

Prof. dr hab. inż. Żaneta Polkowska
Katedra Chemii Analitycznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska

Recenzja pracy doktorskiej pt.:

„Analysis of Secondary Organic Aerosol from Isoprene and Butadiene with Hyphenated Mass Spectrometry”

Autor: mgr inż. Klara Nestorowicz

Podstawa opracowania:

Recenzja opracowana na zlecenie Pana Z-cy Dyrektora ds. naukowych Instytutu Chemii Fizycznej PAN dr hab. Jacka Gregorowicza, prof. instytutu (pismo SRN-431-2/2019/2023 z dnia 05.07.2023 r.

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska autorstwa Pani mgr inż. Klary Nestorowicz wpisuje się w nurt priorytetowych działań naukowych zajmujących się wpływem zanieczyszczenia środowiska na zdrowie człowieka. Zmiany w środowisku powodują bardzo często choroby układu oddechowego i sercowo-naczyniowego oraz choroby zakaźne i alergiczne.

Aerozole atmosferyczne występują głównie w troposferze; w stratosferze ich źródłem są głównie wybuchy wulkanów, produkty spalania paliw lotniczych i raketowych oraz meteoroidy. Odgrywają zasadniczą rolę w powstawaniu chmur, mgieł i opadów (kondensacja w atmosferze ziemskiej); ich obecność w atmosferze przyczynia się do pochłaniania i rozpraszania przez nią promieniowania świetlnego, a także występowania niektórych zjawisk świetlnych (np. zorzy). Substancje zawarte w aerozolach atmosferycznych biorą udział w różnych reakcjach chemicznych i fotochemicznych; są m.in. przyczyną powstawania smogu i kwaśnych opadów.

Składnikami aerozolu atmosferycznego są produkty naturalne (np. cząstki rozpylonych gleb i wietrzejących skał, cząstki pochodzące z wody morskiej lub powstałe podczas pożarów

lasów, pyły kosmiczne i wulkaniczne, mikroorganizmy, zarodniki i pyłki roślin) oraz produkty powstające w wyniku działalności gospodarczej człowieka (np. w przemyśle, podczas spalania paliw, w rolnictwie), a także substancje radioaktywne powstające podczas doświadczalnych wybuchów jądrowych i awarii reaktorów jądrowych. Drobne cząsteczki aerozolu (frakcja PM2.5) pochodzenia pierwotnego i wtórnego wpływają na pogodę i klimat.

Doktorantka w swojej pracy doktorskiej skupiła się na badaniach wtórnego aerozolu organicznego (SOA), który stanowi znaczną część frakcji PM2.5. Istnieje paląca potrzeba rozszerzenia tego typu badań, ponieważ dotychczas tylko 10–15% związków organicznych zawartych w SOA zostało wiarygodnie zidentyfikowanych.

Recenzowana praca doktorska była wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Rafała Szmigielskiego i promotora pomocniczego dr inż. Krzysztofa Rudzińskiego w zespole badawczym „Chemia środowiska” Instytutu Chemii Środowiska Polskiej Akademii Nauk.

Dysertacja, w zapowiedzi (spis treści), ma układ klasyczny i obejmuje część zawierającą przegląd literatury (s. 1 - 37), cel pracy (bardzo dziwnie umieszczony bo w rozdziale Przegląd literatury) oraz część eksperymentalną, składającą się z opisu metod badawczych. Następnie jest opis wyników badań (s. 67 - 142). Praca zawiera 58 rysunków i 33 tabel. Na końcu dysertacji zamieszczane jest podsumowanie. Praca zaopatrzona jest w spis literatury, obejmujący 398 pozycje, oraz uzupełniona jest o streszczenie w języku polskim i angielskim. Na końcu jest jeszcze „Załącznik”, który zawiera dodatkowe dane w postaci tabel, rysunków i schematów.

Wprowadzeniem do tematyki pracy są przedstawione w części teoretycznej informacje dotyczące aerozolu atmosferycznego, wtórnego aerozolu organicznego, izoprenu i buta-1,3-dieniu. W pracy Doktorantka przedstawiła również przegląd literaturowy dotyczący technik analitycznych służących do oznaczania związków chemicznych w aerozolu atmosferycznym. Przegląd stanu wiedzy wykonany jest w oparciu o znane w świecie naukowym prace opublikowane w sporej liczbie po 2000 roku. Dodać należy, że przegląd wykonany jest rzetelnie i przedstawia obszerne informacje w sposób zwarty i czytelny.

Zagadnienia przedstawione w części literaturowej zostały trafnie wybrane i zrećźnie opisane. Opisy te w pełni wyjaśniają czytelnikowi potrzebę zajęcia się tym tematem. Tak zrećzne przedstawienie w/w zagadnień świadczy o dobrym przygotowaniu teoretycznym Doktorantki do realizacji tego rodzaju prac.

Celem rozprawy doktorskiej było:

- 1) szczegółowa identyfikacja produktów rozpadu ISO w postaci SOA w eksperymentach w komorze smogowej i aerozolu środowiskowym skoncentrowana na nowych polarnych markerach SOA;
- 2) szczegółowa identyfikacja produktów rozpadu 13BD w postaci SOA w próbkach z eksperymentów w komorze smogowej i w próbkach aerozolu środowiskowego, skupiona na nowych polarnych markerach SOA;
- 3) zbadanie tworzenia się SOA z ISO i 13BD podczas eksperymentów w komorze smogowej w warunkach różnej wilgotności względnej (RH = relative humidity) i kwasowości za pomocą wysokorozdzielczej techniki UPLC-MS;
- 4) scharakteryzowanie pod względem chemicznym wielu próbek pobranych w różnych obszarach pod kątem markerów SOA z ISO i 13BD.

Doktorantka podzieliła realizację celów rozprawy na pięć etapów:

- (1) badanie składu chemicznego aerozolu wytwarzanego w eksperymentach w komorze aerozolowej z dwóch prekursorów – izoprenu i 1,3-butadienu;
- (2) określenie wpływu wilgotności względnej i kwasowości na powstawanie wykrytych składników izoprenowego i butadienowego SOA;
- (3) porównanie wyników otrzymanych w eksperymentach w komorze aerozolowej z próbkami aerozolu atmosferycznego pobranymi w Polsce na terenach wiejskich (Diabla Góra, Zielonka) oraz zanieczyszczonych (Godów, Kaskada);
- (4) propozycja struktur chemicznych wykrytych nowych składników wtórnego aerozolu organicznego w oparciu o fragmentacyjne widma masowe i wysokorozdzielcze pomiary MS (gdy wzorce były niedostępne), oraz potwierdzenie struktur innych związków (hydroksykwasów) za pomocą dostępnych na rynku lub zsyntetyzowanych wzorców;
- (5) oznaczenie ilościowe składników izoprenowego i butadienowego SOA w próbkach aerozolu atmosferycznego, w odniesieniu do eksperymentów w komorze aerozolowej, z próbą określenia wpływu wilgotności względnej i kwasowości na powstawanie wtórnego aerozolu organicznego w atmosferze.

Aby zrealizować postawione cele wykonywano badania przy użyciu: wysokorozdzielczej techniki UPLC–MS wyposażonej w źródło typu „elektrosprej” (ESI).

Część badań zrealizowano we współpracy z amerykańską Agencją Ochrony Środowiska (U.S. EPA).

Cel naukowy rozprawy został poprawnie i logicznie sprecyzowany. Cel osiągnięto poprzez wykonanie kompleksowych badań składu chemicznego wtórnego aerozolu organicznego powstałego z izoprenu i 1,3-butadienu, który tworzy się w troposferze, dolnej części atmosfery ziemskiej. Wykorzystano w tym celu zaawansowane narzędzia badawcze, w tym komory aerozolowe oraz techniki sprzężonej spektrometrii mas. Zbadano wpływ wilgotności względnej i kwasowości na powstawanie poszczególnych składników 13BD i ISO SOA. Określenie składu ISO i 13BD SOA w warunkach laboratoryjnych umożliwiło jednoznaczną identyfikację złożonego składu próbek aerozolu. Zidentyfikowano także nowe składniki pochodzące z 13BD i ISO, a ich stężenia ustalono zarówno w eksperymentach w komorze aerozolowej, jak i w drobnym aerozolu atmosferycznym.

Mam tu jednak pytanie: w eksperymentach komorowych, zarówno dla izoprenowego jak i butadienowego aerozolu, Doktorantka obserwowała wyraźną zależność malejącej wydajności węgla organicznego tworzącego się aerozolu (SOC) wraz z rosnącą wilgotnością względną i kwasowością ziaren aerozolu. Jak od strony fizykochemicznej można wyjaśnić obserwowany trend?

Prace eksperymentalne zostały przez Doktorantkę prawidłowo zaplanowane oraz wykonane w staranny sposób co pozwoliło na realizację założonych zadań. Dane uzyskane podczas realizacji tej pracy mogą posłużyć do lepszego opisu zmiennego w czasie składu chemicznego wtórnego aerozolu organicznego, przez co poprawią wydajność tworzonych modeli jakości powietrza a także uzupełniają lukę w zrozumieniu przemian chemicznych izoprenu i butadienu w atmosferze oraz powstawania wtórnego aerozolu organicznego z tych prekursorów (co uważam za najwartościowsze w pracy). Przeprowadzane badania pozwoliły Doktorantce na zrealizowanie założonych celów pracy co zostało opisane w publikacjach o szerokim zakresie oddziaływania (cztery opublikowane, jedna wysłana do redakcji).

Wyniki swoich badań Doktorantka przedstawiła w pięciu wieloautorskich publikacjach (w jednej jest pierwszą autorką):

1. Jaoui, M.; **Nestorowicz, K.**; Rudzinski, K. J.; Lewandowski, M.; Kleindienst, T. E.; Torres, J.; Bulska, E.; Danikiewicz, W.; Szmigielski, R., Atmospheric oxidation of 1,3- butadiene: influence of relative humidity on chemical composition of secondary organic aerosol. Atmos. Chem. Phys. 2023, submitted. (IF- 7.197, MEiN – 140)

2. Rudzinski, K. J.; Sarang, K.; **Nestorowicz, K.**; Asztemborska, M.; Zyfka Zagrodzinska, E.; Skotak, K.; Szmigielski, R., Winter sources of PM2.5 pollution in Podkowa Lesna, a Central-European garden town (Mazovia, Poland). *Environmental Science and Pollution Research* 2022, 29 (56), 84504-84520. (IF-5,19, MEiN – 100)
3. Sarang, K.; Otto, T.; Rudzinski, K.; Schaefer, T.; Grgic, I.; **Nestorowicz, K.**; Herrmann, H.; Szmigielski, R., Reaction Kinetics of Green Leaf Volatiles with Sulfate, Hydroxyl, and Nitrate Radicals in Tropospheric Aqueous Phase. *Environ. Sci. Technol.* 2021, 55 (20), 13666-13676 (IF- 11.4, MEiN – 140)
4. Jaoui, M.; Szmigielski, R.; **Nestorowicz, K.**; Kolodziejczyk, A.; Sarang, K.; Rudzinski, K. J.; Konopka, A.; Bulska, E.; Lewandowski, M.; Kleindienst, T. E., Organic Hydroxy Acids as Highly Oxygenated Molecular (HOM) Tracers for Aged Isoprene Aerosol. *Environ. Sci. Technol.* 2019, 53 (24), 14516-14527 (IF- 11.4, MEiN – 140)
5. **Nestorowicz, K.**; Jaoui, M.; Rudzinski, K. J.; Lewandowski, M.; Kleindienst, T. E.; Spolnik, G.; Danikiewicz, W.; Szmigielski, R., Chemical composition of isoprene SOA under acidic and non-acidic conditions: effect of relative humidity. *Atmos. Chem. Phys.* 2018, 18 (24), 18101-18121 (IF- 7.197, MEiN – 140)

Publikacje w, których opublikowano wyniki otrzymane podczas realizacji pracy doktorskiej Pani mgr Klary Nestorowicz ukazały się w czasopismach z listy JCR w latach 2018 - 2022. Czasopisma te wyróżniają się wysokimi współczynnikami oddziaływania IF oraz wysoką punktacją Ministerstwa Edukacji i Nauki.

Opublikowanie wyników pracy wskazuje jednoznacznie, że podjęta problematyka, postawione pytania naukowe, zakres prac i sposób ich realizacji zostały przez środowisko naukowe ocenione jako poprawne i wartościowe naukowo.

Dodatkowe prezentacje wyników: Doktorantka prezentowała też wyniki swoich badań (w formie ustnej) na czterech polskich konferencjach i (w formie posteru) na jednej o zasięgu światowym i dwóch krajowych.

Podsumowanie: Uważam, że Doktorantce w pełni udało się zrealizować wszystkie postawione przed nią zadania i osiągnąć założony cel pracy.

Opiniowana rozprawa doktorska jest starannie przygotowana pod względem edytorskim. Rysunki i wykresy są czytelne, a struktura pracy przejrzysta.

Wniosek końcowy:

Reasumując, uważam, że recenzowana rozprawa doktorska w pełni spełnia wymogi stawiane tego typu pracom, zgodnie z ustawą z dnia 14 marca 2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (z późniejszymi zmianami), dlatego też wnoszę do Rady Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk o dopuszczenie mgr inż. Klary Nestorowicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Z uwagi na obszerny zakres prac, wysoki poziom rozprawy, biegłość poruszania się Doktorantki w omawianej tematyce wnoszę do Wysokiej Rady o rozważenie wyróżnienia przedstawionej mi do oceny rozprawy doktorskiej.

Mam jednak jeszcze dwa pytania:

- jakie są prawdopodobne mechanizmy tworzenia organosiarczanów oraz ich nitroksy pochodnych w fazie aerozolowej w atmosferze. Poproszę o komentarz w tej sprawie;
- jakie są możliwe dalsze drogi konwersji zidentyfikowanych w pracy organosiarczanów oraz ich nitroksy pochodnych w trakcie starzenia się cząstek aerozolu w atmosferze? W jakiej formie siarka powraca do cyklu obiegu pierwiastków w przyrodzie.



WYDZIAŁ CHEMICZNY
Politechniki Gdańskiej
Katedra Chemii Analitycznej

Z. Polkowska

prof. dr hab. inż. Żaneta Polkowska

Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie pracy doktorskiej

mgr inż. Klary Nestorowicz zatytułowanej: „Analysis of Secondary Organic Aerosol from Isoprene and Butadiene with Hyphenated Mass Spectrometry”

Recenzowana praca doktorska zasługuje na wyróżnienie ze względu na bardzo szeroki zakres przeprowadzonych badań:

1. opracowanie metod analitycznych - z wykorzystaniem tandemowej spektrometrii mas - pozwalających na pełną charakteryzację składu cząstek aerozolu, pochodzącego z fotoutleniania izoprenu i buta-1,3-dienu w atmosferze;
2. odkrycie katalogu głównych składników frakcji polarnej cząstek tego aerozolu;
3. oznaczenie wpływu kwasowości i wilgotności cząstek aerozolu izoprenowego (biogenicznego) i buta-1,3-dienowego (antropogenicznego) na szybkość i wydajność głównych jego składników.

Pracę przygotowaną przez mgr inż. Klarę Nestorowicz cechuje wysoki poziom merytoryczny, oryginalność zastosowanych metod a wyniki pracy zostały opublikowane w recenzowanych czasopismach o odpowiednio wysokich wskaźnikach (zarówno MEiN, jak i IF).

Prof. dr hab. inż. Żaneta Polkowska

