy (100%) polegał na zaplanowaniu całego eksperymentu zarówno w części pomiarowej jak i w części analitycznej. Przeprowadziłam też samodzielnie wszystkie zaplanowane pomiary i analizy. Wyniki badań samodzielnie przeliczyłam, zinterpretowałam i opisałam.

b14 Rogula-Kozłowska W.: Chemical composition and mass closure of ambient particulate matter at a crossroads and a highway in Katowice, Poland. Environment Protection Engineering, 41, 15-29, 2015; IF=0,652/0,557.

Mój wkład w powstanie tej pracy (100%) polegał na zaplanowaniu całego eksperymentu zarówno w części pomiarowej jak i w części analitycznej. Przeprowadziłam też samodzielnie wszystkie zaplanowane pomiary i analizy. Wyniki badań samodzielnie przeliczyłam, zinterpretowałam i opisałam.

b15 Rogula-Kozłowska W., Majewski G., Czechowski P.O.: The size distribution and origin of elements bound to ambient particles: A case study of a Polish urban area. Environmental Monitoring and Assessment, 187, Article ID:240, 2015; IF=1,679/1,918.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu eksperymentu (wybranie odpowiedniego i kompletnego zestawu wyników z archiwalnych danych o PM gromadzonych w ramach projektu badawczego własnego) i opracowaniu schematu analizy wyników oraz planu i zakresu prac obliczeniowych. Przygotowałam również całą publikację i przeprowadziłam ją przez proces wydawniczy (korespondencja z Redakcją, odpowiedzi na recenzje, korekta pracy zgodnie z uwagami Recenzentów i Edytorów, itp.). Mój udział szacuję na 70%.

b16 Rogula-Kozłowska W., Size-segregated urban particulate matter: chemical composition, primary and secondary matter content and mass closure. Air Quality, Atmosphere & Health, 2015 (opublikowany on-line 15.06.2015; doi: 10.1007/s11869-015-0359-y); IF=1,804/1,925.

Mój wkład w powstanie tej pracy (100%) polegał na zaplanowaniu całego eksperymentu zarówno w części pomiarowej jak i w części analitycznej. Przeprowadziłam też wszystkie zaplanowane pomiary i analizy. Wyniki badań samodzielnie przeliczyłam, zinterpretowałam i opisałam.

Moje publikacje w prezentowanym poniżej cyklu powstały w wyniku zebrania i zbadania ponad 4000 próbek pyłu zawieszonego. Zebranie ich w terenie, analizy laboratoryjne i statystyczne opracowanie zbiorów uzyskanych danych wymagało zaangażowania moich współpracowników; są oni współautorami dwunastu spośród wszystkich szesnastu prac. Jednakże wszystkie prace napisałam sama, opierając się na własnych pomysłach, udział współautorów ograniczał się do dostarczenia danych potrzebnych mi do realizacji moich pomysłów, a twórczy wkład współautorów polegał wyłącznie na opracowaniu, często inspirowanym moimi pomysłami, podejścia do pozyskiwania tych danych. Rozwiązania, które stosowałam dla osiągnięcia moich naukowych zamierzeń są moimi własnymi i nigdy nie były wykorzystywane ani opisywane przez nikogo przed opublikowaniem ich w prezentowanych pracach.

Formalnie, publikacje **b1-b16** można podzielić na trzy grupy:

1. Publikacje **b1, b2, b3, b5-b7** i **b15**, powstałe na bazie prac, którymi kierowałam, czyli takie w których zgodnie z opracowaną przeze mnie koncepcją wykorzystania wyników przygotowałam harmonogram i metodykę zbierania próbek pyłu zawieszonego, a także sama opracowałam wyniki analiz laboratoryjnych i napisałam publikacje. Udział współautorów w pracy polegał na wykonaniu analiz laboratoryjnych i statystycznych w określonym przeze mnie zakresie, ich technicznym opisie do publikacji oraz przygotowaniu danych literaturowych.
2. Publikacje **b4** i **b8-b11**, powstałe na bazie projektów realizowanych zespołowo. Projekty miały na celu monitorowanie jakości powietrza w określonych obszarach. Współautorzy brali udział w tych projektach jako prowadzący lub członkowie zespołów wykonujących prace polowe lub laboratoryjne; od nich uzyskałam opisy metod, które stosowali. Niemniej i w tych wszystkich pracach interpretacja wyników i wnioski dotyczące stężeń pyłu zawieszonego w badanych obszarach są moje.
3. Publikacje **b12-b14, b16**, powstałe na bazie w pełni wykonanych samodzielnie przedsięwzięć badawczych, czyli prac, w których sama określiłam kierunek badań, zdobyłam środki na realizację badań, wykonałam badania, opracowałam wyniki i napisałam samą publikację.

Oświadczenia o zakresie prac prowadzonych w ramach konkretnej publikacji uzyskałam od wszystkich współautorów moich publikacji; znajdują się one w Załączniku 7.

- c) omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania:

Tło problemu

Badając przyziemną warstwę atmosfery badamy wieloskładnikowy i wielodispersyjny aerozol, którego ośrodkiem rozpraszającym jest powietrze, a fazą rozproszoną są cząstki stałe i kropelki płynów (średnica cząstek od 0,001 do 100 μm). Jego skład (chemiczny), wzajemne proporcje stężeń (masowych, liczbowych i powierzchniowych) jego frakcji granulometrycznych w powietrzu, zmieniają się dynamicznie w granicach bardzo różnych w zależności od miejsca na kuli ziemskiej, a także w granicach bardzo małego obszaru, np. aglomeracji miejskiej. Cząstki fazy rozproszonej o wyraźnie określonym charakterze (ze względu na skład chemiczny, pochodzenie itp.) tworzą aerozole atmosferyczne o powszechnie przyjętych nazwach (np. bioaerozol, mgła, aerozol komunikacyjny, aerozol morski), lub ich nazwy pochodzą od nazwy tych cząstek (np. sadza, sól morską). Zawsze jednak należy pamiętać, że są to aerozole [1,2], układy co najmniej dwufazowe, ponieważ aerozole atmosferyczne tylko jako takie oddziałują na środowisko naturalne [II.E: E31^b]: globalnie, wpływając na klimat czy widzialność [3,4,5,6,7,8,9;10,11,12,13], lokalnie, wpływając na ekosystemy i ludzi [14,15,16,17,18,19,20,21]. Bardzo wyraźny jest podział aerozolu atmosferycznego na aerozol naturalny, przeważający w skali globalnej [22,23], i antropogeniczny, mający większy wpływ negatywny na ludzi niż naturalny, szczególnie na obszarach zurbanizowanych [24,25,26,27,28,29,30,31,32,33; IIA.:A7.,A10.,A12.-A15., IIE.:E44.; **b10,b11,b16**^c]. O ile wpływ człowieka na właściwości tego pierwszego jest raczej niemożliwy, to kontrolowanie właściwości, zarówno fizycznych jak i chemicznych, tego drugiego jest możliwe poprzez kontrolowanie emisji. Na ogół, badania aerozolu atmosferycznego wykonuje się w celu ograniczenia jego szkodliwego oddziaływania na środowisko naturalne i ludzi. Niemniej, skład chemiczny aerozolu atmosferycznego i rozkład jego własności względem wielkości cząstek fazy rozproszonej, jako dotyczące zjawisk w atmosferze ziemskiej, są ciekawe same w sobie.

Pył zawieszony w powietrzu atmosferycznym (PM, *particulate matter*) to cząstki stałe i kropelki płynów wraz z zaadsorbowanymi na nich lub rozpuszczonymi w nich substancjami.

^b Odwołania w nawiasach kwadratowych są numerami publikacji, których lista znajduje się na końcu dokumentu i/lub symbolami części Załącznika 5 (tu: II.E.) z następującymi po nich symbolami publikacji (tu: E31.).

^c Odwołania do publikacji jednotematycznego cyklu w pkt. 4b wykonywane są z użyciem symboli **b1-b16**.

Taką definicję pyłu zawieszonego należy przyjąć ze względu na ważną klasę technik badania aerozolu atmosferycznego, mianowicie technik, których pierwsza faza polega na zbieraniu próbek PM przy pomocy metod manualnych (inercyjnych, filtracyjnych). Przyjmuje się, że z własności próbki PM zebranej na filtr w danym okresie i w danym miejscu można wnioskować o właściwościach aerozolu atmosferycznego w tym okresie i w tym miejscu. Porównanie tych metod z innymi (np. pomiarami w czasie rzeczywistym) w zasadzie potwierdza słuszność tego założenia, artefakty występujące przy stosowaniu metod manualnych nie wpływają drastycznie na wyniki pomiarów i na ogół dają się kompensować w rozważaniach teoretycznych [34,35,36]. Ponadto, metody te, jak na razie, są nie do zastąpienia, ponieważ jako jedyne umożliwiają badania wielu właściwości PM jednocześnie, bo w tej samej próbce PM (np. zawartość wielu pierwiastków i związków chemicznych).

Wzajemnie powiązane toksyczność w stosunku do ludzi i pochodzenie PM można określić na podstawie składu chemicznego PM i rozkładu (najczęściej masowego) tego składu względem wielkości cząstek PM (najczęściej wyrażanej jako średnica aerodynamiczna). PM oddziałuje na ludzi głównie przez układ oddechowy, gdzie im mniejsza cząstka tym głębiej się przedostaje i tym głębiej wprowadza substancje z których się składa. Z kolei jedna substancja w PM pochodzi zazwyczaj z kilku źródeł, a pochodzenie PM uwidacznia się w rozkładzie tej substancji między frakcje granulometryczne PM^d.

Jak dotąd, badań składu chemicznego PM, pozwalających na wykorzystanie wyników do wyznaczenia pochodzenia PM, w Polsce praktycznie nie przeprowadzano. W szczególności brak jest danych o rozkładzie składników PM względem wielkości cząstek. Zazwyczaj, badania składu chemicznego PM w Polsce miały na celu wyznaczenie albo składników toksycznych PM [np.37,38,39,40,41,42,43,44,45,46;II.A.:A1.,A4.,A6.,A7.,A10.,A13-A15.;II.E.:E2.,E8.,E14.,E16.,E22.,E23.,E30.,E40.], albo składników determinujących konkretną własność PM (odczyn, higroskopijność, mutagenność, morfologię, podatność magnetyczną itd.) [np.47,48,49,50,51,52,53,54,55,56,57,58,59,60,61,62,63,64;II.E.:E3.-E7.,E10.,E19.,E25.,E32.,E35.,E41.]. Studiując literaturę tematu natrafiłam na zaledwie kilka prac polskich autorów opisujących próby identyfikowania źródeł PM na podstawie składu chemicznego, a i to oparte na badaniach krótkookresowych, tylko składu pierwiastkowego i tylko jednej frakcji PM [28,29,65]. Podczas gdy w obszarach miejskich Zachodniej Europy dane takie wystarczają do określenia pochodzenia PM, to wyniki tych prac sugerują, że w obszarach miejskich w Polsce (Południowej) nie jest możliwe jednoznaczne wskazanie

^d Frakcje granulometryczne PM, oznaczane PM_{c-d}, PM_c i PM_{>d}, są cząstkami PM o średnicach aerodynamicznych, odpowiednio, między c i d μm, nie większymi niż c i nie mniejszymi niż d [2,4].

źródeł PM na podstawie wyłącznie jego składu pierwiastkowego. Ponieważ w Polsce (Południowej) źródła PM rozmieszczone są znacznie gęściej i są bardziej zróżnicowane niż w miastach zachodnioeuropejskich [4,25,27,28,51,56,62], do wskazania dominujących źródeł PM niezbędna jest dodatkowa informacja i tę informację może dostarczyć skład pierwiastkowy pewnej liczby frakcji PM. Jednak nawet i to może być za mało ponieważ standardowe metody badania składu pierwiastkowego PM pozwalają na oznaczanie metali i metaloidów o liczbie atomowej większej niż 13 (liczba atomowa Al), których masa stanowi w sumie kilkanaście procent masy drobnego PM w zurbanizowanym obszarze [np. **b1,b2,b4,b5,b15,b16**; 18,28,29,54], więc nawet jeżeli wyznaczenie pochodzenia PM na podstawie składu pierwiastkowego rozfrakcjonowanego PM można uważać za lepszą metodę niż wyznaczenie pochodzenia PM na podstawie składu pierwiastkowego jednej frakcji PM (PM_{2,5} lub PM₁₀), to i tak wyznaczenie składu chemicznego PM (także zawartości makroskładników takich, jak np. C, N, O) wydaje się niezbędne. W polskich warunkach prawie całkowitego braku danych o składzie chemicznym PM konieczne jest jego rozpoznanie, a także opracowanie metody wykorzystania go do określenia pochodzenia PM, co najmniej dla południowej części Polski, skąd PM prawdopodobnie przenoszony jest w inne rejony Europy [66,67,68,69,70].

PM jest mieszaniną głównie węgla pierwiastkowego, związków organicznych, związków amonowych, azotanów, siarczanów, części mineralnych, pierwiastków śladowych i wody^e. Ich wzajemne proporcje (masowe) i rozkład ich masy względem wielkości cząstek w różnych lokalizacjach są różne, zależne od źródeł PM aktywnych w tych lokalizacjach^f [71,72,73,74]. Każde źródło PM, zarówno to rozumiane jako proces fizykochemiczny (spalanie, erozja, resuspensja, nukleacja) jak i fizycznie czy realnie istniejące (rura wydechowa samochodu, komin elektrowni, bateria koksownicza itp.) ma swój profil emisji, to znaczy PM z tego źródła ma mniej lub bardziej ustalony skład chemiczny i rozkłady właściwości względem wielkości cząstek [2,33,71,75,76,77]. Związki chemiczne emitowane przez źródło na ogół występują także w punkcie pomiarowym, co daje możliwość powiązania PM w punkcie pomiarowym ze źródłami. Na całym świecie, z użyciem różnych metod, informacje o składzie chemicznym PM od dawna wykorzystuje się do identyfikacji źródeł PM. Z powodzeniem stosowane są metody najprostsze, oparte na wyznaczeniu korelacji

^e Cząstki drobne (PM_{2,5}) stanowią odrębny aerozol atmosferyczny o odczynie kwaśnym i zawierający większość siarczanów, azotanów, węglowodorów, węgla elementarnego, toksycznych metali i wody w atmosferze. Cząstki grube (PM_{2,5-10}) stanowią aerozol o odczynie zasadowym i stanowią większość materiałów krystalnych, takich jak krzem, żelazo, wapń, aluminium i ich tlenków, dużych cząstek soli pochodzenia morskiego i szczątków roślinnych zawartych w atmosferze [2,4,71].

^f Zestawienia danych o składzie chemicznym różnych frakcji PM w różnych lokalizacjach zamieściłam m.in. w publikacjach **b3-b5, b7-b12 i b16** wchodzących w skład cyklu publikacji powiązanych tematycznie.

między danymi z monitoringu PM i warunkami meteorologicznymi (prędkość i kierunek wiatru, opad atmosferyczny, temperatura) [np.78,79,80; II.A.:A17;IIE.:XIV,XV,E15.,E36.,E42.], czy porównaniu stężeń PM i jego składników zmierzonych w wybranych punktach obszarów miejskich (skrzyżowanie, tło miejskie, kanion uliczny, itp.) ze stężeniami w tzw. tle, np. regionalnym [np.81,82,83, II.A.:A1.,A3.,A8.,A12.], ale też zaawansowane modele statystyczne (analiza składowych głównych, PCA, i jej modyfikacje [np.25,27,28,29,37,83,84,85,86;IIA.:A17.,A18.;**b5,b15**]) i modele receptorowe [np.30,83,87,88,89,90]. Te ostatnie umożliwiają określenie pochodzenia PM w stopniu pewniejszym ponieważ oprócz pochodzenia pierwotnego PM, które określają z porównania składu chemicznego próbek PM z profilami źródeł, uwzględniają przemiany gazów jako źródło wtórnego PM. Na przykład ilości siarczanów i azotanów w powietrzu nie da się zbilansować emisją ponieważ w emisjach występują tylko gazowe prekursorzy tych związków [74,91,92]. Dwutlenek siarki (SO₂), amoniak (NH₃) i tlenki azotu (NO_x) są prekursorami dla kwasu siarkowego (H₂SO₄), kwaśnego siarczanu amonowego (NH₄HSO₄), siarczanu amonowego ((NH₄)₂SO₄) i azotanu amonowego (NH₄NO₃; [93,92]). Także lotne związki organiczne (LZO) ulegają przemianom, na ogół w reakcjach fotochemicznych, w wyniku których powstają cząstki wtórnego aerozolu organicznego; część z nich podlega agregacji tworząc większe cząstki PM [74,94,95].

Modele statystyczne i receptorowe wymagają dużej liczby danych wejściowych (z pomiarów lub analiz). Dodatkowo, np. w przypadku oddziaływania na punkt pomiarowy kilku źródeł PM o zbliżonym profilu chemicznym, (np. komunikacja i niektóre procesy przemysłowe, albo spalanie węgla i proces koksowania węgla [25,33,71,77,96,97; IIA:A15.,A17.; IIE.:E14.,E44.;**b1,b3-b6,b15**]), trzeba znaleźć i zastosować specyficzne dla identyfikowanych źródeł markery emisji lub/i znaleźć odpowiednie zależności pomiędzy emitowanymi z tych źródeł składnikami PM (najlepiej dla wszystkich istotnych w danym obszarze źródeł) [98,99]. W praktyce jest to zazwyczaj niemożliwe, a profile emisji źródeł najczęściej bierze się z literatury lub/i pomiarów emisji prowadzonych często w zupełnie odmiennych warunkach aniżeli te, w których pracują źródła stanowiące obiekt zainteresowania.

Prostsze metody, takie jak analiza współczynników wzbogacenia PM w pierwiastki czy chemiczna rekonstrukcja masy^B uwzględniająca związki chemiczne i/lub grupy związków, w których występują analitycznie oznaczone składniki PM [np.25,26,31,

^B Termin „chemiczna rekonstrukcja masy” użyty jest w tekście zamiast terminu „chemiczne domknięcie masy” („*chemical mass closure*”) [105].

66,67,71,73,81,82,100,101,102,103,104,105,106,107,108,109], pozwalają (kosztem precyzji) zrezygnować z dużej liczby próbek poprzez przyjęcie słabszych kryteriów pokrycia okresu badań czasem pomiarów^h. Stosowane są one zazwyczaj do szacowania składowych naturalnej i antropogenicznej lub pierwotnej i wtórnej materii w PM [83,102,103,104, 110,111,112,113,114; **b4,b5,b8-b14,b16**]. Metody takie stanowią zazwyczaj pierwszy etap wnioskowania o pochodzeniu pyłu i najczęściej są, lub powinny być, wstępem do długotrwałego, i zazwyczaj kosztownego, zebrania informacji (pobierania próbek PM) w celu określenia udziału konkretnych źródeł w stężeniach PM, np. z wykorzystaniem modeli receptorowych [113,115,116]. Nie można jednak wykluczyć, że w niektórych obszarach, np. takich jak Aglomeracja Górnośląska, proste metody wyznaczania źródeł PM, takie jak wnioskowanie z udziałów (masowych) grup składników w PM (chemiczna rekonstrukcja masy PM) będą równie wiarygodne jak niektóre bardziej zaawansowane metody. Jest to prawdopodobne w obszarach silnie zurbanizowanych i uprzemysłowionych, gdzie istnieje gęsta sieć niewielkich źródeł PM, gdzie niemożliwe może być rozpoznanie wpływu ważnych źródeł PM (np. napływu PM z innych rejonów, pewnej liczby zakładów, palenisk domowych itd.), albo gdzie istnieje duża liczba źródeł PM o podobnych profilach emisji (emitujących PM i te same prekursory PM), i gdzie nie da się jednoznacznie przypisać odpowiednich ilości PM poszczególnym źródłom.

Cel badań własnych

1. Określenie składu pierwiastkowego różnych frakcji PM w kilku różnych lokalizacjach w Polsce i ocena możliwości wykorzystania tej informacji do określenia pochodzenia PM.
2. Określenie składu chemicznego PM i rekonstrukcja masy PM dla kilku różnych lokalizacji w Polsce z zastosowaniem do uproszczonego określenia pochodzenia różnych frakcji granulometrycznych PM.
3. Zastosowanie rozkładów masy składników chemicznych PM względem średnicy aerodynamicznej cząstek do określenia pochodzenia PM.

Prezentowany cykl publikacji omawia realizację trzech postawionych celów. Realizację każdego z nich zakończyłam sformułowaniem wniosków szczegółowych dla obszarów, w których prowadziłam badania oraz wniosków ogólnych. Wnioski ogólne

^h Przykładowo, w rutynowym monitoringu stosującym pomiary manualne, przyjmuje się, że czas pobierania próbek ma być równomiernie rozłożony w roku i ma pokrywać co najmniej 14% tego roku.

wymieniłam poniżej w *Opisie ogólnym badań własnych*. Wnioski szczegółowe wraz z odwołaniami do konkretnych publikacji cyklu ze wskazaniem motywacji kolejnych badań omówiłam w *Opisie szczegółowym badań własnych*.

Opis ogólny badań własnych

Wnioski ogólne z realizacji pierwszego celu badawczego (analizowałam skład pierwiastkowy ponad 700 próbek różnych frakcji PM [**b1,b3,b5,b6,b12**]) dotyczą głównie oceny możliwości wykorzystania informacji o składzie pierwiastkowym PM do określenia pochodzenia PM. Wykazałam, że:

1. W obszarach, w których w okresie grzewczym emisja komunalna kształtuje stężenia PM i większości pierwiastków w PM, a w letnim¹ ma mały na nie wpływ, pochodzenie PM na podstawie danych o zawartych w nim pierwiastkach chemicznych trzeba badać osobno w tych dwóch okresach.
2. W obszarach, w których występuje wiele różnych źródeł PM, mających różny wpływ na stężenia PM, bardziej przydatne w określeniu pochodzenia PM mogą być informacje (nawet stosunkowo niewielki zbiór danych) o składzie pierwiastkowym PM kilku frakcji niż duży zbiór danych o składzie pierwiastkowym jednej frakcji PM. Wykazałam to w próbie znalezienia pierwiastków charakterystycznych dla niektórych źródeł emisji PM w pewnych obszarach Aglomeracji Górnośląskiej, która dowiodła, że aby w takich obszarach takie pierwiastki znaleźć należy zbadać skład pierwiastkowy PM rozdzielonego na co najmniej kilka frakcji. Przy pomocy danych o składzie pierwiastkowym podzielonego na 13 frakcji PM wykazałam, że Ni, V, Sc i Sb są w Zabrzu charakterystyczne dla emisji komunikacyjnej, a Cl, S, Se, Br i As dla emisji z energetyki opartej na węglu.
3. Do określenia pochodzenia jednej frakcji PM (np. PM_{2,5} lub PM₁₀) w obszarach o gęsto rozłożonych różnego rodzaju źródłach PM, takich jak śląskie miasta, konieczne jest wyznaczenie zawartości makroskładników w PM lub/i, oprócz stężeń w powietrzu, określenie innych właściwości pierwiastków związanych z PM. Obiecującym parametrem dla wyznaczania pochodzenia PM jest mobilność pierwiastków związanych z PM. Znając stężenia pewnej liczby pierwiastków w PM i ich mobilność można oszacować ilość łatwo rozpuszczalnych soli (siarczanów, chlorków, azotanów, niektórych wodorowęglanów, itd.), nierozpuszczalnych lub trudno rozpuszczalnych związków (tj. większości tlenków, siarczków,

¹ W całym tekście określenia „okres letni”, „sezon letni” (w źródłowych, anglojęzycznych publikacjach cyklu prac wskazanych w punkcie 4b zdefiniowany jako „non-heating) oznaczają okres pomiarowy poza okresem październik-marzec; „okres grzewczy” oznacza okres pomiarowy zawarty w okresie październik-listopad.

azotków, węglanów) oraz złożonych kompleksów (np. glinokrzemianowych lub minerałów), w których te pierwiastki występują w PM. Moim zdaniem metody wyznaczania pochodzenia PM oparte na wykorzystaniu mobilności pierwiastków powinny być intensywnie rozwijane, a uwzględnienie mobilności pierwiastków związanych z PM w określeniu pochodzenia PM powinno stać się w przyszłości standardem.

Poza powyższymi trzema ogólnymi wnioskami sformułowanymi na podstawie badań prezentowanych w **b1**, **b3**, **b5**, **b6** i **b12**, sformułowałam także wnioski dla lokalizacji, w których prowadziłam badania, i chociaż jako takie dotyczą tylko tych lokalizacji, można je uznać za prawdziwe w całym obszarze województwa śląskiego.

Ustaliłam, że stężenia większości pierwiastków związanych z drobnym PM, PM_{2,5}, (poza Na, S, Cl i niektórymi metalami ciężkimi, m.in. Cd, Cr, Zn i Pb) w powietrzu województwa śląskiego przypominają stężenia tych pierwiastków w innych zurbanizowanych rejonach Europy. Stężenia pierwiastków związanych z grubym PM, PM_{2,5-10}, nie są porównywalne między lokalizacjami, są wyraźnie uzależnione od stopnia zanieczyszczenia gleby w punkcie pomiarowym i od warunków prowadzenia pomiaru.

Pierwiastki związane z PM_{2,5} w miastach województwa śląskiego pochodzą przede wszystkim z energetyki zawodowej (m.in. S, Ca, Se i Sb), spalania w lokalnych paleniskach, m.in. węgla (m.in. S, Se, K, Cl), biomasy (m.in. K, S), odpadów (m.in. Cl, Br, Cu, Mn, Pb, Sb, Zn) i spalania paliw płynnych w silnikach samochodowych (m.in. Cu, Zn, Sb, Pb). Zależnie od miasta, sumaryczny udział tych źródeł w stężeniach masowych PM_{2,5}, jako udział spalania paliw, wynosi od 46 do 82%. Związane z PM_{2,5} Al, Si, Ca, Fe i Ti pochodzą z gleby. Ustaliłam, że nie mniej niż 2-3% masy PM_{2,5} w miastach województwa śląskiego stanowi materia mineralna-glebowa złożona m.in. z ich tlenków. Resuspensja pyłu drogowego i gleby jest podstawowym źródłem PM_{2,5-10}; determinują one jego skład pierwiastkowy.

W miastach województwa śląskiego powiązanie pierwiastków w PM z konkretnymi źródłami poprzez badanie tylko jednej frakcji granulometrycznej (np. PM_{2,5} lub PM₁₀) jest praktycznie niemożliwe. Próbując to zrobić uzyskałam wyniki niejednoznaczne; przedstawiłam je w *Opisie szczegółowym badań (Ad 1)*. W *Ad. 1* opisałam również wszystkie najważniejsze wnioski szczegółowe z badań składu pierwiastkowego PM. Wnioski szczegółowe to w większości wnioski z danych jakościowych i ilościowych uzyskanych dla konkretnych lokalizacji, charakteryzujących PM specyficznych obszarów Aglomeracji Górnośląskiej, jednak unikalnych i uzupełniających zbiory danych o PM w naszej części Europy. Szczególnie wartościowe są dane o stężeniach w powietrzu dużej liczby, bo aż 40, pierwiastków związanych z 4 lub 13 frakcjami PM. Z literatury przedmiotu wynika, że

brakuje wyników charakteryzujących skład pierwiastkowy bardzo drobnego PM ($PM_{0,1}$, PM_1) we wszystkich regionach, a przede wszystkim w obszarach miejsko-przemysłowych, takich jak Aglomeracja Górnośląska [18,19,20,25,32,33,68,69,70,96,99,109, 117,118,119; IIE.:E44.; **b5,b12,b15**].

Wnioski z drugiej części mojej pracy opierają się na analizie wyników składu chemicznego ponad 2500 próbek różnych frakcji granulometrycznych PM [**b2,b4,b8,b9,b10, b11,b13,b14**]. PM pochodził zarówno z punktów pomiarowych o znaczeniu w skali kraju (Diabla Góra), regionu (Racibórz), miasta (Zabrze, Katowice, Gdańsk), jak też punktów o bardzo lokalnym charakterze (skrzyżowanie i autostrada w Katowicach). Opierając się na literaturze i na wyznaczonych analitycznie zawartościach w PM węgla ze związków organicznych, węgla pierwiastkowego, głównych jonów wyekstrahowanych z rozpuszczalnych w wodzie związków oraz głównych i śladowych pierwiastków:

1. rozwinęłam schemat chemicznej rekonstrukcji masy tak aby mógł być stosowany nie tylko do dostępnych danych pomiarowych, ale aby także uwzględniał specyfikę obszaru, z którego dane te pochodzą;
2. stosując opracowany przeze mnie schemat chemicznej rekonstrukcji masy do różnych zbiorów danych zidentyfikowałam pod względem składu chemicznego od 50 do 100% masy takich frakcji granulometrycznych PM, jak $PM_{0,1}$, PM_1 , $PM_{1-2,5}$, $PM_{2,5}$, $PM_{2,5-10}$, PM_{10} , PM_{10-40} ;
3. wyznaczyłam masowy udział pierwotnej i wtórnej materii w różnych frakcjach granulometrycznych PM oraz wskazałam takie właściwości PM (np. udział węgla pierwiastkowego w PM) i warunki środowiskowe (np. stężenia ozonu oraz prekursorów gazowych wtórnego aerozolu, temperatura powietrza), które sprzyjają i takie, które utrudniają tworzenie materii wtórnej w powietrzu obszarów badań;
4. wskazałam możliwość zastosowania prostego podziału składników PM na grupy do jakościowego i ilościowego wyznaczania udziału źródeł/grup źródeł PM i prekursorów PM w stężeniach PM w kilku lokalizacjach w Polsce.

Metoda wskazana w 4 pozwoliła mi na sformułowanie najważniejszych wniosków szczegółowych o pochodzeniu PM w konkretnych lokalizacjach, które badałam. Uzasadniłam od dawna przyjmowane za pewnik, że emisja z lokalnych źródeł, w większości domowych przestarzałych pieców o niskiej sprawności, ma dominujący wpływ na stężenia PM w Aglomeracji Górnośląskiej [27,120;II.A.:i,iii-v,A2.,A3.,A4.;II.B.:B3.,B4.,B7.,B8.;II.E.:X,XIII,XVII-XIX,E8.-E11.,E14.,E15.]. W zależności od pory roku, w Katowicach od 29 do 82% masy $PM_{2,5}$ pochodzi obecnie z emisji komunalnej lub/i przemysłowej. Oddziaływanie,

w zasadzie niemożliwej do kontrolowania emisji komunalnej, powoduje zacieranie się różnic między właściwościami (stężeniami i składem chemicznym) pyłu drobnego w lokalizacjach miejskich (Zabrze) i pozamiejskich (Racibórz). Ustaliłam także, że w miastach na południu kraju (Katowice), zależnie od pory roku, około 1,5-5%, a w miastach na północy (Gdańsk) około 4-7% masy $PM_{2,5}$ może pochodzić z komunikacji; od energetyki zawodowej pochodzi 8-12% i 19-23%, odpowiednio.

Duży udział węgla pierwiastkowego w $PM_{2,5-10}$ (12% i 20% masy $PM_{2,5-10}$ odpowiednio w sezonie letnim i grzewczym) odróżnia wyraźnie $PM_{2,5-10}$ w Zabrzu od $PM_{2,5-10}$ w innych częściach Europy [82,102;b4]. Świadczy też o tym, że w miastach Aglomeracji Górnośląskiej stężenia pyłu grubego, podobnie jak stężenia $PM_{2,5}$, wyraźnie kształtuje emisja komunalna. Również fakt, że emisja komunikacyjna nie zmienia w wyraźny sposób składu chemicznego poszczególnych frakcji PM odróżnia śląskie lokalizacje miejskie od zachodnioeuropejskich [82;b13]. W Katowicach, w lokalizacjach, na które silnie wpływa emisja komunikacyjna, jedynymi oznakami jej wpływu na PM są brak azotanu amonu wśród nieorganicznych związków wtórnych w PM oraz niższy niż poza lokalizacjami pod wpływem komunikacji udział wtórnej materii organicznej w masie PM. W grubym PM w sąsiedztwie dróg może być też więcej chlorku sodu niż w innych lokalizacjach, a w drobnym PM nieco więcej węgla pierwiastkowego.

Wyniki i wnioski z badań składu i chemicznej rekonstrukcji masy różnych frakcji PM w różnych lokalizacjach w Polsce szczegółowo opisałam w *Ad. 2*. Przedstawiłam tam również dane o ilościowym udziale różnych kategorii substancji, w tym także materii wtórnej organicznej i nieorganicznej, w masie różnych frakcji PM.

Najważniejsze wnioski ogólne płynące z prac nad rozwinięciem metodyki chemicznej rekonstrukcji masy różnych frakcji PM i nad opracowaniem sposobu wykorzystania jej do jakościowego i ilościowego udziału źródeł PM i źródeł gazowych prekursorów PM w stężeniach PM są następujące:

1. Szacowanie zawartości glebowej (naturalnej) i antropogenicznej materii w PM powinno opierać się na zbadaniu współczynników wzbogacenia PM w pierwiastki, których związki chemiczne tworzą obie te kategorie składników PM. Jest to istotny element procesu chemicznej rekonstrukcji masy PM, zwłaszcza w przypadku pyłu drobnego, i powinien on zastąpić wykorzystywane do tej pory arbitralne założenie, że Si, K, Ca, Ti i Fe w PM pochodzą w całości ze źródeł naturalnych, a reszta pierwiastków - z antropogenicznych.
2. W obszarach, gdzie występuje wiele źródeł emisji i tam, gdzie aktywność źródeł PM zależy od pory roku, badanie składu chemicznego PM powinno obejmować co najmniej cały rok.

Aktywność źródeł antropogenicznych takich, jak w miastach na południu Polski spalanie paliw w celach grzewczych, można określić względnie łatwo w każdym wybranym okresie roku. Ale np. arbitralne przyjęcie założenia, że w lokalizacji nadmorskiej sól morską jest składnikiem PM w każdym okresie roku może prowadzić do błędów w określeniu źródła PM. Potwierdziłam to analizując wahania sezonowe stężeń jonów i wzajemnych proporcji stężeń niektórych jonów w powietrzu Gdańska i pokazując, że sól przyniesiona przez wiatr z wodą morską ma wyraźny udział w masie $PM_{2,5}$ wyłącznie wiosną i jesienią. Całoroczne badania uwzględnią wpływ takich działających periodycznie źródeł naturalnych, a także źródeł działających incydentalnie ale periodycznie, takich jak wypalanie traw, remonty i budowy.

3. W obszarach, w których emisja komunalna wyraźnie wpływa na stężenia PM, węgiel pierwiastkowy w PM nie jest dobrym wskaźnikiem oddziaływania emisji komunikacyjnej. Lepszym wskaźnikiem intensywności udziału emisji komunikacyjnej w stężeniach i składzie chemicznym PM jest stosunek mas węgla organicznego i pierwiastkowego zawartych w PM.

Realizacja drugiego celu moich badań, tak jak pierwszego, zakończyła się zatem sformułowaniem zupełnie nowych wniosków, opartych na zastosowaniu opracowanych przeze mnie schematów chemicznej rekonstrukcji masy PM (np. wykorzystanie współczynników wzbogacenia do podziału składników PM na naturalne i antropogeniczne) dla kilku obszarów w Polsce (udział najważniejszych składników PM w jego masie i podział materii PM ze względu na pochodzenie). Obszary te są na tyle reprezentatywne, że uzyskane wnioski bezpośrednio można odnieść do innych obszarów, gdzie struktura i wzajemne relacje źródeł PM i prekursorów PM są podobnie złożone jak w Południowej Polsce. Stosując w takich obszarach zaproponowane schematy zamiast stosowanych dotąd schematów opracowanych dla obszarów o dużo bardziej przejrzystym układzie źródeł emisji (USA, Europa Zachodnia i Południowo-Zachodnia), po uwzględnieniu lokalnych uwarunkowań, uzyskać można lepsze szacowania udziałów poszczególnych grup składników PM w PM.

Istotnym wynikiem prac w ramach realizacji drugiego z postawionych zadań jest także uzyskanie danych o składzie chemicznym najdrobniejszego PM, frakcji $PM_{0,1}$ i PM_1 , które nadal jeszcze bardzo trudno znaleźć w literaturze.

Realizacja trzeciego z zadań polegała na (jednym z pierwszych na świecie) uwzględnieniu rozkładu masowego składu chemicznego PM względem średnicy aerodynamicznej cząstek w wyznaczaniu pochodzenia PM [b7,b13,b15,b16]. W każdej z prac b7, b13, b15 i b16 prezentuję szereg wniosków szczegółowych dotyczących charakterystyki i pochodzenia PM w obszarach, w których prowadziłam badania, które opisałam w Ad 3.

Najoryginalniejsze wnioski tej części moich badań są efektem zestawienia szczegółowych wniosków sformułowanych w tych czterech pracach. Mianowicie, zestawiając rozkład masy składników PM względem średnicy aerodynamicznej cząstek PM w Katowicach [b16] z wnioskami z b7 i b13 pokazałam, że w tym typowym dla Aglomeracji Górnośląskiej mieście, w lecie, występują trzy populacje cząstek PM różniące się składem chemicznym i pochodzeniem. Pierwsza z nich to około 13% masy PM. Jest to populacja cząstek bardzo drobnych (głównie o średnicy aerodynamicznej do 0,26 μm , tj. zawiera $\text{PM}_{0,26}$), pierwotnych, które pochodzą ze spalania paliw kopalnych i biomasy dla produkcji energii i spalania paliw w silnikach samochodowych. Jest to w zasadzie mieszanina tlenków i soli różnych metali, a także pierwotnych związków organicznych. Druga populacja to głównie aerozol wtórny (siarczan i azotan amonu), zawiera frakcję cząstek o średnicach przedziale 0,26-1,6 μm ($\text{PM}_{0,26-1,6}$). Jej średni udział w masie PM jest około 59%, a w Katowicach jej stężenia i skład chemiczny kształtuje głównie emisja komunalna lub/i przemysłowa; źródłem jej gazowych prekursorów jest również komunikacja. Reszta masy PM w Katowicach, około 28%, przypada na populację cząstek grubych, złożonych głównie z gleby, pyłu drogowego, materii organicznej i węgla pierwiastkowego. Populacja ta, zawierająca cząstki o średnicach w przedziale 1,6-40 μm ($\text{PM}_{1,6-40}$), w Katowicach zawiera nie więcej niż 4,6% materii nieorganicznej wtórnej, a jony siarczanowe i azotanowe, inaczej niż w poprzednio wspomnianej populacji (a właściwie w $\text{PM}_{0,26-1,6}$) pochodzą w niej głównie z siarczanu wapnia, siarczanu potasu i azotanu sodu.

Analizując rozkłady mas 18 pierwiastków związanych z PM względem średnicy aerodynamicznej cząstek PM i zbiór współczynników wzbogacenia PM w pierwiastki, oraz stosując analizę składowych głównych (*principal component analysis*, PCA) w połączeniu z analizą skupień (*cluster analysis*, CA) wykazałam, że także PM w Zabrzu w sezonie grzewczym występuje w trzech populacjach cząstek, podobnych do tych w Katowicach, także różniących się między sobą pochodzeniem i składem chemicznym [b15].

Każda z prac b7, b13, b15, b16, które są wynikiem realizacji trzeciego celu, jest swego rodzaju schematem metodycznym, który może zostać wykorzystany do wyznaczenia pochodzenia podzielonego na dowolne frakcje PM w dowolnym obszarze i sezonie. Zastosowanie tych schematów w połączeniu, w odpowiednich do sytuacji kombinacjach, pozwala na dość precyzyjne wyznaczanie zawartości materii wtórnej w PM. Szczegółowa analiza składu chemicznego podfrakcji PM_1 oparta na jednym z tych schematów, opisana w Ad 3, pozwoliła mi wykazać, że w Katowicach, w sezonie letnim 2012 roku w PM_1 było 49% materii wtórnej [b16]. Stosując inne, prostsze podejście, opisane w Ad 2, pokazałam że

PM₁ w punkcie tła miejskiego w Zabrze, zarówno w sezonie grzewczym jak i letnim 2009 roku, składał się w ponad 50% z materii wtórnej [b8]. W ten sposób nie tylko zostało potwierdzone wcześniej wykazane podobieństwo PM w dwóch miastach Aglomeracji Górnośląskiej, Zabrze i Katowicach, ale także została zweryfikowana opracowana przeze mnie metoda analizy składu chemicznego PM w różnych obszarach. Wszystkie schematy, które zastosowałam do analizy danych dla PM z różnych obszarów i różnych okresów uśredniania, zarówno te oparte na analizie składu pierwiastkowego frakcji PM (*Ad 1*), poprzez chemiczną rekonstrukcję masy różnych frakcji PM z uwzględnieniem rozdziału na materię wtórną i pierwotną (*Ad 2*), aż po takie, gdzie oprócz chemicznej rekonstrukcji masy do ustalenia pochodzenia PM wykorzystałam modalności rozkładów masy składników PM (*Ad 3*), dały niemal identyczne wyniki, nie tylko jakościowe ale i ilościowe, dotyczące pochodzenia PM w kilku badanych obszarach.

Opis szczegółowy badań własnych

Ad 1 (publikacje b1, b3, b5, b6, b12)

W latach 2007-2013 prowadziłam badania składu pierwiastkowego różnych frakcji granulometrycznych PM pochodzącego z kilku miast województwa śląskiego [b1,b3,b5,b6, b12]. Oznaczenia prowadzone były techniką energodispersyjnej fluorescencji rentgenowskiej (*energy dispersive X-ray fluorescence*, EDXRF), z użyciem utworzonej przeze mnie aplikacji do oznaczania składu pierwiastkowego PM [II.A.:vi;II.E:XVI,XXVII,XXVIII,E1., II.J:J.6.,J.11.,J.13.].

Zbadanie zawartości 40 pierwiastków w 168 próbkach PM_{2,5} z lat 2002-2004 i 2007, analizy statystyk opisowych serii pomiarowych i korelacji liniowych pomiędzy stężeniami dobowymi pierwiastków z tych lat, a także rozszerzone analizy statystyczne takie, jak PCA i MLRA (wielowymiarowa regresja liniowa, *multilinear regression analysis*) pozwoliły mi ustalić, że:

- średnie w okresie pomiarowym (rok kalendarzowy) stężenia większości pierwiastków związanych z drobnym pyłem zawieszonym PM_{2,5} (poza Na, S, Cl i niektórymi metalami ciężkimi, m.in. Cd, Cr, Zn i Pb) w powietrzu województwa śląskiego przypominają stężenia w innych zurbanizowanych rejonach Europy [b1 i b5];
- poza Al, Si, Ca, Fe i Ti, w badanych obszarach najprawdopodobniej krystalnych (pochodzą z erozji gleby i resuspensji), pierwiastki związane z PM_{2,5} mają najniższe stężenia średniodobowe w sezonie letnim, a najwyższe w sezonie grzewczym [b1];

- poza Al, Si, Ca, Fe i Ti, pierwiastki związane z $PM_{2,5}$ pochodzą ze spalania węgla (m.in. S, Se, K, Cl), biomasy (m.in. K, S), odpadów (m.in. Cl, Br, Cu, Mn, Pb, Sb, Zn), paliw płynnych w silnikach samochodowych (m.in. Cu, Zn, Sb, Pb), lecz jednoznaczne powiązanie pierwiastków w PM z konkretnymi źródłami praktycznie jest niemożliwe [b1 i b5]; w 2007 roku suma średniorocznych udziałów tych źródeł w masie $PM_{2,5}$ wyniosła 78% w Katowicach i 36% w Zabrzu [b5];
- w Katowicach, $PM_{2,5}$ zawierający Cr, Mn i Fe, więc pochodzący najprawdopodobniej z wysokotemperaturowych procesów przemysłowych, stanowi 14% masy $PM_{2,5}$, $PM_{2,5}$ z energetyki zawodowej, zawierający S, Ca, Se i Sb, stanowi 10% w Zabrzu i 4% w Katowicach masy $PM_{2,5}$ [b5];
- w obszarach, w których w okresie grzewczym emisja komunalna kształtuje, a w letnim mały wpływ na stężenia $PM_{2,5}$, i w których ma udział w zawartości większości pierwiastków chemicznych w $PM_{2,5}$, pochodzenie $PM_{2,5}$ na podstawie zawartych w nim pierwiastków chemicznych trzeba badać osobno w tych dwóch okresach [b5];
- przypisanie niektórych pierwiastków lub grup pierwiastków konkretnym źródłom emisji może wymagać oznaczenia składu pierwiastkowego różnych frakcji PM [b5];
- około 2-3% masy $PM_{2,5}$ stanowi materia mineralna-glebowa [b1]; do określenia pochodzenia reszty masy $PM_{2,5}$ konieczne jest wyznaczenie stężeń makroskładników $PM_{2,5}$ lub/i, oprócz stężeń w powietrzu, określenie innych właściwości pierwiastków związanych z $PM_{2,5}$ [b1 i b5].

Ostatnie trzy wnioski nadały kierunek moim dalszym badaniom, mianowicie:

- określiłam skład pierwiastkowy $PM_{2,5}$ i $PM_{2,5-10}$, próbki obu frakcji pobierane były jednocześnie na dwóch wysokościach nad poziomem gruntu (2 m i 6 m), w lecie (26 kwiecień-3 lipiec 2008) w tej samej lokalizacji (tło miejskie w Zabrzu) [b3];
- zbadalam i przeanalizowałam (w kierunku pochodzenia) skład pierwiastkowy czterech frakcji pyłu, PM_1 , $PM_{1-2,5}$, $PM_{2,5-10}$ i PM_{10-40} , w Zabrzu (tło miejskie w Zabrzu) w okresie grzewczym i letnim (dwa czteromiesięczne okresy badań w 2009 roku) [b6];
- zbadalam skład pierwiastkowy trzynastu frakcji granulometrycznych PM w tle miejskim i przy skrzyżowaniu (Zabrze, pięciomiesięczny okres badań od połowy czerwca do połowy października 2013 roku) oraz określiłam frakcje i pierwiastki wyraźnie związane z ruchem drogowym (emisją spalin i emisją związaną z ruchem samochodów) [b12];
- stosując własną metodę wyznaczyłam mobilność pierwiastków związanych z $PM_{2,5}$ (dla pierwiastka zdefiniowałam ją jako udział procentowy jego ilości zawartej w rozpuszczalnych

w wodzie lub w octanie amonu związkach chemicznych w całkowitej zawartości tego pierwiastka w PM) [b5].

Stężenia w powietrzu większości pierwiastków związanych z $PM_{2,5}$ w Zabrze, w tym także krystalnych Ca, Fe i Ti, są wyższe na wysokości 6 m niż na wysokości 2 m n.p.g. choć stężenia $PM_{2,5}$ na obu wysokościach są niemal identyczne [b3]. Uważane za krystalne Al, Ca, Mg, Ti i Rb związane z PM_1 i $PM_{1-2,5}$, mają wyraźnie wyższe stężenia w zimie niż w lecie [b6]. Na stężenia związanych z PM Al, Ca, Fe, Mg, Ti i Rb w powietrzu Zabrze mogą więc wpływać inne procesy niż erozja i resuspensja materii mineralnej. Tymczasem pierwiastki związane z $PM_{2,5-10}$, w tym również antropogeniczne S, Cl, Zn, As i Pb [b3 i b5], występują w znacznie wyższym stężeniu na wysokości 2 m niż 6 m, przy czym stężenie $PM_{2,5-10}$ na wysokości 2 m jest niemal trzykrotnie wyższe niż na 6 m [b3]. Jednak w przypadku $PM_{2,5-10}$ i PM_{10-40} nie ma wyraźnych różnic między sezonem grzewczym i letnim w średnich stężeniach tych pierwiastków [b6]. Zatem główna część masy pierwiastków w grubym PM, nawet jeśli ich stężenie kształtuje głównie resuspensja, pochodzi ze źródeł antropogenicznych, tj. pyłu drogowego, prac budowlanych itp. Z drugiej strony, niektóre pierwiastki, jak Cu, Zn, Cd i Pb występują w glebie z obszaru badań w większych stężeniach niż stężenia przeciętne [b5], co może dowodzić, że niektóre pierwiastki w pyłe grubym pochodzą też z zanieczyszczonej gleby.

Wyżej opisane badania i dyskusja nie pozwoliły jednoznacznie rozróżnić w grubym PM pierwiastków związanych z ruchem drogowym (ścieraniem opon, hamulców, nawierzchni drogi, karoserii, itd.) i pochodzących z materii mineralnej/naturalnej (skorupa ziemska, gleba) [b3 i b6]. Nie dawały też podstaw do tego aby rozróżnić pierwiastki związane z energetyką i emitowane podczas spalania paliw płynnych w silnikach samochodowych [b1,b3,b5,b6]. Częściowo można to było zrobić poprzez porównanie składu pierwiastkowego 13 frakcji PM (określonych przez użyte impaktory: wykorzystałam dwa jednakowe kaskadowe 13 stopniowe DEKATI) przy skrzyżowaniu i w punkcie tła miejskiego w sezonie letnim [b12]. Taki wybór okresu pomiarowego pozwolił uniknąć maskowania oddziaływania emisji komunikacyjnej przez intensywną w Zabrze w sezonie grzewczym, a marginalną w większości zachodnioeuropejskich miast, emisję komunalną. Ni, Zn, Sn i Sb miały dużo wyższe stężenia w powietrzu przy skrzyżowaniu niż w punkcie tła miejskiego dla co najmniej trzech z czterech podfrakcji $PM_{0,03-0,26}$, Ni i Zn z $PM_{0,06-0,108}$ nawet 20 razy, a każdy z Mg, Cu, Sc, V, Fe, Rb, Sr, Mo, Pd, Te, I, Cd, Cs i Ba dla co najmniej jednej. Zatem w $PM_{0,03-0,26}$ pierwiastki te są charakterystyczne dla emisji ze spalania paliwa w silnikach i z zawartych w paliwie (a także w olejach i smarach) dodatków [b12]. Tym samym pierwiastkami

w $PM_{0,03-0,26}$ charakterystycznymi dla emisji z energetyki (opartej na spalaniu węgla) mogą być wyłącznie pozostałe pierwiastki, czyli te, których stężenia w powietrzu w obu punktach były na zbliżonym poziomie, czyli Na, Cl, Ca, K, S, Cr, Mn, Fe, As, Se, Br i Pb. Pierwiastki charakterystyczne dla emisji komunikacyjnej w $PM_{0,26-2,5}$ to V, Ni, Sb, Sc, a dla niektórych podfrakcji $PM_{0,26-2,5}$ również Al, Ti, Co, Rb, Rh, Sb, Sc i Au [b12]. Dla cząstek grubych, $PM_{2,5-6,8}$, wyraźnie wyższe stężenia przy skrzyżowaniu miały Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, V, Ni, Zn i Sr, a w przypadku najgrubszych, $PM_{6,8-40}$, stężenia większości badanych pierwiastków były wyższe przy skrzyżowaniu niż w punkcie tła miejskiego, przy czym największe różnice dotyczyły pierwiastków krystalnych Si, Al, Ti, Fe, Ca [b12].

Można zatem przyjąć, że w Zabrze pierwiastkami związanymi z PM, które trzeba zbadać dla oceny wpływu emisji z komunikacji na PM są Ni, V, Sc i Sb w cząstkach drobnych (spalanie paliw w silnikach) i Na, Ni, V, Zn i Sb w cząstkach grubych (ścieranie opon, hamulców, nawierzchni drogi, karoserii, itd.) [b12]. Emisję z energetyki (opartej na węglu) w Zabrze charakteryzować mogą Cl, S, Se, Br i As związane z pyłem drobnym.

Ad 2 (publikacje b2, b4, b8, b9, b10, b11, b13, b14)

Dostępne metody analityczne umożliwiają wyznaczenie mas pewnych kategorii substancji składających się na PM. Ta rekonstrukcja masy PM w punkcie pomiarowym może być niedokładna, można uzyskać masę sumaryczną składników większą od masy PM (gdy masa oznaczanych substancji jest relatywnie duża, a metody oznaczania przeszacowują ich masy), chociaż PM zawiera wiele substancji nieoznaczanych. Jednak rozkład masy PM pomiędzy te kategorie (substancje) wskazuje pochodzenie PM.

Podstawowymi kategoriami składników PM wyznaczanych w celu chemicznej rekonstrukcji masy PM są najczęściej [np. 25,26,31,66,67,71,73,81,82,100,101,102,103,104, 105,106,107,108,109; **b2,b4,b8,b9,b10,b11,b13,b14**]:

- dwie grupy węgla: węgiel pierwiastkowy (*elemental carbon*, EC) i węgiel organiczny (*organic carbon*, OC, węgiel pochodzący ze związków organicznych),
- jony główne pochodzące z rozpuszczalnych w wodzie związków (SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^-),
- pierwiastki, m.in. Al, Si, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd i Pb.

W celu wykorzystania pobieranych równolegle w 2009 roku w Zabrze próbek $PM_{2,5}$ i $PM_{2,5-10}$ (2×132 próbek) opracowałam schemat i sposób przeprowadzenia analiz chemicznych, których wyniki pozwoliły na wykonanie, po raz pierwszy w Polsce, chemicznej

rekonstrukcji masy tych dwóch frakcji PM. W [b2] zamieściłam opracowanie wyników analiz, a w [b4] zaprezentowałam wyniki i wnioski z chemicznej rekonstrukcji masy $PM_{2,5}$ i $PM_{2,5-10}$ w Zabrze. $PM_{2,5}$ i $PM_{2,5-10}$ w Zabrze składa się z węgla (EC+OC), SO_4^{2-} oraz NO_3 [b2]. Znacznie mniejsze udziały w masie $PM_{2,5}$ mają Na^+ , Cl^- , NO_3^- , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al, Si, Fe, Zn i Pb, a najmniejsze – pierwiastki śladowe: Cr, Mn, Ni, Cu, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Mo, Rh, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, Au, Co, Sc, V, La. W $PM_{2,5-10}$ wyraźny udział mają pierwiastki krystalne, głównie Si [b2].

Oznaczone w b2 składniki PM podzieliłam na kategorie w ogólnie przyjęty sposób uwzględniający pochodzenie, metody szacowania masy i minimum konieczne składników PM do zrekonstruowania masy [113]. Z masy $PM_{2,5}$ i $PM_{2,5-10}$ w Zabrze wydzieliłam zatem materię organiczną (OM), węgiel pierwiastkowy (EC), wtórny aerozol nieorganiczny (*secondary inorganic aerosol*, SIA), sumę Na^+ i Cl^- (*marine components*, MC), materię krystalną (*crystal matter*, CM; związki pierwiastków pochodzących ze źródeł naturalnych) i pozostałe pierwiastki (*other elements*, OE; pierwiastki antropogeniczne). Kategoria MC zastępuje obliczaną gdzie indziej sól morską (*sea salt*, SS) w powietrzu, ponieważ uznałam że w powietrzu Zabrze sól morska nie występuje [b4]. Zastosowałam także oryginalny sposób podziału pierwiastków badanych w PM na naturalne i antropogeniczne dla utworzenia kategorii CM i OE, który oparłam na obliczeniu współczynników wzbogacenia (EF, *enrichment factor*) dla oznaczonych w PM pierwiastków [b4]. Do tej pory w tego typu pracach zakładano arbitralnie, że Si, K, Ca, Ti i Fe pochodzą w całości ze źródeł naturalnych, a reszta pierwiastków - z antropogenicznych. Jednak wysokie EF dla Si, K, Ca, Ti i Fe związanych z $PM_{2,5}$ w sezonie grzewczym sugerują ich antropogeniczne pochodzenie w tym sezonie. Uznałam więc, że nie można włączyć całej masy tych pierwiastków do masy CM w $PM_{2,5}$ w zimie i włączyłam tylko taką część masy każdego z tych pierwiastków, jaka odpowiadała jego EF w sezonie letnim. Resztę masy każdego z Si, K, Ca, Ti i Fe włączyłam do masy OE przyjmując, że pochodzi ona ze źródeł antropogenicznych. Z kolei niskie EF dla Rb, Sr i Ba związanych z $PM_{2,5}$ w sezonie letnim i dla Cr, Mn, Ni, Rb, Sr i Ba związanych z $PM_{2,5-10}$ w sezonie letnim i grzewczym sugerują brak wpływu antropogenicznego na stężenia tych pierwiastków. W związku z tym ich masy włączyłam do CM dla $PM_{2,5}$ w sezonie letnim, a dla $PM_{2,5-10}$ w sezonie letnim i grzewczym [b4].

Podział masy PM obu frakcji na kategorie pozwolił wykazać, że 56% masy $PM_{2,5-10}$ w sezonie letnim i 41% w sezonie grzewczym pochodził w Zabrze ze źródeł naturalnych – erozji i resuspensji materii glebowej. Reszta $PM_{2,5-10}$ to głównie pył drogowy i aglomeraty węgla pierwiastkowego z zaadsorbowanymi na ich powierzchni związkami, m.in.

węglowodorami; mniejszy udział w $PM_{2,5-10}$ ma materiał biologiczny (grzyby, szczątki i pyłki roślin, itp.) [b4]. Nawet 23% masy $PM_{2,5}$ w sezonie letnim i 16% w grzewczym może stanowić wtórny aerozol nieorganiczny (SIA), materia która powstała w reakcjach gazowych prekursorów PM (SO_x , NO_x , NH_3); dla $PM_{2,5-10}$ jest to odpowiednio 15 i 18%.

O ilości prekursorów PM w powietrzu obszaru takiego jak Zabrze decyduje praktycznie wyłącznie emisja ze spalania paliw, sądzę więc, że aż 80% masy $PM_{2,5}$ może pochodzić bezpośrednio lub pośrednio z różnych procesów spalania [b4]. Opierając się na najważniejszych wnioskach z analiz składu pierwiastkowego PM (*Ad 1*) oraz na analizie dostępnych i najczęściej używanych (m.in. w modelach receptorowych) profili chemicznych różnych źródeł [b4] wykazałam, że wśród tych procesów znajdują się:

- spalanie paliw płynnych w silnikach samochodowych, ponieważ wskaźniki emisji komunikacyjnej, pierwiastki śladowe Ni, V, Cu, Sc, Sb [b12], jak również EC, w sezonie letnim (czerwiec-październik) 2013 roku miały największe udziały w masie $PM_{2,5}$ w dniach roboczych, a ich dzienne stężenia w powietrzu były wyższe w dniach roboczych niż w weekendy [b2]; profile chemiczne $PM_{2,5}$ w sezonie grzewczym (styczeń-marzec) 2009 roku zgadzały się z profilem $PM_{2,5}$ emitowanego ze spalania paliw płynnych w silnikach [b4];
- spalanie paliw stałych i biomasy w różnych obiektach energetycznych, ponieważ oprócz podobieństwa składu chemicznego $PM_{2,5}$ w Zabrzu do składu $PM_{2,5}$ emitowanego z takich obiektów [b4] zauważyłam też znacznie wyższe stężenia w powietrzu [b4] i udziały w masie $PM_{2,5}$ takich substancji, jak EC, SO_4^{2-} , Cl⁻, Br, Se, As w sezonie grzewczym niż letnim 2009 roku [b2].

Wysokie stężenia w powietrzu i udziały EC, Cl⁻ i K⁺ w masie $PM_{2,5-10}$ w sezonie grzewczym (styczeń-marzec) 2009 roku [b4], zwłaszcza podczas weekendów, przy ograniczonym wpływie emisji komunikacyjnej [b2] oraz zbliżony skład chemiczny $PM_{2,5}$ i $PM_{2,5-10}$ w sezonie grzewczym 2009 roku (oprócz udziału CM) dowodzą, że spalanie węgla, biomasy i najprawdopodobniej także odpadów w paleniskach domowych jest poważnym źródłem PM w Zabrzu.

W b11 użyłam serii dobowych próbek $PM_{2,5}$ pobieranych przez cały rok 2010 równolegle w trzech lokalizacjach, jednej na południu Polski, w Katowicach, i dwóch na północy, w Gdańsku i Diablej Górze (358, 356 i 365 próbek, odpowiednio) do określenia różnic składu chemicznego miejskiego $PM_{2,5}$ na południu i północy Polski, porównania go ze składem chemicznym $PM_{2,5}$ w obszarze niezurbanizowanym (czystym) w Diablej Górze (obszar referencyjny, tło dla kraju) i wskazania różnic w intensywności oddziaływania różnych źródeł na stężenia i skład chemiczny $PM_{2,5}$ [b11]. Przyjęłam takie same grupy

składników $PM_{2,5}$ jak w **b4** dla wszystkich lokalizacji (zmieniłam symbol MC przyjęty w **b4** na Na_Cl – sugestia recenzenta), przeanalizowałam zależności pomiędzy składnikami $PM_{2,5}$ w różnych sezonach i na tej podstawie ustaliłam, że:

- udziały głównych składników w masie $PM_{2,5}$ w Katowicach i w Zabrzu były podobne [**b4** i **b11**]. Średni udział materii węglowej (OM+EC) w $PM_{2,5}$ jest 42-49%, zależnie od okresu uśredniania, oprócz jesieni 2010 roku, kiedy wynosił ok. 20%; jest najwyższy wśród udziałów wszystkich grup składników. Udział wtórnej materii nieorganicznej (SIA) w masie $PM_{2,5}$ w Katowicach osiągał 33% [**b11**].

- W Gdańsku, na północy Polski, udział materii węglowej w masie $PM_{2,5}$ był niższy niż w Katowicach i Zabrzu na południu Polski i w 2010 roku wynosił średnio od 12 (wiosna) do 42% (zima); podobnie jak na południu średnioroczny udział OM+EC w masie $PM_{2,5}$ (32%) był wyższy niż średnioroczny udział SIA, który wynosił 25,4% [**b4** i **b11**].

- Wtórny aerozol nieorganiczny (SIA) był dominujący w masie $PM_{2,5}$ w Diabłej Górze; w 2010 roku jego udział w $PM_{2,5}$ wynosił od 19% (wiosna) do 44% (zima) [**b11**].

- W zimie 2010 roku, w każdej lokalizacji, wtórny aerozol nieorganiczny (SIA) w $PM_{2,5}$ składał się zarówno z siarczanu amonu ($(NH_4)_2SO_4$) jak i z azotanu amonu (NH_4NO_3). W pozostałej części roku występowanie NH_4NO_3 w $PM_{2,5}$ nie było tak obfite, a w lecie NH_4NO_3 najprawdopodobniej nie występował w $PM_{2,5}$ w ogóle. Znalazłam podstawy do stwierdzenia, że $PM_{2,5}$ miał kwaśny odczyn w lecie w każdej lokalizacji, a w Diabłej Górze też jesienią [**b11**].

- Suma mas sodu i chloru (kategoria Na_Cl, MC w [**b4**]) w 2010 roku stanowiła średnio 8, 13,5 i 9,2% masy $PM_{2,5}$ odpowiednio w Katowicach, Diabłej Górze i Gdańsku; udział Na_Cl w masie $PM_{2,5}$ w zimie był taki sam w Zabrzu i w Katowicach [**b4** i **b11**]. Udział tej kategorii składników w $PM_{2,5}$ był bardzo wysoki wiosną w Katowicach, jesienią w Gdańsku oraz wiosną, latem i jesienią w Diabłej Górze (15-16%) [**b11**].

- Roczny (2010) udział materii krystalnej (CM) w $PM_{2,5}$ w Katowicach, Gdańsku i Diabłej Górze jest taki sam, wynosi średnio około 8%, a w Zabrzu 5% [**b4**]. W każdej lokalizacji najwyższy jest w lecie (14-17%), a najniższy w zimie (3,5-5,5%) [**b11**].

Chemiczna rekonstrukcja masy pozwoliła mi ustalić, że spalanie paliw najsilniej oddziałuje na stężenia $PM_{2,5}$ w miastach na południu Polski. W Katowicach, podobnie jak w Zabrzu, spalaniu można przypisać ponad 70% masy $PM_{2,5}$ (zarówno OM+EC jak i Na_Cl oraz SIA pochodzą z tego źródła). W Gdańsku, głównie na wiosnę i w jesieni, obserwuje się natomiast wpływ morza (Bałtyku) na stężenia $PM_{2,5}$ (krople wody zawierające sól morską przenoszone przez wiatr), a przeliczenia stechiometryczne [113; **b11**] pozwalają oszacować

udział soli morskiej w masie $PM_{2,5}$ w obu tych okresach na około 10 i 14%. Nie można wykluczyć udziału soli morskiej również w $PM_{2,5}$ w Diablej Górze. Jej obecność nie wynika jednak wprost z wartości stosunków stężeń odpowiednich jonów [b11], a ponieważ w Polsce przeważają wiatry południowo-zachodnie, to nawet jeśli ta sól występuje to jest jej niedużo.

Równoległość pomiarów w Katowicach, Gdańsku i Diablej Górze w roku 2010 oraz „tłowość” stanu zanieczyszczenia powietrza w Diablej Górze dla całej Polski [121] pozwalają wykorzystać wyniki b11 do oszacowania udziału najważniejszych źródeł $PM_{2,5}$ w stężeniach $PM_{2,5}$ we wszystkich trzech lokalizacjach: Katowicach, Gdańsku i Diablej Górze. Nie ma możliwości pomiaru bezpośredniego stężeń EC i SO_4^{2-} związanych z $PM_{2,5}$ pochodzących z energetyki w Katowicach i w Gdańsku z powodu znaczącej ich emisji z innych źródeł. Założyłam, że w Diablej Górze, zanieczyszczenia powietrza w większości są napływowe, nie pochodzą ze źródeł lokalnych [b11], i że EC i SO_4^{2-} w $PM_{2,5}$, emitowane z wysokich kominów elektrowni rozłożone są równomiernie w atmosferze całego kraju, a w Diablej Górze pochodzą wyłącznie z energetyki. W konsekwencji, stężenia EC i SO_4^{2-} związanych z $PM_{2,5}$ pochodzące z energetyki są takie same w pozostałych dwóch miastach jak i w Diablej Górze. Z analizy stosunku sumy stężeń średnich EC i SO_4^{2-} w Diablej Górze do stężenia $PM_{2,5}$ w Diablej Górze, Gdańsku i Katowicach w różnych sezonach wynika, że w Katowicach, w zależności od sezonu, około 8-12% masy $PM_{2,5}$ może pochodzić z energetyki, w Gdańsku 19-23%, a Diablej Górze– 29-39%.

W Gdańsku, przy dobrze rozwiniętej sieci ciepłowniczej, emisja komunalna jest w lecie marginalna, więc EC w $PM_{2,5}$ w lecie pochodzi tylko z energetyki zawodowej i komunikacji, przy czym stężenie EC z energetyki jest takie samo, jak w Diablej Górze w lecie. Zakładam, że NO_3^- związany z $PM_{2,5}$ w Gdańsku pochodzi wyłącznie z komunikacji. W Gdańsku i w Katowicach w 2010 roku było zarejestrowanych po około 230 000 pojazdów, więc stężenia związanych z $PM_{2,5}$ z komunikacji EC i NO_3^- były takie same w obu miastach, i stężenia EC bez udziału energetyki i NO_3^- w Gdańsku w lecie były równe stężeniom EC i NO_3^- z komunikacji w Gdańsku i w Katowicach w każdym sezonie roku 2010. Rozważając stosunek sumy stężeń średnich tych dwóch substancji z komunikacji do stężenia $PM_{2,5}$ w obu miastach w różnych sezonach ustaliłam, że w Katowicach, w zależności od sezonu, około 1,5-5%, a w Gdańsku około 4-7% masy $PM_{2,5}$ może pochodzić z komunikacji.

Odejmując dla danej lokalizacji najmniejsze średnie sezonowe w roku 2010 udziały emisji z energetyki, komunikacji i materii krystalnej (w przypadku Gdańska także soli morskiej) w masie $PM_{2,5}$ od 100% otrzymamy oszacowanie górnej granicy udziału emisji komunalnej (lokalne paleniska domowe, kominki) lub/i emisji przemysłowych w $PM_{2,5}$ w tej lokalizacji.

Analogicznie, rozważając największe średnie, dodatkowo także materii nieoznaczonej, można oszacować dolną granicę. W ten sposób można ocenić, że udział masowy emisji komunalnej lub/i przemysłowej w $PM_{2,5}$ w 2010 roku w Katowicach wahał się między 29 i 82% w zależności od pory roku.

Mimo, że oparty na bardzo dużych uproszczeniach, taki sposób szacowania wydaje się poprawny. Suma obliczonych przy jego pomocy średniorocznych udziałów komunikacji, energetyki i emisji komunalnej, czyli udziału procesów spalania, w średniorocznym stężeniu $PM_{2,5}$ w Katowicach w 2010 roku wynosi 68,5%, a średnioroczne udziały OM+EC, Na₂SO₄ i SIA w $PM_{2,5}$, które w Katowicach tworzą całą emisję z procesów spalania, obliczone w [b11], dają w sumie około 70%.

Niektóre wnioski z zastosowań zaproponowanego powyżej schematu szacowania udziału kilku źródeł w stężeniach $PM_{2,5}$ na bazie wyników z [b11], zarówno te o ilościowym wpływie emisji komunikacyjnej na stężenia PM w miastach Aglomeracji Górnośląskiej, jak i te o dominującym udziale emisji komunalnej w tym obszarze [b11], potwierdziłam w pracach b9 i b14. Analizując serię 358 dobowych próbek PM_{10} zebranych w 2010 roku w punkcie pod silnym wpływem emisji z autostrady A4 w Katowicach wykazałam m.in., że silne źródła komunikacyjne mogą w obszarach swoich wpływów powiększyć stężenia PM_{10} średnio w roku o około 14% w stosunku do tła miejskiego [b9]. Analizując skład chemiczny tych próbek w miesięcznych seriach wykazałam, że tę różnicę powoduje głównie chlorek sodu (NaCl) i piasek używane w zimie do posypywania jezdni, które m.in. na skutek resuspensji stają się składnikami PM_{10} [b9]. Badając 18 próbek 13 frakcji (z trzynastostopniowego impaktora) PM zebranych w tym punkcie, wykazałam, że głównie cząstki grube, $PM_{2,5-10}$, odpowiadają za tę różnicę, i że w żadnym okresie roku nie można wykluczyć wpływu spalania paliw stałych i śmieci w gospodarstwach domowych (głównie opakowań, butelek i toreb z tworzyw sztucznych) na zawartość Na⁺ i Cl⁻ w cząstkach drobnych PM_1 i $PM_{1-2,5}$ [b14].

W lecie (zwłaszcza w środku lata, kwiecień-sierpień), w PM_{10} przy autostradzie A4 w Katowicach wtórny aerozol nieorganiczny (SIA) prawdopodobnie nie zawiera NH_4NO_3 [a9]. Tłumaczę to niskim stężeniem amoniaku (NH_3) w powietrzu (w 2010 roku w lecie było ono znacznie niższe niż w okresie grzewczym, a stężenia NO_x były wysokie), zbyt niskim by amoniak zneutralizował kwasy siarkowy i azotowy w powietrzu [b9]. W środku lata, w sezonie wakacyjnym, to samo zjawisko zaobserwowałam przy skrzyżowaniu w centrum Katowic [b14]. Przy drogach, w okresach kiedy stężenia amoniaku w powietrzu są niskie, PM ma prawdopodobnie kwaśny odczyn; możliwe też jest, że większa część azotanów w PM to

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ i NaNO_3 [b9 i b14]. Jest to prawdopodobnie najbardziej charakterystyczna właściwość chemiczna PM w miejscach, na które wpływa emisja komunikacyjna.

Dobrym wskaźnikiem intensywności udziału emisji komunikacyjnej w stężeniach i składzie chemicznym PM_{10} jest stosunek OC/EC zawartości OC w PM do zawartości EC, który zazwyczaj jest zdecydowanie niższy w lokalizacjach komunikacyjnych niż w innych (tło miejskie, obszar poza miastem) [82; II.A.:A8., II.E.:XX]. Jednak standardowa metoda, technika niedispersyjnej spektrometrii w podczerwieni stosowana do rozłożonych termicznie próbek, użyta do jego wyznaczenia w Katowicach, zniekształca go [122,123,124,125, 126,127] i bardzo zaniża [b9]. Wykazałam w b9 i b11, że nie pozwalając na rozdzielenie OC i EC w próbkach PM nadaje się ona wyłącznie do oznaczania sumarycznej zawartości węgla (EC+OC) w PM. Prawdopodobnie wysoka zawartość związków organicznych ulegających pirolizie (w trakcie analizy powstaje tzw. węgiel pirolityczny spalany w tlenie wraz z resztą węgla pierwiastkowego) powoduje przeszacowanie zawartości EC w PM. Zaznaczyć należy, że mój wniosek o ograniczeniach metody termicznej w analizie OC i EC w PM dotyczy wyłącznie analiz PM z obszaru, w którym prowadziłam badania i być może z obszarów, gdzie zawartości EC i OC w PM są podobne jak w Katowicach. W innych rejonach metoda termiczna była i jest stosowana do oznaczenia OC i EC z dobrymi wynikami [66,67,128,129].

Zawartości OC i EC w PM, wyznaczone z wykorzystaniem termiczno-optycznego analizatora Sunset Laboratory Inc. [II.F:F17.,F21; II.J: J6.,J19], pozwoliły ustalić, że w Katowicach przy autostradzie, w okresie marzec-czerwiec 2010 roku, stosunek OC/EC w PM był wyraźnie niższy niż przy skrzyżowaniu w centrum miasta w okresie wakacyjnym, przy ograniczonym ruchu samochodów [b14]. Różnice wartości OC/EC w obu punktach najbardziej wyraźne są dla frakcji PM_1 i $\text{PM}_{1-2,5}$, co dowodzi, że to właśnie drobne cząstki węgla pierwiastkowego z silników samochodowych powodują zmniejszenie OC/EC dla PM_1 z 9 przy skrzyżowaniu do 6 przy autostradzie [b14]. Przydatność stosunku OC/EC we wnioskowaniu o ewentualnym wpływie emisji komunikacyjnej na PM potwierdziłam ostatecznie w badaniach 13 frakcji PM prowadzonych równolegle w punkcie tła miejskiego i przy autostradzie w Katowicach [b13]. Zależnie od frakcji, stosunek OC/EC był od 1,15 ($\text{PM}_{0,06-0,108}$) do 5,8 razy ($\text{PM}_{4,4-6,8}$) większy w punkcie tła miejskiego. Charakterystyczne dla Katowic i odróżniające ten obszar od innych jest to, że duże różnice w wartościach OC/EC pomiędzy punktem komunikacyjnym i tłem występują w grubym PM [b13].

Stosunek OC/EC w PM wykorzystałam także do oceny zawartości pierwotnej i wtórnej materii organicznej w PM w kilku lokalizacjach [b8,b10 i b14]. Przeanalizowałam skład chemiczny 464 próbek PM_1 i $\text{PM}_{2,5}$ z Raciborza [b8 i b10] i 149 próbek PM_1 z Zabrze

[b8]. W Katowicach, w dwóch lokalizacjach narażonych na silne oddziaływanie emisji związanej z ruchem drogowym, ocenę udziału pierwotnej i wtórnej materii organicznej przeprowadziłam dla PM_1 , $PM_{1-2,5}$, $PM_{2,5-10}$ i PM_{10-40} [b14].

Ustaliłam, że:

- związki wtórne organiczne (wtórny węgiel organiczny, OC_{sec}) stanowią średnio 56% masy związków organicznych (OC) w PM_1 w Zabrze i 43% w Raciborzu (średnie w okresie sierpień-grudzień 2009 i 2010 roku, odpowiednio) [b8];
- zarówno w Zabrze jak i w Raciborzu, udział wtórnego węgla organicznego (OC_{sec}) w węglu organicznym (OC) w PM jest wyższy w okresie letnim niż w okresie grzewczym; w Zabrze udział OC_{sec} w OC był od 40% w grudniu do 66% we wrześniu 2009 roku, natomiast w Raciborzu najwyższą dzienną wartość OC_{sec}/OC , 84%, zaobserwowałam w sierpniu 2009 roku; średnie miesięczne wartości OC_{sec}/OC były między 29 i 38% [b8];
- wyższe w Zabrze niż w Raciborzu stężenia OC_{sec} w powietrzu i jego udziały w masie PM_1 powodowane są wyższymi stężeniami prekursorów OC_{sec} w Zabrze (lotne związki organiczne, LZO, z wielu źródeł, głównie z komunikacji) [b8];
- poprzedni wniosek potwierdza analiza wartości OC_{sec}/OC w lokalizacjach pod bezpośrednim oddziaływaniem emisji komunikacyjnej: przy autostradzie w Katowicach udział OC_{sec} w OC wynosi około 80% dla PM_1 i $PM_{1-2,5}$, a przy skrzyżowaniu 65%; dla $PM_{2,5-10}$ przy autostradzie udział OC_{sec} w OC przekracza 70%, a przy skrzyżowaniu wynosi 40%; udział OC_{sec} w OC jest niższy dla tych frakcji PM, w których udział EC jest wysoki (najwyższy udział EC ma w $PM_{2,5-10}$ i PM_{10-40}) [b14];
- ze względu na to, że warunki tworzenia się OC_{sec} w powietrzu są w Raciborzu mniej sprzyjające (niższe stężenia LZO) niż w Zabrze, sumaryczny udział aerozolu wtórnego nieorganicznego (SIA) i aerozolu wtórnego organicznego (SOA) w masie PM_1 jest o około 10% mniejszy w Raciborzu niż w Zabrze; nawet 60% masy PM_1 w Zabrze i do 50% masy PM_1 i $PM_{2,5}$ w Raciborzu stanowią związki wtórne (SIA+SOA) [b8 i b10];
- niewielki udział EC w PM_1 i w $PM_{2,5}$ i wysokie stężenia ozonu oraz prekursorów gazowych aerozolu organicznego w powietrzu w Raciborzu (zwłaszcza w lecie) sprzyjają powstawaniu OC_{sec} [b8 i b10];
- w Raciborzu udziały materii wtórnej SOA+SIA w PM_1 i $PM_{2,5}$ są podobne, obie frakcje mają podobny skład chemiczny, różnią się niemal wyłącznie tym, że materia krystalna CM ma większy udział w masie $PM_{2,5}$ niż w PM_1 i tym, że w składzie wtórnej materii nieorganicznej w $PM_{2,5}$ są $(NH_4)_2SO_4$ i NH_4NO_3 , a w PM_1 występuje tylko $(NH_4)_2SO_4$;

w miesiącach zimowych stężenie NH_4NO_3 w $\text{PM}_{2,5}$ może być nawet dwa razy większe niż stężenie $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [b10].

Ad 3 (publikacje b7, b13, b15, b16)

Aerozol o konkretnym pochodzeniu ma charakterystyczne, mniej więcej ustalone, skład chemiczny i rozkłady właściwości (np. stężeń w powietrzu: masowego, liczbowego, zawartości jakiegoś składnika) względem wielkości cząstek (najczęściej względem średnicy aerodynamicznej; [2,33,71,75,76,77]).

W punkcie pomiarowym występują trzy główne populacje (mody) cząstek PM: moda nukleacji (cząstki najdrobniejsze pochodzące głównie z procesów nukleacji i kondensacji), moda akumulacji (cząstki pierwotne pochodzące ze spalania oraz cząstki będące agregatami cząstek mody nukleacji) i moda cząstek grubych (cząstki pochodzące głównie z procesów mechanicznych i niektóre duże cząstki różnych soli) [130,131]. Obecność każdej z nich w punkcie pomiarowym uwidacznia się jako maksimum funkcji gęstości rozkładu niektórych właściwości cząstek PM (najczęściej stężenia masowego lub liczbowego) względem wielkości tych cząstek w tym punkcie w zależności od aktywności źródeł z których pochodzą. Rozkład stężenia masowego (rozkład masy) PM może mieć trzy maksima, odpowiadające trzem głównym populacjom cząstek, ale zwykle występują tylko dwa, masa cząstek mody nukleacji jest znacznie mniejsza niż masa cząstek dwóch pozostałych populacji [2,132,133]. Podobnie rozkład masy każdego składnika PM względem wielkości cząstek może być wielomodalny, i wiele z nich (głównie pierwiastków śladowych) zazwyczaj jest [II.E.:E16.,E23.,E30.,E51.;b7,b13,b15,b16].

Analizę rozkładów masy składników PM pomiędzy frakcje granulometryczne PM i miejsc występowania maksimów (tzn. przedziałów średnic aerodynamicznych cząstek, w których występują mody rozkładu) funkcji gęstości rozkładu masy różnych składników PM względem średnicy aerodynamicznej zastosowałam do badania pochodzenia PM [b7,b13, b15,b16].

W b15 przedstawiłam wyniki badań składu pierwiastkowego 13 frakcji PM, próbki których pobrane były trzynastostopniowym impaktorem kaskadowym, (12 sesji pomiarowych, łącznie 156 próbek), analizę rozkładów mas 18 pierwiastków związanych z PM i sumy ich mas pomiędzy te frakcje PM (rozkład masy pierwiastków względem średnicy aerodynamicznej cząstek PM), maksima funkcji gęstości tych rozkładów (modalność) oraz przedziały średnic w których te maksima występują, i znalezione na tej

podstawie prawdopodobne źródła tych 18 pierwiastków i 13 frakcji PM. Próbkę PM pobrane były w punkcie tła miejskiego w Zabrze, w zimie 2009 roku (więcej aktywnych źródeł PM niż w lecie). Ustaliłam, że:

- rozkład masy PM względem średnicy aerodynamicznej w Zabrze w zimie 2009 roku jest dwumodalny. Jedno maksimum funkcji gęstości występuje między 0,65 i 1 μm (moda akumulacji), drugie pomiędzy 6,8 a 10 μm (moda pyłu grubego) [b15]. Dwie populacje cząstek, moda akumulacji i moda cząstek grubych, są dominujące w masie PM w Zabrze.

- Niektóre pierwiastki (Cl, K, Cr, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Sb, Pb) mają dwumodalny rozkład masy, tak jak PM, inne mają rozkład jednomodalny (S, Ca, Fe, Ge, Br), trójmodalny (Mn, Ba), a nawet czteromodalnym (As) [b15]. Mody każdego z tych rozkładów ujawniają populacje cząstek PM, z których każda może pochodzić z odrębnego źródła.

- Analiza współczynników wzbogacenia dla pierwiastków osobno w każdej frakcji PM, poparta informacją o maksimach gęstości rozkładu masowego tych pierwiastków, ułatwiła ustalenie ich pochodzenia w powietrzu Zabrze w zimie 2009 roku. Niemal wszystkie pierwiastki w PM (wyjątkiem są Ca i Fe, które we wszystkich frakcjach pochodzą z procesów naturalnych) pochodziły z procesów antropogenicznych [b15]. Większość pochodziła ze spalania albo paliw stałych (S, Cl, K, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Br, Cd, Sb, Ba, Pb; absolutnie, dla niektórych pierwiastków jedyne, maksimum gęstości rozkładu w przedziale 0,17-1 μm), albo paliw płynnych w silnikach samochodowych lub z wysokotemperaturowych procesów przemysłowych (As, Ba, dla których maksimum gęstości rozkładu jest w przedziale 0,06-0,17 μm i Sr, Mn z maksimum w przedziale 0,06-0,17 μm i bez maksimum w przedziale 0,17-1 μm). Pył drogowy jest także jednym z głównych źródeł większości pierwiastków w powietrzu Zabrze, jednak mniej znaczącym niż spalanie różnych paliw, i powodował obecność m.in. Cl, Cu, Zn, As, Br, Cd, Sb, Pb w $\text{PM}_{>1}$. Obecne w cząstkach grubych S, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Sr i Ba były bardziej wynikiem resuspensji gleby i piasku niż procesów antropogenicznych [b15].

- Analiza składowych głównych, PCA, 13 zbiorów serii stężeń tych pierwiastków (dla każdej frakcji jeden zbiór), w połączeniu z analizą skupień, CA, jest istotnie przydatna w określaniu pochodzenia PM w Zabrze [b15]. Mianowicie, CA z użyciem metody Warda, zastosowana do 13 pierwszych składowych głównych z PCA zastosowanej do 13 zbiorów serii stężeń 18 pierwiastków związanych z PM w powietrzu w Zabrze w zimie, pogrupowała frakcje granulometryczne PM na cztery grupy: [$\text{PM}_{1,6-2,5}$, $\text{PM}_{2,5-4,4}$], [$\text{PM}_{0,03-0,06}$, $\text{PM}_{0,108-0,17}$], [$\text{PM}_{0,06-0,108}$, $\text{PM}_{0,17-0,26}$, $\text{PM}_{0,26-0,4}$, $\text{PM}_{0,4-0,65}$, $\text{PM}_{0,65-1}$, $\text{PM}_{1-1,6}$], [$\text{PM}_{4,4-6,8}$, $\text{PM}_{6,8-10}$, $\text{PM}_{>10}$]. Każda z tych grup zawiera się w jednej z czterech populacji cząstek określonych w rozkładach masy

pierwiastków związanych z PM względem wielkości cząstek (moda nukleacji, moda akumulacji i dwie mody cząstek grubych, każda związana z innym typem źródła) [b15]. Prawdopodobnie spaliny z pojazdów mechanicznych są podstawowym źródłem $PM_{0,03-0,06}$ i $PM_{0,108-0,17}$ w tym obszarze. $PM_{0,06-0,108}$, $PM_{0,17-0,26}$, $PM_{0,26-0,4}$, $PM_{0,4-0,65}$, $PM_{0,65-1}$, i $PM_{1-1,6}$ pochodzą także ze spalania paliw, ale najprawdopodobniej innego typu i w innym procesie niż ten, z którego pochodzą $PM_{0,03-0,06}$ i $PM_{0,108-0,17}$. Jest to prawdopodobnie spalanie paliw stałych w lokalnych paleniskach i/lub energetyka zawodowa. Większe cząstki mogą w Zabrzu pochodzić częściowo z resuspensji gleby i piasku ($PM_{2,5-4,4}$) lub pyłu drogowego ($PM_{>4,4}$) [b15].

Podobnie scharakteryzowane jest pochodzenia PM dla punktu tła miejskiego w Katowicach w sezonie letnim (marzec-czerwiec) 2012 roku w b13 i b16. Oprócz danych o stężeniach 26 pierwiastków związanych z 13 frakcjami PM, w tych dwóch pracach wykorzystałam dane o stężeniach EC, OC, jonów z rozpuszczalnych w wodzie związków i 16 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych związanych tymi 13 frakcjami. Podzieliłam składniki PM na grupy związków, a następnie zbadalam rozkłady mas wszystkich składników tych grup względem średnicy aerodynamicznej cząstek (chemiczna rekonstrukcja masy rozfrakcjonowanego PM). W b13, porównując te wyniki z tak samo opracowanymi wynikami z równoległe i dokładnie w ten sam sposób prowadzonych pomiarów przy autostradzie w Katowicach, oceniłam wpływ emisji komunikacyjnej na charakterystykę chemiczną PM w tym typowym dla Aglomeracji Górnośląskiej mieście. W b16 poprzez zbadanie rozkładów masy związków chemicznych zawartych w PM i grup tych związków pomiędzy frakcje PM oceniłam ilościowo udziały jakie wyodrębnione źródła/procesy mają w kształtowaniu stężeń PM w Katowicach. Zaproponowałam też autorski schemat chemicznej rekonstrukcji masy 13 frakcji PM.

W b16 wykazałam, że choć rozkład masy PM względem wielkości cząstek w okresie letnim w punkcie tła miejskiego w Katowicach jest jednomodalny, z modą w przedziale cząstek 0,4-0,65 μm , to modalności rozkładów masy grup związków, z których PM jest zbudowany, a także modalności rozkładów masy związanych z PM wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, wyraźnie dzielą PM na trzy frakcje granulometryczne. Mianowicie, około 13% masy PM w Katowicach to frakcja $PM_{0,03-0,26}$, 59% masy PM to $PM_{0,26-1,6}$, a resztę, 28% masy PM, stanowi $PM_{1,6-40}$. Frakcje $PM_{0,03-0,26}$ i $PM_{1,6-40}$ zbudowane są głównie ze składników pierwotnych (ok. 65% całkowitej masy PM w obu frakcjach) podczas gdy $PM_{0,26-1,6}$ składa się głównie ze związków wtórnych (ok. 57% masy). Średnio w masie $PM_{0,03-0,26}$ jest około 21% materii antropogenicznej (głównie tlenki pierwiastków

antropogenicznych), 37,6% związków organicznych pierwotnych, 3,1% węgla pierwiastkowego i 3,2% materii mineralnej (głównie tlenków pierwiastków krystalnych). Około 25% masy $PM_{0,03-0,26}$ stanowią związki wtórne, nieorganiczne (siarczan i azotan amonu) i organiczne [b16]. Frakcja $PM_{0,03-0,26}$ ma inny skład chemiczny przy autostradzie w Katowicach [b13]. Choć przy autostradzie, tak jak w punkcie tła miejskiego, $PM_{0,03-0,26}$, składa się głównie z materii pierwotnej, to udział tej pierwotnej materii w masie PM i jej stężenia w powietrzu (zwłaszcza węgla pierwiastkowego) są wyraźnie, nawet kilkukrotnie, wyższe niż w punkcie tła miejskiego (maksimum gęstości rozkładu masy EC przedziale 0,03-0,26 μm przy autostradzie, nie ma go w tle miejskim). Zdecydowanie niższe są natomiast udziały w masie i stężenia w powietrzu wtórnej materii nieorganicznej, najprawdopodobniej złożonej głównie z kwasu siarkowego i azotowego przy autostradzie [b9, b13 i b14]. Funkcje gęstości rozkładu dla niektórych pierwiastków związanych z emisją komunikacyjną (spalinami) mają przy autostradzie maksima w przedziale 0,03-0,26 μm ; ich maksima w tym przedziale nie występują w punkcie tła miejskiego [b13 i b16]. Wnioskuje stąd, że stężenia i skład chemiczny $PM_{0,03-0,26}$ w Katowicach kształtuje głównie emisja komunikacyjna. Oczywiście, największy wpływ na PM ma ona przy źródle (autostrada); w trakcie transportu z takiego źródła do innych obszarów miasta (punktu tła miejskiego), PM podlega przemianom i ma tam już nieco inną charakterystykę, jednak wciąż widać w nim wpływ emisji komunikacyjnej zależny od jej intensywności. Jasne jest, że w punkcie tła miejskiego w Katowicach, znacznie silniej niż przy autostradzie, gdzie dominuje emisja komunikacyjna, skład chemiczny $PM_{0,03-0,26}$ kształtowany jest spalaniem paliw i biomasy w obiektach energetycznych (bardzo drobne cząstki). Stąd i z b11 wynika, że udział emisji z komunikacji i energetyki zawodowej w stężeniach $PM_{2,5}$ w Katowicach oszacowany w b11, w sumie 9,5-17% zależnie od sezonu, dobrze koresponduje z wnioskami z b16, i że emisja komunikacyjna i emisja z energetyki zawodowej są głównym źródłem cząstek $PM_{0,03-0,26}$ w Katowicach.

$PM_{0,26-1,6}$ w Katowicach to głównie wtórny PM, nieorganiczny i organiczny. Pierwotna materia organiczna, węgiel pierwiastkowy, materia antropogeniczna i mineralna to nie więcej niż 35% masy $PM_{0,26-1,6}$ [b16]. Generalnie skład chemiczny $PM_{0,26-1,6}$ w punkcie tła miejskiego i w punkcie przy autostradzie jest taki sam; jedynie dla niektórych podfrakcji $PM_{0,26-1,6}$ przy autostradzie nieco wyższe były stężenia w powietrzu i udziały w masie PM węgla pierwiastkowego oraz kilku, zazwyczaj wiązanych z emisją komunikacyjną, metali [b13]. Sam skład chemiczny tej frakcji oraz jego porównywalność w obu punktach pomiarowych uważam za wystarczające do stwierdzenia, że w Katowicach tę frakcję kształtuje emisja komunalna (paleniska domowe, spalanie biomasy w ogródkach, grillowanie,

lokalne ciepłownie, itp.). Potwierdza to także oszacowanie ilościowego udziału emisji komunalnej w stężeniach $PM_{2,5}$ na podstawie wyników z **b11**. Wiadomo już zatem, że emisja komunalna w typowym mieście Aglomeracji Górnośląskiej może stanowić średnio około 55% masy PM i wnosi do PM głównie cząstki o średnicach z przedziału 0,26-1,6 μm . Większość tych cząstek pochodzi z przemian gazowych prekursorów PM pochodzących z różnych źródeł [**b16**]. Zatem stężenie tej dominującej w powietrzu Katowic frakcji PM determinowane są zarówno emisją (głównie gazów) ze spalania paliw w lokalnych obiektach jak i warunkami atmosferycznymi intensyfikującymi lub ograniczającymi powstawanie wtórnego PM w różnych procesach [**b9** i **b14**].

Praca **b7** prezentuje rozwinięcie metodyki obliczania stężeń wtórnych związków nieorganicznych z różnych frakcji PM w powietrzu. Wykorzystałam dane o stężeniach w powietrzu jonów z rozpuszczalnych w wodzie związków zawartych w PM, osobno dla każdej z 13 frakcji, zebranych w okresie sierpień-grudzień 2008 roku w punkcie tła miejskiego w Zabrze. Tak jak w punkcie tła miejskiego w Katowicach, w Zabrzu dwa główne wtórne składniki nieorganiczne PM, siarczan amonu i azotan amonu, znalazłam w $PM_{>1,6}$, a największe stężenia w powietrzu miały te związane z $PM_{0,26-1,6}$. Wynika stąd, że pochodzenie poszczególnych frakcji PM i ilościowe udziały różnych źródeł emisji w stężeniach PM w punkcie tła miejskiego w Katowicach są reprezentatywne dla innych miast Aglomeracji Górnośląskiej. W **b7** pokazałam również, że szacowanie stężeń siarczanu amonu ($(NH_4)_2SO_4$) i azotanu amonu (NH_4NO_3) w powietrzu bazujące na prostych obliczeniach stechiometrycznych może prowadzić do przeszacowania tych stężeń.

$PM_{1,6-4,0}$ w Katowicach zawiera w swojej masie nie więcej niż 22% wtórnej materii, w tym 4,6% materii nieorganicznej i 17,4% materii organicznej [**b16**]. Jony siarczanowe i azotanowe pochodzą tu głównie od $CaSO_4$, $NaNO_3$, K_2SO_4 itd. [**b7**]. Zatem podstawowym budulcem frakcji $PM_{1,6-4,0}$ jest materia pierwotna - węgiel pierwiastkowy (5%), materia mineralna (16%) i śladowa materia antropogeniczna (głównie tlenki metali i metale, 19%) [**b16**]. Różnice w składzie chemicznym $PM_{1,6-4,0}$ przy autostradzie i w punkcie tła miejskiego w Katowicach występują głównie dla cząstek z $PM_{>4,4}$; frakcja $PM_{1,6-4,4}$ ma podobny skład w obu punktach [**b13**]. Zatem część $PM_{1,6-4,0}$ w Katowicach, głównie większe cząstki, to materia pierwotna związana z erozją gleby i innych materiałów (drogi, place budów, samochody, itd.) i resuspensją. Jednak pewną część $PM_{1,6-4,0}$ stanowią też duże aglomeraty węgla pierwiastkowego i duże cząstki soli związane ze spalaniem paliw stałych w niskosprawnych paleniskach domowych lub na otwartej przestrzeni (wypalanie traw w przydomowych ogródkach, grillowanie, itp.).

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Poza pracami związanymi tematycznie z cyklem publikacji opisanym w punkcie 4 prowadzonymi przeze mnie w ostatnich sześciu latach, moja działalność naukowo-badawcza dotyczyła głównie trzech zagadnień. Pierwszym z nich, określeniem właściwości aerozolu ze źródeł komunikacyjnych i oceną wpływu emisji ze źródeł komunikacyjnych na parametry fizyko-chemiczne aerozolu atmosferycznego (skład powierzchniowej warstwy PM, zawartość WWA i wybranych metali w PM, właściwości optyczne PM) [II.A.:ii,vii; II.E.:V,VI, VIII,X,XIII,XV,XXII,XIV], zajęłam się w 2004 roku w związku realizacją mojej pracy doktorskiej [II.J.:3c,3e,3h,J4.]. Po obronie pracy doktorskiej temat ten, w znacznym rozszerzeniu, kontynuowałam w latach 2009-2014 we współpracy z Katedrą Ochrony Powietrza Politechniki Śląskiej w ramach dwóch projektów własnych [II.J.:J4.,J19.] i jako uczestnik programu EUREKA [II.J.:J3.] realizowanego w Katedrze. W ramach tego programu opracowałam i zastosowałam metodykę analizy składu pierwiastkowego PM emitowanego z silników samochodowych różnego typu, w różnym stanie technicznym i w różnych cyklach jezdnych [II.E.:E34.,E38.]. Wyniki z projektów własnych wykorzystałam zarówno do realizacji części badań opisanych w punkcie 4 [b12,b13,b14,b16], jak i do określenia znaczenia i właściwości aerozolu komunikacyjnego [II.A.:A8.; II.E.:E28.,E44.,E49., E50.,E54.]. W obu moich projektach badawczych zwrócić uwagę może zakres analizy składu PM (węgiel organiczny i pierwiastkowy, 10 głównych jonów, 40 pierwiastków, w tym Hg, 16 WWA), a także to, że skład ten był wyznaczony w trzynastu frakcjach granulometrycznych PM (średnice aerodynamiczne od 0,03 do 40 μm). Projekty te obejmowały także badania liczebności cząstek PM o określonej wielkości (średnice aerodynamiczne od 5 do 20 μm) [II.F.:F17.,F21.]. Efektem tych badań są przede wszystkim publikacje II.A.:A1.,A3., A8.,A12.;II.E.:E1.,E3.,E28.,E34.,E38.,E44.,E45.,E46.,E49.,E50.,E54., monografia II.E.:E13., obszerne dokumentacje przeprowadzonych badań II.F.:F17.,F21. oraz dwie aktualnie przygotowywane prace.

Drugie z zagadnień to zawartość składników toksycznych w PM na terenie Polski. Badania w tym kierunku realizuję od 2008 roku, zarówno w ramach prac projektowych zleczanych przez jednostki administracji państwowej Instytutowi [II.8.:B2.,B3.,B4.], projektów badawczych [II.J.:J4.,5.,J6.], programów badawczych [III.A.:A1.5.], jak i uczestnicząc w prowadzeniu prac magisterskich i inżynierskich w Katedrze Ochrony Powietrza Politechniki Śląskiej [III.J.:J1.1.]. Badania te polegają głównie na określaniu zawartości

WWA w różnych frakcjach PM w różnych lokalizacjach w Polsce. Efektem ich są publikacje, które oprócz oceny poziomu zanieczyszczenia powietrza przez WWA i porównań różnych obszarów pod względem stężeń WWA, proponują proste wskaźniki narażenia na mieszaninę WWA związanych z PM [II.A.:A4.,A6.,A7.,A10.,A13.,A14.,A15.; II.E.:E16.,E22.,E23.,E29.,E45.,E52.]. Obecnie na recenzję czeka nasza praca na ten temat złożona we wrześniu tego roku (2015) w czasopiśmie Environmental Monitoring and Assessment (Springer). Badania i analizy zebranych danych o WWA w PM prowadzimy nadal.

W celu poszerzenia i kontynuowania badań w ramach tych dwóch zagadnień, ujętych jako badanie emisji trwałych związków organicznych w PM emitowanym z silników samochodowych [III.E.:E1.6.], z mojej inicjatywy utworzone zostało konsorcjum naukowe, w którego skład wchodzi IPIŚ PAN i Instytut Badań i Rozwoju Motoryzacji BOSMAL Sp. z o.o. w Bielsku-Białej. W najbliższym czasie podejmę próby pozyskania środków na te badania w konkursach Narodowego Centrum Badań i Rozwoju.

W 2012 roku włączyłam się też w jedne z pierwszych na świecie badań rozkładu masy rtęci związanej z PM względem średnicy aerodynamicznej cząstek PM [II.A.:A18.;II.E.:E30.,E40.,E53.]. W niedalekiej przyszłości te dopiero co rozpoczęte badania planujemy rozwinąć w kierunku wyznaczania pochodzenia rtęci w różnych frakcjach granulometrycznych PM.

Trzecim zagadnieniem nadającym kierunek moim badaniom jest możliwość wykorzystania i wykorzystanie wybranych metod i modeli statystycznych do analizy danych o składzie chemicznym PM i związków pomiędzy zanieczyszczeniem powietrza (m.in. przez PM) a kształtującymi go czynnikami. Moje zainteresowanie zastosowaniem metod statystycznych do badań jakości powietrza ma początek w projektowaniu i zastosowaniu przeze mnie sieci neuronowych do predykcji stężeń zanieczyszczeń powietrza na potrzeby mojej pracy magisterskiej w roku 2003 [II.E.:I,II,III,IV,IX], a od 2010 roku zgłębiam tę tematykę we współpracy z naukowcami z Akademii Morskiej w Gdyni, Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, Politechniki Wrocławskiej i Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Wyniki wspólnych badań zostały opublikowane w dwóch pracach należących do cyklu publikacji opisanego w punkcie 4 [b5, b15]. Innymi pracami na ten temat, w których brałam udział, są wymienione w Załączniku 5 prace II.A.:A9.,A16.,A17.,A19.,A20; II.E.:E6.,E14.,E36.,E39.,E41.,E42. Jednak najważniejszym rezultatem mojego zainteresowania metodami statystycznymi jest synteza wyników moich badań na tym polu i w yników zaprezentow anych w publikacjach w ymienionych w rozdziale 4 i utworzenie opartego na niej szczegółowego scenariusza badań dla dokładnego określenie udziału

ilościowego poszczególnych źródeł emisji w stężeniach PM_1 w dwóch obszarach w Polsce. Scenariusz ten jest realizowany w moim projekcie badawczym (SONATA) od końca 2013 roku [II.J.:J7.]. Inny efekt mojego zainteresowania tymi metodami, także ważny i wymierny, to wykorzystanie ich do analizy danych o formach chemicznych, w jakich pierwiastki występują w PM (punkt 4, *Ad 1*). Ten pomysł ma być rozwijany w dużym projekcie, który planuję zrealizować w przyszłości [III.E.:E1.5.].

Oprócz moich własnych prac badawczych, jako członek Zespołu Imisji Zanieczyszczeń IPIŚ PAN biorę udział w realizacji wszystkich innych projektów realizowanych w Zespole. Prace te to przede wszystkim:

- prace projektowe na zamówienie jednostek administracji państwowej i dużych podmiotów gospodarczych [II.B.:1b.,2b.,3b.,4b.,5b.,6b.,7b.,8b.,9b.,10b.;B1.,B2.,B3.,B4.,B5.,B6.,B7.,B8.,B9.,B10.],
- projekty finansowane w ramach działalności statutowej IPIŚ PAN [II.J.:1j.,2j.,4j.,6j.,7j.,9j.,11j.,12j.;J9.,J10.,J12.,J13.,J15.,J16.,J17.],
- dokumentacja prac badawczych realizowanych w ramach działalności statutowej IPIŚ PAN i inne opracowania tworzone w ramach projektów i badań realizowanych na zamówienie jednostek administracji państwowej i dużych podmiotów gospodarczych [II.F.:1f.,2f.,3f.,4f.,5f.,6f.,7f.,8f.,9f.,10f.,11f.,12f.,13f.,14f.,15f.,16f.;F2.,F3.,F4.,F5.,F6.,F7.,F8.,F9.,F10.,F11.,F12.,F13.,F14.,F15.,F16.,F18.,F19.,F20.,F22.,F23.],
- ekspertyzy i inne opracowania na zamówienie (działania na rzecz praktyki) [III.M.:1m.,2m.,3m.,4m.,5m.,6m.,7m.,8m.,9m.,10m.;M1.1.,M1.2.,M1.3.,M1.4.,M1.5.,M1.6.,M1.7.,M1.8.,M1.9.,M1.10.,M1.11.,M1.12.,M1.13.],
- opracowanie wyników badań realizowanych w ramach wymienionych wyżej projektów i prac i przygotowanie ich do publikacji [II.A.:i,iii,iv,v;A2.,A5.,A6.,A11.A20.; II.E.:E4.,E5.,E7.,E8.,E9.,E10.,E11.,E12.,E15.,E21.,E25.,E26.,E27.,E33.,E37.].

Podsumowując, w okresie po uzyskaniu stopnia doktora nauk, czyli od roku 2009, uczestniczyłam w realizacji trzech projektów międzynarodowych (jako wykonawca, a w jednym jako menadżer i wykonawca), pięciu projektów badawczych finansowanych ze środków MNiSW oraz NCN (w trzech jako główny wykonawca, a w dwóch jako główny wykonawca i kierownik), dziesięciu zadań realizowanych w ramach działalności statutowej IPIŚ PAN finansowanej przez MNiSW (w dwóch zadaniach jako główny wykonawca i kierownik; w pozostałych jako główny wykonawca) oraz jednego projektu badawczego własnego, finansowanie którego uzyskałam w wewnętrznym konkursie IPIŚ PAN na badania własne uzupełniające (główny wykonawca i kierownik). Jednym z ważniejszych moich

osiągnąć w pozyskiwaniu środków na badania było też uzyskanie finansowania na odbycie trzymiesięcznego stażu naukowego w ramach programu unijnego EKOSTAŻ [III.L.:L1.3.].

W okresie po roku 2009 uczestniczyłam w kilkunastu konferencjach krajowych i kilku międzynarodowych (tytuły prac oraz czasy i miejsca konferencji wymieniłam w II.L. i III.B.). Od 2004 roku jestem członkiem Komitetu Organizacyjnego Konferencji Naukowej *Ochrona Powietrza w Teorii i Praktyce*; po 2009 roku, jako Sekretarz Komitetu Organizacyjnego, uczestniczyłam w organizowaniu trzech konferencji naukowych z tego cyklu [III.C.]. W grudniu 2014 roku zostałam promotorem pomocniczym w przewodzie doktorskim realizowanym na Wydziale Inżynierii Środowiska Politechniki Wrocławskiej. W kwietniu 2015 roku zostałam członkiem Komitetu Naukowego Konferencji Naukowej *Jakość powietrza a zdrowie* [III.B.]. Aktywnie uczestniczę w międzynarodowych i krajowych programach badawczych, sieciach badawczych i konsorcjach naukowych [III.A. i III.E.]. Od 2008 roku jestem członkiem Rady Naukowej w IPIŚ PAN [III.Q.].

Lista moich publikacji naukowych obejmuje 169^j pozycji, z czego:

- 38 to publikacje z listy JCR^k (31 z nich opublikowałam po uzyskaniu przeze mnie stopnia doktora nauk); 11 z nich wchodzi w cykl opisany w punkcie 4;
- 70 to monografie, rozdziały w monografiach krajowych i międzynarodowych, publikacje naukowe w czasopiśmie międzynarodowych lub krajowych innych niż znajdujące się w bazie JCR (50 z nich jest efektem pracy po uzyskaniu stopnia doktora nauk); 5 z nich stanowi fragment osiągnięcia naukowego opisanego w punkcie 4;
- 9 to prace przygotowane na konferencje międzynarodowe (6 po uzyskaniu stopnia doktora nauk);
- 12 to prace przygotowane na konferencje i krajowe (7 po uzyskaniu stopnia doktora nauk);
- 40 (23 po uzyskaniu stopnia doktora nauk) to prace niepublikowane (opracowania zbiorowe, katalogi zbiorów danych, dokumentacja prac badawczych).

Za pozytywną ocenę mojej działalności naukowej uważam powierzenie mi przez redaktorów czasopism zagranicznych i krajowych, w okresie od 2013-2015, 42 prac naukowych do zaopiniowania. Recenzowałam prace dla: *Environmental Protection Engineering* (3 recenzje), *Atmospheric Measurement Techniques* (2 recenzje), *Architecture Civil Engineering Environment – ACEE* (3 recenzje), *Water, Air & Soil Pollution* (4

^j 117 pozycji dorobku przypada na lata 2009-2015, czyli okres po uzyskaniu przeze mnie stopnia doktora nauk; 79 ze 117 stanowią publikacje punktowane, którym można łącznie przypisać 758 punktów MNiSW wg listy obowiązującej w roku opublikowania (226 punktów łącznie posiadają publikacje b1-b16 scharakteryzowane w punkcie 4);

^k aktualnie 35 z nich znajduje się w bazie Web of Science, gdzie odnotowanych na dzień 15.09.2015 jest 173 cytowania w sumie i 86 cytowań obcych (wyszukiwanie wg autora, zakres od 2007-2015 r.; kombinacja słów: „Rogula-Kozłowska OR Rogula W”), co przekłada się na indeks h=8 (wg Gogle Scholar jest to 328 cytowań i h=12).

recenzje), *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* (1 recenzja), *Atmospheric Research* (2 recenzje), *Annals of Warsaw University of Life Sciences – SGGW-Land Reclamation* (2 recenzje); *Archives of Environmental Protection* (5 recenzji), *Environmental Earth Science* (3 recenzje), *Atmospheric Pollution Research* (4 recenzje), *Chemosphere* (2 recenzje), *Environmental Science & Technology* (4 recenzje), *Przegląd Naukowy Kształowanie i Inżynieria Środowiska* (2 recenzje); *Environmental Science and Pollution Research* (1 recenzja), *Polish Journal of Environmental Studies* (1 recenzja); *Aerosol and Air Quality Research* (2 recenzje), *Inżynieria i Ochrona Środowiska* (1 recenzja); *Atmosphere* (1 recenzja).



Wioletta Rogula-Kozłowska

-
- 1 McMurry P.H., 2000, *Atmos Environ* 34:1959-1999.
 - 2 Hinds W.C., 1998, John Wiley & Sons, Inc. New York.
 - 3 Schwartz S.E., 1996, *J Aerosol Sci* 27:359-382.
 - 4 Rogula-Kozłowska W., 2009, Praca doktorska.
 - 5 Rhode H., Grennfelt P., Wisniewski J., et al., 1995, *Water Air Soil Poll* 85 :1-14.
 - 6 Paasonen P., Asmi A., Petäjä T., et al., 2013, *Nature Geoscience* 6:438-442.
 - 7 Molnar A., Meszaros E., Ogren J.A., 1999, *J Aerosol Sci* 30:859-860.
 - 8 Cyrys J., Heinrich J., Hoek G., et al., 2003, *J Exp Sci Environ Epidem* 13: 134-143.
 - 9 Tsai Y.I., Lin Y.H., Lee S.Z., 2003, *Water, Air and Soil Poll* 144: 19-40.
 - 10 Tsai Y.I., 2005, *Atmos Environ* 39: 5555-5567.
 - 11 Pastuszka J.S., Wawroś A., Talik E., et al., 2003, *Sci Total Environ* 309 :237-251.
 - 12 Molina M.J., Molina L.T., 2004, *J Air Waste Manag Assoc* 54:644-680.
 - 13 Majewski G. Czechowski P.O., Badyda A., et al., 2014, *Environ Prot Eng* 40:47-64.
 - 14 Spurny K.R., 1996, *Toxicol Lett* 88, 271-277.
 - 15 Monn C., 2001, *Atmos Environ* 35: 1-32.
 - 16 Englert N., 2004, *Toxicol Lett* 149: 235-242
 - 17 Pope C.A., Dockery D.W., 2006, *J Air & Waste Manage Assoc* 56:709-742.
 - 18 Daher N., Saliba N., Shihadeh A., et al., 2014, *Sci Total Environ* 470-471:417-426.
 - 19 Lippmann M., 2014, *Crit Rev Toxicol* 44:299-347.
 - 20 Atkinson R.W., Mills I.C., Walton H.A., et al., 2015, *J Expo Sci Environ Epidemiol* 25:208-214.
 - 21 Jakubiak-Lasocka J., Lasocki J., Badyda J., 2015, *Adv Exp Med Biol* 849:39-48.
 - 22 SMIC, 1971, MIT Press, Cambridge, MA.
 - 23 Andreae M.O., 1995, A. Henderson-Sellers (Ed), Elsevier, Amsterdam, 1995.
 - 24 Juda J., 1968, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa.
 - 25 Viana M., Kuhlbusch T.A.J., Querol X., et al., 2008, *J Aerosol Sci* 39:827-849.
 - 26 Putaud J.P., Van Dingenen R., Alastuey A., et al., 2010, *Atmos Environ* 44:1308-1320.
 - 27 Juda-Rezler K., Reizer M., Oudinet J-P., 2011, *Atmos Environ* 45:6557-6566.
 - 28 Zwozdziak A., Samek L., Sowka I., et al., 2012, *The Scientific World Journal* 956401.
 - 29 Sówka I., Zwozdziak A., Trzepla-Nabagło K., et al., 2012, *Environ Prot Eng* 38:73-79.
 - 30 Belis C.A., Karagulian F., Larsen B.R., et al., 2013, *Atmos Environ* 69:94-108.
 - 31 Calvo A., Alves C., Castro A., et al., 2013, *Atmos Res* 120-121:1-28.

- 32 Beddows D.C.S., Dall'Osto M., Harrison R.M., et al., 2014, *Atmos Chem Phys* 14:4327–4348.
- 33 Sanderson P., Delgado Saborit J.M., Harrison R.M., 2014, *Atmos Environ* 94:353–365.
- 34 Hitznerberger R., Berner A., Galambos Z., et al., 2004, *Atmos Environ* 38:6467–6476.
- 35 Park K., Kittelson D.B., McMurry P.H., 2003, *Atmos Environ* 37:1223–1230.
- 36 Hilkkä T., Minna A., Carbone S., et al., 2014, *Boreal Environ Res* 19: 71–86.
- 37 Grochowalski A., Chrzęszcz R., 1997, *Organohalogen Compd* 32:76–80.
- 38 Pyta H., Rosik-Dulewska C., Czaplicka M., 2008, *Water Air Soil Poll* 197:233–240.
- 39 Czaplicka M., Węglarz A., Klejnowski K., 2000, *Works & Studies – Prace i Studia – of the IEE PAS*, No. 54/2000.
- 40 Klejnowski K., Pyta H., Czaplicka M., 2002, *Fres Environ Bull* 11.
- 41 Beldowska M., Saniewska D., Falkowska L., et al., 2012, *Atmos Environ* 46:397–404.
- 42 Zaciera M., Mniszek W., Kurek J., 2009, *Arch Environ Prot* 35:35–43.
- 43 Majewski G., Kleniewska M., Brandyk A., 2011, *Polish J Environ Stud* 20:417–427.
- 44 Zajusz-Zubek E., Mainka A., 2014, *Ochrona Powietrza w Teorii i Praktyce*. Tom 2: 279–290.
- 45 Staszowska A., Dudzińska M.R., Połednik B., et al., 2008, *Indoor Air*, Paper ID:533.
- 46 Duda A., Czerwiński J., 2007, *Arch Environ Prot* 33:17–22.
- 47 Pastuszka J.S., 2001, *Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej*.
- 48 Tomza U., 1986, *Environ Prot Eng* 12:51–62.
- 49 Pastuszka J.S., Kolarczyk J., Szytler S., 1989, *J Aerosol Sci* 20:1265–1268.
- 50 Zwoździak J., Jadczyk P., Kucharczyk J., 2001, *J Aerosol Sci* 32:409–432.
- 51 Hławiczka S., Dyduch B., Fudala J., 2002, *Water Air Soil Poll* 142:151–163.
- 52 Wawroś A., Talik E., Pastuszka J.S., 2001, *J Alloy Compd* 10/2001. 328:171–174.
- 53 Falkowska L., Lewandowska A., 2004, *Oceanologia* 46:201 – 215.
- 54 Worobiec A., Samek L., Spolnik Z., et al., 2006, *Microch Acta* 156:253–261.
- 55 Piekarska K., Zaciera M., Czarny A., et al., 2009, *Environ Prot Eng* 35:37–48.
- 56 Górka M., Jędrysek M.O., Maj J., et al., 2009, *Atmos Environ* 43:682–688.
- 57 Lewandowska A., Falkowska L., Murawiec D., et al., 2010, *Sci Total Environ* 408:4761–4769.
- 58 Jabłońska M., Janeczek J., Magiera T., 2010, *Geochim Cosmochim Acta* 74:A450.
- 59 Jabłońska M., Janeczek J., Rietmeijer F.J.M., 2003, *Mineralogical Magazine* 67:1231–1241.
- 60 Magiera T., Jabłońska M., Strzyszczyk Z., et al., 2011, *Atmos Environ* 45:4281–4290.
- 61 Dziugiel M., Bogacki M., Oleniacz R., et al., 2012, *Ochrona Powietrza w Teorii i Praktyce*. Tom 1: 29–41.
- 62 Górka M., Rybicki M., Bernd R., et al., 2014, *Atmos Environ* 89:739–748.
- 63 Kozielska B., Koniecznyński J., 2015, *Fuel* 144:327–334.
- 64 Belcik M., Trusz-Zdybek A., Galas E., et al., 2014, *Atmos Environ* 95:620–628.
- 65 Samek L., Zwoździak A., Sówka I., 2013, *Environ Prot Eng* 39:91–103.
- 66 Spindler G., Brüggemann E., Gnauk T., et al., 2010, *Atmos Environ* 44:164–173.
- 67 Spindler G., Grtner A., Müller K., et al., 2013, *J Atmos Chem* 70:165–195.
- 68 Pokorná P., Hovorka J., Klána M., et al., 2015, *Sci Total Environ* 502:172–183.
- 69 EEA, *Air quality in Europe*. Technical report. No 12/2011
- 70 EMEP, *Transboundary particulate matter in Europe*. Status report 4/2011.
- 71 Chow J.C., 1995, *J Air Waste Manag Assoc* 45:320–382.
- 72 Jones N.C., Thornton C.A., Mark D., et al., 2000, *Atmos Environ* 34:2603–2612.
- 73 Putaud J.P., Raes F., Van Dingen R., et al., 2004, *Atmos Environ* 38:2579 – 2595.
- 74 Seinfeld J.H., Pandis S.N., 2006, *John Wiley & Sons*. NY.
- 75 Kulmala M., Vehkamäki H., Petäjä T., et al., 2004, *J Aerosol Sci* 35:143–176.
- 76 Zhang R., Khalizov A., Wang L., et al., 2012, *Chem Rev* 112:1957–2011.
- 77 Kumar P., Pirjola L., Ketzel M., et al., 2013, *Atmos Environ* 67:252–277.
- 78 Cardoni F., Lucarelli F., Mandò P.A., et al., 1998, *J Wind Eng Indust Aerod* 74–76: 327–334.
- 79 Rodriguez S., Querol X., Alastuey A., et al., 2001, *Atmos Environ* 35:2435–2439.
- 80 Gomišček B., Hauck H., Stopper S., et al., 2004, *Atmos Environ* 38:3917–3934.
- 81 Puxbaum H., Gomiscek B., Kalina M., et al., 2004, *Atmos Environ* 38:3949–3958.
- 82 Harrison R.M., Jones A.M., Lawrence R.G., 2004, *Atmos Environ* 38:4531–4538.
- 83 Reizer M., 2013, *Rozprawa doktorska*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej.
- 84 Thurston G.D., Spengler J.D., 1985, *Atmos Environ* 19:9–25.
- 85 Callén M.S., de la Cruz M.T., López J.M., et al., 2009, *Chemosphere* 76:1120–1129.
- 86 Guo-Liang Shi, Gui-Rong Liu, Xing Peng, et al., 2014, *Aerosol Air Qual Res* 14:2040–2050.
- 87 Hopke P.K., 1991, *Elsevier Science Publishing Company*, Inc. NY.
- 88 Hopke P.K., Ito K., Mar T., et al., 2006, *J Expo Sci Environ Epid* 16:275–286.
- 89 Yatkin S., Bayram A., 2008, *Sci Total Environ* 390:109–123.
- 90 Fabretti J.F., Sauret N., Gal J.F., et al., 2009, *Atmos Res* 94:320–329.
- 91 Grosjean D., Seinfeld J.H., 1989, *Atmos Environ* 23:1733–1747.
- 92 Kong S., Wen B., Chen K., et al., 2014, *Atmos Res* 147–148:205–226.
- 93 Seinfeld J.H., 1986, *Wiley Interscience*, New York.
- 94 Castro L.M., Pio C.A., Harrison R.M., et al., 1999, *Atmos Environ* 33:2771–2781.
- 95 Zhang H., Ying Q., 2012, *Atmos Environ* 55:279–287.
- 96 Pant P., Harrison R.M., 2013, *Atmos Environ* 77:78–97.
- 97 Galarneau E., 2008, *Atmos Environ* 42:8139–8149.
- 98 Gibson M.D., Haelssig J., Pierce J.R., et al., 2015, *Atmos Chem Phys* 15 :815–827.
- 99 Pant P., Yin J., Harrison R.M., 2014, *Atmos Environ* 82:238–249.
- 100 Putaud J.P., VanDingenen R., Mangoni M., et al., 2000, *Tellus* 52B:141–168.
- 101 Malm W.C., Schichtel B.A., Pitchford M.L., 2011, *J Air Waste Manage Assoc* 61:1131–1149.
- 102 Sillanpää M., Saarikoski S., Hillamo R., et al., 2005, *Sci Total Environ* 350:119–135.
- 103 Yin J., Harrison R.M., 2008, *Atmos Environ* 42:980–988.
- 104 Chow J.C., Watson J.G., Edgerton S.A., et al., 2002, *Sci Total Environ* 287:177–201.
- 105 Harrison R.M., Jones A.M., Lawrence R.G., 2003, *Atmos. Environ* 37:4927–4933.

-
- 106 Chow J.C., Watson J.G., 2013, CRC Press/Taylor & Francis, New York, NY, 179–204.
107 Maenhaut W., Schwarz J., Cafmeyer J., et al., 2001, *J Aerosol Sci* 32:1017–1028.
108 Maenhaut W., Raes N., Chi X.G., et al., 2008, *X-Ray Spectrom* 37:193–197.
109 Pant P., Shukla A., Kohl S.D., et al., 2015, *Atmos Environ* 109:178–189.
110 Ni T., Li P., Han B., et al., 2013, *Aerosol Air Qual Res* 13:1832–1846.
111 Mirante F., Salbador P., Pio C., et al., 2014, *Atmos Res* 138:278–292.
112 Gibson M.D., Heal M.R., Bache D.H., et al. 2009, *J Air Waste Manage Assoc* 59:1429–1436.
113 Chow J.C., Lowenthal D.H., Chen L.-W.A., et al., 2015, *Air Qual Atmos Health* 8:243–263.
114 Terzi E., Argyropoulos G., Bougiatioti A., et al., 2010, *Atmos Environ* 44:2231–2239.
115 Minguillón N.C., Querol X., Baltensperger U., et al., 2012, *Sci Tot Environ* 427–428:191–202.
116 Pipalatkar P., Khaparde V.V., Gajghate D.G., et al., 2014, *Aerosol Air Qual Res* 14:1089–1099.
117 Shaltout A.A., Boman J., Al-Malawi D.R., et al., 2013, *Aerosol Air Qual Res* 13: 1356–1364.
118 Mbengue S., Alleman L.Y., Flament P., 2014, *Atmos Res* 135–136:35–47.
119 Moustafa M., Mohamed A., Ahmed A.-R., et al., 2015, *J Adv Res* (in press).
120 Pastuszka J.S., Okada K., 1995, *Sci Total Environ* 175:179–188.
121 <http://www.powietrze.gios.gov.pl/gios/site/measuringstation/E/>
122 Birch M.E., Cary R.A., 1996, *Aerosol Sci Technol* 25:221–241.
123 ten Brink H., Maenhaut W., Hitzemberger R., et al., 2004, *Atmos Environ* 38:6507–6519.
124 Reisinger P., Wonaschütz A., Hitzemberger R., et al., 2008, *Environ Sci Technol* 42:884–889.
125 Chow J.C., Watson J.G., Pritchett L.C., et al., 1993, *Atmos Environ*, 27A:1185–1201.
126 Hitzemberger R., Petzold A., Bauer H., et al., 2006, *Environ Sci Technol*, 40:6377–6383.
127 Chiappini L., Verlhac S., Aujay R., et al., 2014, *Atmos Meas Tech* 7:1649–1661.
128 Puxbaum H., 1979, *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie* 298:250–259.
129 Cachier H., Bremond M.P., Buat-Ménard P., 1989, *Tellus* 41B:379–390.
130 Friedlander S.K., 1970, *Aerosol Sci Technol* 1:295–307.
131 Friedlander S.K., 1971, *Aerosol Sci Technol* 2: 331–340.
132 Whitby E.R., McMurry P.H., 1997, *Aerosol Sci Technol* 27: 673–688.
133 Whitby K.J., 1978, *Atmos Environ* 12, 135–139.