

Dr inż. Lucyna Samek

Załącznik 3

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

Akademia Górniczo-Hutnicza

Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Autoreferat - wersja polska

Autoreferat

1. Imię i Nazwisko:

Lucyna Samek

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej:

Wykształcenie

1. 1977÷1981: Liceum Ogólnokształcące im. Tadeusza Kościuszki w Myślenicach, profil matematyczno-fizyczny.
2. 1981÷1986: studia dzienne, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, kierunek: Chemia; specjalność: Ceramika.
3. 1987÷1991: studia doktoranckie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie.

Tytuły i stopnie naukowe

1. 1986: magister inżynier chemik; specjalność: ceramika, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie.
2. 1991: doktor nauk technicznych, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie. Temat rozprawy doktorskiej: "Synteza, struktura i właściwości szkieł fluoro-cyrkonowych". Promotor: Prof. dr hab. inż. J. Wasylak.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/artystycznych:

1. Luty 2002÷obecnie: adiunkt, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie.

2. Październik 2000÷Styczeń 2002: oddelegowana do pracy w Laboratorium Analiz Mikro i Śladowych,
Uniwersytet w Antwerpii, Belgia, staż naukowy (post doc).
3. Październik 1995÷Wrzesień 2000: adiunkt,
Wydział Fizyki i Techniki Jądrowej, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie.
4. Październik 1992÷Wrzesień 1995: adiunkt naukowy,
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie.
5. Listopad 1987÷Wrzesień 1991: studia doktoranckie,
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie.

4. Wskazanie osiągnięcia* wynikającego 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 osiągnięcia naukowego/artystycznego,

Fluorescencja rentgenowska jako narzędzie do określenia parametrów zanieczyszczeń pyłowych powietrza

b) (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa),

1. **L. Samek**, J. Injuk, P. Van Espen, R. Van Grieken;
"Performance of a new compact EDXRF spectrometer for aerosol analysis"
2002
X-ray Spectrometry 31(2002)84÷86
IF=1,661
2. F. Deutsch, M. Stranger, A. E. Kaplinskii, **L. Samek**, P. Joos, R. Van Grieken;
"On the impact of precipitation amount on the concentration of elements and ions
in urban aerosol particles"
2003
Atmos. Oceanic Opt. Vol 16, No 10(2003)850÷855

3. F. Deutsch, M. Stranger, A. E. Kaplinskii, **L. Samek**, P. Joos, R. Van Grieken;
"Elemental and ionic concentrations in the urban aerosol in Antwerp, Belgium"
2004
Journal of Environmental Science and Health A39 No 3(2004)539÷558
IF=1,107
4. **L. Samek**;
"Chemical characterization of selected metals by X-ray fluorescence method in
particulate matter collected in the area of Krakow, Poland"
2009
Microchemical Journal 92(2009)140÷144
IF=2,480
5. **L. Samek**, B. Ostachowicz, A. Worobiec, Z. Spolnik, R. Van Grieken;
"Speciation of selected metals in aerosol samples by TXRF after sequential
leaching"
2006
X-ray Spectrometry 35(2006)226÷231
IF=1,661
6. A. Worobiec, **L. Samek**, Z. Spolnik, V. Kontozova, E. Stefaniak, R. Van Grieken;
"Study of the winter and summer changes of the air composition in the church
of Szalowa, Poland, related to conservation"
2007
Microchimica Acta 156(2007)253÷261
IF=2,568
7. **L. Samek**, A. Worobiec, Z. Spolnik, R. Van Grieken;
"Badanie składu powietrza w zabytkowych kościołach"
2006
Analityka 3(2006)26÷29
8. Z. Spolnik, A. Worobiec, **L. Samek**, L. Bencs, K. Belikov, R. Van Grieken;
"Influence of different types of heating system on particulate pollutant deposition:
the case of churches situated in a cold climate"
2007
Journal of Cultural Heritage 8(2007)7÷12
IF=1,162

9. **L. Samek**, A. Worobiec, Z. Spolnik, L. Bencs, V. Kontozova, Ł. Bratasz, R. Kozłowski, R. Van Grieken;
"The impact of electric overhead radiant heating on the indoor environment of historic churches"
2007
Journal of Cultural Heritage 8(2007)361÷369
IF=1,162
10. A. Worobiec, E.A. Stefaniak, V. Kontozova, **L. Samek**, P. Karaszkiwicz, K. Van Meel, R. Van Grieken;
"Characterisation of individual atmospheric particles within the Royal Museum of the Wawel Castle in Cracow, Poland"
2006
e-Preservation Science 3(2006)63÷68
11. A. Worobiec, **L. Samek**, P. Karaszkiwicz, V. Kontozova, E.A. Stefaniak, K. Van Meel, A. Krata, L. Bencs, R. Van Grieken;
"A seasonal study of atmospheric conditions influenced by the intensive tourist flow in the Royal Museum of Wawel Castle in Cracow, Poland"
2008
Microchemical Journal 90(2008)99÷106
IF=2,480
12. A. Worobiec, **L. Samek**, A. Krata, K. Van Meel, B. Krupinska, E.A. Stefaniak, P. Karaszkiwicz, R. Van Grieken;
"Transport and deposition of airborne pollutants in exhibition areas located in historical buildings—study in Wawel Castle Museum in Cracow, Poland"
2010
Journal of Cultural Heritage 11(2010) 354÷359
IF=1,162

13.L. Samek;

“Source apportionment of the PM10 fraction of particulate matter collected in Krakow, Poland”

2012

Nukleonika: The International Journal of Nuclear Research/Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Polish Nuclear Society, National Atomic Energy Agency, 57(4)(2012)601+606

IF=0,321

- c) omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania,

Cel i motywacja

Wobec rosnącej w ostatnim okresie świadomości zagrożenia środowiska naturalnego różnego rodzaju zanieczyszczeniami, następuje bardzo szybki rozwój różnego rodzaju badań identyfikujących te zagrożenia i wspierających metodykę ich ograniczania. Dokonuje się także szeroka wymiana informacji pomiędzy poszczególnymi obszarami, krajami i kontynentami. Powstają między innymi bazy danych zawierających informacje o zanieczyszczeniach powietrza w poszczególnych rejonach. Na bazie tych informacji tworzone są różne modele przedstawiające transport zanieczyszczeń powietrza w wybranych obszarach.

Celem badań było sporządzenie charakterystyk zanieczyszczeń pyłowych powietrza. Poziom zanieczyszczeń wciąż jest jeszcze wysoki, mimo, że z roku na rok obniża się. Standardy w zakresie ochrony środowiska określają dopuszczalne wartości stężeń zanieczyszczeń pyłowych powietrza oraz stężeń poszczególnych pierwiastków w zanieczyszczeniach pyłowych powietrza.

Uzyskane wyniki z badań i analiz składu pierwiastkowego są porównywane z dopuszczalnymi oraz charakterystycznymi dla innych obszarów. Przeprowadzone przeze mnie badania zanieczyszczeń pyłowych powietrza rozdzielonych na frakcje ziarnowe były jednymi z pierwszych w tym okresie w Polsce. Doświadczenia zdobyte wcześniej podczas odbywania stażu naukowego na Uniwersytecie w Antwerpii w Belgii wykorzystyłam z powodzeniem do realizacji zadań w Polsce. Zanieczyszczenia powietrza wpływają nie tylko na zdrowie ludzi, ale także na stan obiektów zabytkowych. Zostały przeprowadzone badania wpływu nowoczesnego systemu grzewczego na transport i depozycję zanieczyszczeń pyłowych powietrza w zabytkowych kościołach.

Prace takie pomagają w określaniu zaleceń dla konserwatorów dzieł sztuki w kwestii wyboru właściwego systemu grzewczego w zabytkowych wnętrzach. Prace te związane były z realizacją projektu współpracy dwustronnej Polska-Belgia. Strona Polska reprezentowana była przez Akademię Górniczo-Hutniczą i Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni w Krakowie, a strona Belgijska przez Uniwersytet w Antwerpii. Badania takie były przeprowadzane wcześniej w Europie Zachodniej i w Stanach Zjednoczonych, natomiast w Polsce stanowiły nowość. Był to początek tego rodzaju badań w Polsce.

Kolejnym celem było sporządzenie charakterystyk zanieczyszczeń pyłowych w muzeum. Określenie wpływu liczby turystów odwiedzających muzeum na wielkość i rodzaj zanieczyszczeń. Przeprowadzono analizy składu pierwiastkowego metodą fluorescencji rentgenowskiej, uzyskane wyniki stanowiły cenny materiał dla konserwatorów dzieł sztuki. Sporządzono raport z sugestiami zmian, które zostały zrealizowane, a badania po kilku latach powtórzone. Były to jedne z pierwszych na świecie badań wpływu udziału turystów na zanieczyszczenia pyłowe powietrza, natomiast w Polsce pierwsze. Przeprowadzane były przy udziale konserwatora dzieł sztuki z Akademii Sztuk Pięknych celem umożliwienia prawidłowej interpretacji uzyskanych danych pomiarowych. Zadaniem postawionym przed badaczami była ochrona obiektów zabytkowych bez ograniczenia dostępności do dóbr kultury. Poza tym pomiary przeprowadzone w Krakowie pozwoliły zastosować zaawansowane metody statystyczne do uzyskanych wyników analiz w celu identyfikacji i oszacowania udziału źródeł zanieczyszczeń pyłowych powietrza. Badania te dotyczyły realizacji projektu finansowanego przez Międzynarodową Agencję Energii Atomowej w Wiedniu. Obejmowały zastosowania metod nuklearnych do badań składu zanieczyszczeń oraz wykorzystania tych wyników badań do interpretacji stosując zaawansowane metody statystyczne. Są to pierwsze w Polsce zastosowania, jedne z pierwszych w Europie i na świecie. Organizowane przez Agencję szkolenia i kursy podczas realizacji projektu mają ogromne znaczenie w zakresie możliwości interpretacyjnych uzyskanych wyników. W projekcie na starcie uczestniczyło 10 państw europejskich, a podczas realizacji badań dołączyły kolejne państwa osiągając liczbę 17 uczestników. Wszyscy wnoszą istotny wkład w realizację projektu dzięki czemu osiągamy wyniki na światowym poziomie. Chciałam również podkreślić, że pełniłam i nadal pełnię rolę koordynatora projektów. Zaprezentowane powyżej cele były przedstawione w pracach [1÷13].

Stan badań

Zanieczyszczeniem powietrza atmosferycznego jest wprowadzanie do powietrza substancji stałych, ciekłych lub gazowych w ilościach, które mogą wpłynąć na zdrowie człowieka, klimat, przyrodę żywą, glebę, wodę lub powodować inne szkody w środowisku. Zanieczyszczenia mogą być wprowadzane do atmosfery bezpośrednio (zanieczyszczenia pierwotne) albo mogą być wytwarzane w atmosferze (zanieczyszczenia wtórne). Zanieczyszczenia powietrza mogą powstawać w sposób naturalny w przyrodzie oraz sztuczny na skutek działalności człowieka. Naturalnymi źródłami zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego są: wybuchy wulkanów wyrzucające duże ilości dymów i popiołów, wyładowania atmosferyczne, pyły kosmiczne, procesy erozji gleby, wietrzenia górnych warstw litosfery, burze piaskowe i pyłowe, zarodniki roślinne, bakterie, szczątki organizmów roślinnych i zwierzęcych oraz wyziewy z gorących źródeł i szczelin w ziemi. Antropogenicznymi źródłami zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego są działania ludzkie przede wszystkim przemysł paliwowo-energetyczny, przemysł metalurgiczny, chemiczny, mineralny oraz gospodarka komunalna i transportowa [Dojlido J.R. 1997, Skinder N.W. 1998, Wojciechowski I. 1987]. Zanieczyszczenia atmosferyczne związane z obecnością pyłu w atmosferze nazywamy zanieczyszczeniem pyłowym powietrza. Są one zróżnicowane pod względem wielkości, kształtu cząstek, pochodzenia oraz składu chemicznego. Podział uwzględniający średnicę cząstek, z których się składa obejmuje TSP (Total Suspended Particulates) jest to pył całkowity bez podziału na frakcje ziarnowe, PM₁₀ (Particulate Matter) pyły inhalabilne o średnicy aerodynamicznej mniejszej lub równej 10 μm, mogą docierać do głównych dróg oddechowych i płuc, PM_{2,5} - pyły respiralne, o średnicy aerodynamicznej mniejszej lub równej 2,5 μm, mogą wnikać do płuc oraz przedostawać się do krwiobiegu, PM_{0,1} - pyły o średnicy aerodynamicznej mniejszej lub równej 0,1 μm. Starania o ustalenie regulacji prawnych, aby kontrolować zanieczyszczenie powietrza obejmowały wiele lat. Zanim pojawiły się regulacje prawne, prowadzono badania rozpoznawcze. Rozpoznania powoli się rozwijały, podczas gdy wzrastał problem zanieczyszczenia powietrza i emisji spalin. Emisja zanieczyszczeń z przemysłu i transportu samochodowego była znacząca w połowie XX wieku, wówczas rządy Ameryki Północnej i Europy podjęły starania inicjujące sporządzenie przepisów prawnych i regulacji, żeby poprawić jakość powietrza. W połowie XX wieku w Londynie oraz w mieście Donora w USA z powodu smogu trwającego około tygodnia wielu ludzi zmarło lub zachorowało. Po wystąpieniu tych epizodów więcej uwagi poświęcono problemowi zanieczyszczenia powietrza oraz sporządzeniu przepisów dotyczących

zanieczyszczenia powietrza. [Artiola J.F., Pepper I.L., Brusseau M.L. 2004] Poziom zanieczyszczeń pyłami powietrza był już określany przez wiele lat. Początkowo pobierano zanieczyszczenia pyłowe powietrza bez rozdziału na frakcje ziarnowe (TSP - Total Suspended Particulate Matter). Im więcej pojawiało się danych dotyczących stężeń tym bliżej było do określenia dopuszczalnych stężeń najpierw dla TSP, potem dla PM10 (zanieczyszczenia powietrza o średnicy ziaren równej lub poniżej 10 μm), a następnie PM2,5 (zanieczyszczenia powietrza o średnicy ziaren równej lub poniżej 2,5 μm). Przesunięcie zainteresowań od TSP do PM1 wiąże się z faktem, że pył o drobniejszych ziarnach łatwiej wnika do dróg oddechowych powodując liczne schorzenia. Wielkość zanieczyszczeń powietrza zależy nie tylko od uwarunkowań lokalnych, lecz związana jest z transportem na dalekie odległości. Dlatego też równolegle monitorowane są parametry meteorologiczne oraz kierunek transportu mas powietrza dla danego obszaru. Prace te realizowane są przez niektóre instytucje naukowo badawcze. Obecnie przez Wojewódzkie Inspektoraty Ochrony Środowiska monitorowane są stężenia PM10, a w niektórych stacjach PM2,5. Nie wprowadzono jeszcze monitoringu PM1. Dopuszczalne stężenia PM10 oraz dopuszczalne wartości stężeń pierwiastków, związków chemicznych w PM10 są określone przez Ministerstwo Środowiska oraz przepisy Unii Europejskiej [Council Directive 96/62/EC, Directive 2004/107/EC, Council Directive 1999/30/EC, Directive 2008/50/EC, Dz. U. Nr 16 Poz. 87 (2010)1246]. Niektóre Inspektoraty Ochrony Środowiska określają stężenia tylko wybranych kilku pierwiastków oraz ważniejszych związków chemicznych. Szersza analiza pierwiastkowa PM10 czy PM2,5 prowadzona jest przez jednostki badawczo-naukowe. Na przestrzeni szeregu lat wiele prac naukowych dotyczących zanieczyszczeń pyłowych powietrza zostało opublikowanych [Monks P.S. i współautorzy 2009, Szigeti T. i współautorzy 2013, Van Meel K. i współautorzy 2010, Lazaridis M. i współautorzy 2008, Remoundaki E. i współautorzy 2013]. Realizowane są także projekty o zasięgu międzynarodowym, a rezultaty ich badań są również publikowane [Lazaridis M. i współautorzy 2002, Putuad J.P. i współautorzy 2010, Samek L i współautorzy IIC21, IIC22].

Badania zanieczyszczeń pyłowych powietrza w muzeach i innych zabytkowych obiektach (kościółach) rozpoczęto w XXI wieku w Europie i nieco wcześniej w Stanach Zjednoczonych. Przewodzącą grupą w Europie zajmującą się badaniem zanieczyszczeń powietrza we wnętrzach muzealnych jest zespół z Uniwersytetu z Antwerpii, Belgii. Badania często związane były ze zgłoszonym problemem, który miał miejsce w danym obiekcie. Na podstawie przeprowadzanych badań zespół próbował zidentyfikować

przyczyny. Przeprowadzono badania w kilku wybranych muzeach europejskich oraz kościołach i katedrach. W kościele położonym w górach we Włoszech sprawdzano wpływ różnych zastosowanych systemów grzewczych na zanieczyszczenia powietrza wewnątrz obiektów [Camuffo D. i współautorzy 1999, Gysel K. i współautorzy 2002, Camuffo D. i współautorzy 2001, Gysel K. i współautorzy 2004, Spolnik Z. i współautorzy 2004, Spolnik Z. i współautorzy 2005]. Wspólne badania moje i zespołu z Antwerpii przeprowadzone zostały w Polsce w wybranych zabytkowych kościołach i muzeum. Badania są pomocne konserwatorom dzieł sztuki w podejmowaniu decyzji w sprawie ekspozycji i przechowywania obiektów. Prowadzone prace obejmowały określenie transportu i depozycji zanieczyszczeń powietrza w zabytkowych wnętrzach. W kościołach testowano wprowadzony nowoczesny system grzewczy i jaki ma on wpływ na zanieczyszczenia powietrza. W muzeach badania obejmowały wpływ liczby zwiedzających na poziom i rodzaj zanieczyszczeń powietrza.

Prace wykonane przeze mnie zawarte są w załączonych publikacjach i obejmują powyższe zagadnienia.

Mój istotny wkład w badania: Fluorescencja rentgenowska jako narzędzie do określenia parametrów zanieczyszczeń pyłowych powietrza

Badania pozwalające analizować zanieczyszczenia pyłowe powietrza z zastosowaniem metody fluorescencji rentgenowskiej rozpoczęłam podczas pobytu na stażu na Uniwersytecie w Antwerpii, Centrum Analiz Mikro i Śladowych w Belgii w roku 2000. Wówczas testowałam przenośny spektrometr fluorescencji rentgenowskiej Mini Pal i uczestniczyłam w pracach modyfikujących go do zastosowań analiz zanieczyszczeń pyłowych powietrza celem obniżenia poziomu tła pochodzącego od komory pomiarowej. Na podstawie rozważań zaproponowałam pokrycie wnętrza komory warstwą srebra. Rozwiązanie to sprawdziło się w praktyce. Określiłam metodykę pomiarową w tym sprawdzenie przydatności metody fluorescencji rentgenowskiej do analizy zanieczyszczeń pyłowych powietrza. Dobierałam odpowiednie filtry spektrometru. Przeprowadziłam kalibrację spektrometru za pomocą standardów produkcji Micromatter, USA (nasycone na folie Mylar pierwiastki lub proste związki). W tym czasie nie były jeszcze dostępne standardy wielopierwiastkowe zanieczyszczeń pyłowych powietrza na cienkich filtrach Nucleoporowych. Obecnie posługuję się standardami produkowanymi przez NIST (National Institut of Standards and Technology, USA), które wykorzystuję do sprawdzenia procesu kalibracji spektrometru. Wyniki badań zaprezentowałam podczas wykładu dla Philips, w Almelo, Holandii w 2001 roku (w Centrum Philipsa-producenta

spektrometrów) oraz w pracy [1]. Moje badania przyczyniły się do udoskonalenia spektrometru Mini Pal dla celów analizy zanieczyszczeń pyłowych powietrza.

Badanie wpływu warunków meteorologicznych na zanieczyszczenie powietrza [2÷4].

Będąc na stażu brałam czynny udział w organizacji stanowisk pomiarowych próbek zanieczyszczeń pyłowych powietrza w Belgii dla celów analizy pierwiastkowej metodą fluorescencji rentgenowskiej. Zebrane próbki analizowałam na zmodyfikowanym spektrometrze fluorescencji rentgenowskiej Mini Pal produkcji PANanalytical (razem około 240 próbek). Były to jedne z pierwszych kampanii pobierania zanieczyszczeń pyłowych powietrza w Europie dla celów analizy metodą fluorescencji rentgenowskiej. Do tych celów został zastosowany próbnik do poboru grawitacyjnego produkcji „Gent”. Zastosowanie metody wielo-pierwiastkowej analizy było bardzo cennym doświadczeniem. Możliwe było określenie stężeń pierwiastków począwszy od krzemu, glinu do ołowiu. Wyniki badań zaprezentowałam w pracach [2, 3]. W wyżej wymienionych pracach przedstawiłam charakterystykę zanieczyszczeń pyłowych powietrza na bazie wyników składu pierwiastkowego wykonanych metodą fluorescencji rentgenowskiej oraz parametrów meteorologicznych. W pracach [2, 3] opisałam badania obejmujące określenie wpływu warunków meteorologicznych na skład pierwiastkowy i jonowy zanieczyszczeń pyłowych powietrza. Próbkę zanieczyszczeń pyłowych powietrza pobierałam wraz z grupą Profesora Van Grieken w Belgii za pomocą odpowiednio dostosowanego próbnika. Centrum Analiz Mikro i Śladowych, Uniwersytetu w Antwerpii, gdzie przebywałam na stypendium naukowym było i jest wiodącym ośrodkiem na świecie zajmującym się badaniami zanieczyszczeń powietrza. Dla celów analizy pierwiastkowej pobierano TSP (Total Suspended Particulate Matter), czyli pyły nie rozdzielone na frakcje ziarnowe. Zbierano je na filtry Nucleporowe o średnicy porów 0,4 µm. Czas pobierania jednej próbki wynosił około 24 godziny. Próbkę zanieczyszczeń pyłowych powietrza pochodziły z różnych terenów: miejskich uprzemysłowionych, mieszkalnych i wiejskich. Równocześnie rejestrowano parametry meteorologiczne, tj.: temperaturę, prędkość i kierunek wiatru i wielkość opadów. Do analizy składu pierwiastkowego zastosowano metodę fluorescencji rentgenowskiej. Jest to metoda wygodna, szybka, dostarczająca wyniki analizy równocześnie dla szeregu pierwiastków podczas jednokrotnego pomiaru próbki. Oznaczyłam stężenie pierwiastków począwszy od siarki na ołowiu kończąc.

Stężenia jonów: Cl⁻, Na⁺, Ca²⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ uzyskano metodą chromatografii jonowej. Dla celów analizy jonowej pobierano próbki pyłów powietrza rozdzielone na frakcje wg rozmiarów ziaren: poniżej 1 μm, 1÷2,5 μm i 2,5÷10 μm.

Stężenie aerozoli jest regulowane równowagą pomiędzy dwoma przeciwstawnymi czynnikami: generowaniem cząstek i usuwaniem ich z atmosfery. Nowe cząstki mogą być generowane w reakcjach fotochemicznych, erozji gleby, parowania wody morskiej i innych mechanizmach naturalnych oraz wielu procesach antropogenicznych. Usunięcie cząstek może być związane nie tylko z gęstnieniem i depozycją grawitacyjną, ale również z procesami meteorologicznymi tj. wychwytywaniem przez krople deszczu i mgły (częściowym rozpuszczaniem) i mechanicznym usuwaniem przez śnieg i deszcz. Wydajność usuwania niektórych substancji w cząstkach zależy od intensywności opadów i średniej prędkości wiatru. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że w małych miejscowościach i na przedmieściach (w których przeprowadzono badania) stężenia pierwiastków są skorelowane z opadami atmosferycznymi jakie występowały podczas pobierania próbek. W przypadku dodatniej korelacji pierwiastków i jonów z opadami atmosferycznymi, zarówno jony jak i pierwiastki występują w higroskopijnej frakcji aerozolu (Na⁺, Cl⁻), natomiast w przypadku ujemnego współczynnika korelacji jony i pierwiastki są obecne we frakcjach słabo higroskopijnych lub nierozpuszczalnych. Charakterystyki higroskopijne wpływają silnie na procesy ich usuwania z atmosfery oraz zmiany stężeń pierwiastków i jonów podczas opadów. Obecność Na i Cl w próbkach i zależność ich stężenia od opadów może być związana ze znacznym stężeniem soli morskich w atmosferze Antwerpii zlokalizowanej na wybrzeżu Morza Północnego. W tym samym czasie na obszarach uprzemysłowionych i o gęstym zaludnieniu ten efekt jest niezauważalny ze względu na dużą szybkość wytwarzania cząstek. Tylko intensywny deszcz może usunąć zanieczyszczenia z powietrza.

Prace badawcze dotyczące zanieczyszczeń pyłowych powietrza przeprowadzałam także w Krakowie podczas sezonowych kampanii pobierania próbek w latach 2007÷2008. Wyniki zaprezentowałam w pracy: L. Samek, "Chemical characterization of selected metals by X-ray fluorescence method in particulate matter collected in the area of Krakow, Poland", *Microchemical Journal* [4]. Były to innowacyjne badania, pierwsze w Polsce pobieranie próbek pyłów powietrza rozdzielone na frakcje ziarnowe, o rozmiarach ziaren poniżej 2,5 μm, pomiędzy 2,5÷10 μm i trzecia frakcja powyżej 10 μm. W badaniach zanieczyszczeń pyłowych powietrza ma to istotne znaczenie. Drobne pyły najczęściej atakują układ oddechowy człowieka i mogą wywołać wiele

chorób (np. astmę, nowotwory układu oddechowego) oraz mogą wpływać na stan obiektów zabytkowych. Skład pierwiastkowy zanieczyszczeń pyłowych powietrza w każdej frakcji ziarnowej określono metodą fluorescencji rentgenowskiej. Równocześnie zostały określone stężenia następujących pierwiastków występujących w pyłach powietrza: K, Ca, Ti, Ni, Cr, Mn, Fe, Cu, Br, Pb i As. Przepisy europejskie i dostosowane do nich przepisy krajowe podają dopuszczalne wartości stężeń pierwiastków w pyłach o rozmiarach ziaren do 10 μm ze względu na zdrowie ludzi. Metoda fluorescencji rentgenowskiej pozwala równocześnie określić stężenia wielu pierwiastków. Wojewódzkie Inspektoraty Ochrony Środowiska pobierają próbki zanieczyszczeń pyłowych powietrza PM₁₀ i PM_{2,5} w stacjach rozmieszczonych na terenie całego kraju. Natomiast analiza składu pierwiastkowego jest przeprowadzana tylko dla kilku wybranych pierwiastków. Szersze analizy nie są prowadzone. Określenie zależności korelacyjnych pomiędzy stężeniami pierwiastków w zanieczyszczeniach pyłowych a parametrami meteorologicznymi pozwala na szerszą interpretację uzyskanych wyników związaną z możliwościami ich transportu. Zastosowana metoda analityczna pozwala określić stężenia pierwiastków w poszczególnych frakcjach ziarnowych. Podczas zimy 2007 pojawiły się wysokie stężenia pierwiastków w pyłach powietrza, niska prędkość wiatru powodowała, że pył utrzymywał się w powietrzu przez dłuższy czas. W maju 2007 prędkość wiatru była duża, miasto było wyraźnie przewietrzane i zaobserwowano niskie stężenia pierwiastków. Wystąpiła silna korelacja pomiędzy stężeniami Ca, Mn, Fe, co świadczyłoby o tym, że mogły pochodzić z tego samego źródła. Pojawiły się również korelacje pomiędzy stężeniami Pb i Br, co także by świadczyło o wspólnym źródle. Wymienione wyżej trzy prace dotyczą pobierania próbek pyłów powietrza na zewnątrz z uwzględnieniem warunków meteorologicznych oraz analizy składu pierwiastkowego i jonowego pyłów. Interpretacja uzyskanych wyników wiąże stężenia pierwiastków i jonów z parametrami meteorologicznymi.

Na podstawie przedstawionych w tym rozdziale rozważań oraz szczegółowych wyników badań opisanych w artykułach 2÷4 można sformułować następujące wnioski:

- Na obszarach mniej zanieczyszczonych jak Bree, Berendrecht, Kapellen, Wilrijk stężenia pierwiastków i jonów skorelowane są dodatnio lub ujemnie z opadami. W przypadku dodatniej korelacji pierwiastki i jony są obecne głównie we frakcji higroskopijnej dobrze rozpuszczalnej w wodzie. W przypadku korelacji ujemnej są one zawarte w mniej higroskopijnej nierozpuszczalnej frakcji aerozoli.
- Obecność Na^+ i Cl^- w próbkach pobranych w Belgii i zależność ich stężenia od opadów jest związana ze znacznym stężeniem soli morskich w atmosferze

Belgii zlokalizowanej na wybrzeżu Morza Północnego i wiatrów z kierunku zachodniego.

- Na obszarach zurbanizowanych i uprzemysłowionych gdzie mamy do czynienia z dużą szybkością wytwarzania aerozoli, tylko obfity deszcz może usunąć zanieczyszczenie.
- Najwyższe stężenia zanieczyszczeń pyłowych powietrza w Krakowie zaobserwowano zimą podczas stosowania ogrzewania indywidualnego w domach. Zaobserwowano także niską prędkość wiatru, co powodowało, że pył utrzymywał się w powietrzu.
- Najniższe stężenia zanieczyszczeń pyłowych zaobserwowano latem. Prędkość wiatru była wtedy wysoka.
- Najwyższe stężenia potasu wystąpiły zimą, jego źródłem może być ogrzewanie indywidualne w domach.
- Ca, Fe, Mn wystąpiły głównie we frakcji o dużych ziarnach i dotarły z kierunku południowo wschodniego.

Wpływ systemu ogrzewania kościołów na transport i depozycję zanieczyszczeń pyłowych powietrza. Sezonowe zmiany zanieczyszczeń powietrza wewnątrz kościołów [5÷9]

Kolejne publikowane prace dotyczą pobierania i analiz składu pierwiastkowego pyłów powietrza wewnątrz i na zewnątrz obiektów zabytkowych. W powiązaniu z zamierzonym celem badań wybrano, jako miejsca poboru prób zabytkowe kościoły [5, 6, 7, 8, 9].

Przeprowadzono badania wpływu różnych systemów grzewczych na transport i depozycję pyłów powietrza w zabytkowych kościołach. Do badań wybrano dwa zabytkowe kościoły stosujące jednakowe systemy grzewcze, jeden drewniany w Szalowej, drugi murowany w Krakowie. Wnętrza kościołów ogrzewane są za pomocą lamp podczerwieni umieszczonych na wysokości około 3 m w Szalowej i 5 m w Krakowie. Próbkę pyłów powietrza pobierano w dwóch wybranych miejscach podczas włączonego i wyłączzonego ogrzewania. Próbkę analizowano metodą fluorescencji rentgenowskiej na zawartość pierwiastków. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że ogrzewanie za pomocą lamp podczerwieni w kościele w Szalowej nie ma wpływu na stężenia analizowanych pierwiastków. Wprowadzony nowoczesny system ogrzewania nie powoduje tworzenia się dodatkowego unoszenia pyłów powietrza wewnątrz kościoła. Na mikrosondzie elektronowej EPMA określono skład cząstek

obecnych w pojedynczych ziarnach zanieczyszczeń pyłowych. Na bazie tych danych zastosowano metodę statystyczną do identyfikacji związków występujących w pyłach. Analiza cząstek na mikrosondzie elektronowej pokazała występowanie głównie cząstek organicznych oraz $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ lub (i) NH_4HSO_4 . Znaczne ilości cząstek tych obecnych jest także na zewnątrz kościoła. Ze względu na fakt, że kościół jest drewniany następuje intensywna wymiana powietrza z zewnątrz do wnętrza. Do wnętrza dostają się przede wszystkim cząstki drobne. Obecny w nich siarczan amonu może powodować niszczenie barwników naniesionych na drewno. We frakcji o większych ziarnach zidentyfikowano trzy grupy cząstek: organiczne, pył glebowy, cząstki Ca z materią organiczną. Cząstki te występują również na zewnątrz kościoła. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że tylko drobne cząstki $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mogą być unoszone przez włączone ogrzewanie.

W kolejnej pracy [5] zamieszczono wyniki badań dotyczących specjacji chemicznej próbek pyłów pobranych w Szalowej i Krakowie (wewnątrz i na zewnątrz kościołów). Forma chemiczna, w jakiej występują pierwiastki w pyłach odgrywa znaczącą rolę podczas badań wpływu zanieczyszczeń na stan obiektów zabytkowych. Metoda specjacji pozwoliła na podział pierwiastków wg ich rozpuszczalności na poszczególne grupy. Do analizy pierwiastkowej poszczególnych frakcji zastosowano metodę TXRF-całkowitego odbicia promieniowania rentgenowskiego. Zastosowano obróbkę chemiczną pyłów powietrza metodą Tessiera, która jest często stosowana dla innych materiałów środowiskowych. Jest to pierwsze zastosowanie metody do specjacji pyłów powietrza. Poprzez obróbkę chemiczną pyłów powietrza podzielono je na następujące frakcje: (1) pierwiastki wymienne (mobilne, rozpuszczalne w wodzie), (2) związane z węglanami, (3) związane z tlenkami Fe i Mn, (4) związane z materią organiczną, (5) związane z krzemianami. Po chemicznym rozdzieleniu ciekłe próbki były analizowane metodą TXRF. Do tej pory nie prowadzono chemicznej specjacji pyłów powietrza w kontekście uszkodzeń czy brudzenia obiektów zabytkowych. W próbkach pobranych w kościele w Szalowej pierwsza frakcja stanowiła 30÷40%, taka część pierwiastków pojawiła się w wymiennej frakcji w postaci rozpuszczalnych soli (azotany, chlorki, siarczany) z dużym współczynnikiem migracji. Druga frakcja stanowiła 14÷23%, trzecia i czwarta 25% i 18% odpowiednio. W przypadku piątej frakcji była większa różnorodność. Jest to frakcja związana z pierwiastkami pochodzącymi z gleby, najwyższe stężenia obserwowano dla K i Fe. Udział tej frakcji był najmniejszy. Wyniki EDXRF (fluorescencja rentgenowska z dyspersją energii) podają duże stężenie Si, świadczyłoby to o dużej zawartości kwarcu w stosunku do glinokrzemianów zawierających K i Fe. W przypadku

kościół usytuowanego w mieście udział poszczególnych pierwiastków w pięciu frakcjach był różny. Frakcja pierwiastków wymywanych była dominująca. 87% K pojawiło się w tej frakcji, 10% we frakcji tlenków Fe i Mn i około 3% w piątej frakcji. Stężenie K było większe w Krakowie niż w Szalowej, co wiąże się z procesami spalania podczas ogrzewania indywidualnego domów w środowisku miejskim. Z badań Webera w środowisku miejskim potas może być pod postacią KCl. Z badań EDXRF wynika, że siarka ma duże stężenie i może występować, jako K_2SO_4 oraz może być związana z materią organiczną. Sugestia, że K może występować, jako KCl wynika z faktu, że węgiel stosowany do ogrzewania zawiera chlor. Związki KCl i K_2SO_4 charakteryzują się dużą rozpuszczalnością w wodzie. Żelazo i cynk również występowały w dużej ilości we frakcji pierwszej. Prawdopodobnie mogły występować w postaci siarczanów i azotanów. W drugiej frakcji procesu specjacji udział Fe, Zn i Pb był znaczny. Była to frakcja wskazująca na występowanie tych pierwiastków w postaci węglanów. Stężenie Fe było dość duże. Żelazo jest odpowiedzialne za blaknięcie i brudzenie obiektów zabytkowych. Może również katalizować reakcje siarki do H_2SO_4 , co powoduje blaknięcie kolorów malowideł. W trzeciej i czwartej frakcji procesu trawienia pojawiały się znaczne ilości wapnia. Są to frakcje związane z tlenkami Mn i Fe oraz frakcją organiczną. Dla kościoła usytuowanego w Krakowie udział Ca w trzeciej frakcji wynosił 50% a w czwartej 27%. W ostatniej frakcji był niezauważalny. Natomiast w kościele usytuowanym w Szalowej w pierwszej frakcji było 40% Ca i po 14÷25% w drugiej, trzeciej i czwartej. Żelazo było również obecne w czwartej frakcji. W kościele w Szalowej udział pierwiastków we frakcji organicznej był podobny. Chociaż stężenie samego wapnia było większe. Udział cynku w pierwszej frakcji wynosił około 50% w drugiej 26% i w pozostałych był równy. Są to wyniki dla Krakowa, gdzie stężenie Zn jest dość duże. W Szalowej cynk był rozłożony we wszystkich frakcjach równomiernie. Pierwiastek ten może występować w pyłach powietrza w postaci azotanów, siarczanów, które wykazują znaczną rozpuszczalność w wodzie. Nie rozważano zachowania się Pb, gdyż jego stężenie jest na granicy wykrywalności. Chemiczna specjacja daje informacje na temat form chemicznych pierwiastków występujących w pyłach powietrza. Szczególnie ważne są informacje związane z mobilnością pierwiastków. Związki, które wykazują znaczną rozpuszczalność w wodzie, w przypadku znacznej wilgotności mogą reagować z powierzchnią obiektów sztuki powodując blaknięcie kolorów. W aerozolach miejskich K, Fe, Zn były w znacznej ilości obecne we frakcji rozpuszczalnej w wodzie. W Szalowej rozmieszczone były we wszystkich frakcjach równomiernie. Przeprowadzenie tego typu badań pomaga wskazać niekorzystne czynniki wpływające na przechowywanie dzieł sztuki oraz są pomocne

w modyfikacji metod konserwacji obiektów zabytkowych. W pracach [5÷9] zaprezentowano wyniki badań zanieczyszczeń powietrza w zabytkowym drewnianym kościele oraz kościele murowanym w Krakowie. Kościoły te mają zastosowany ten sam system do ich ogrzewania. Badania obejmowały zorganizowanie kilku kampanii pobierania próbek (zimowej, letniej) celem uchwycenia zmian sezonowych w zanieczyszczeniach pyłowych powietrza oraz wpływu zastosowanego systemu grzewczego na transport i depozycję zanieczyszczeń pyłowych. Kościoły drewniane należą do zabytków architektury drewnianej. Najstarsze kościoły drewniane występują w krajach skandynawskich. W Polsce jest ich około 2000. Posiadają one zabytkowe wnętrza oraz obiekty liturgiczne. Przeprowadzone prace badawcze dostarczają cennych informacji niezbędnych do ochrony przed zniszczeniem lub uszkodzeniem obiektów zabytkowych. Zanieczyszczenia powietrza mogą powodować chemiczne uszkodzenia i brudzenie malowideł, fresków, powierzchni dzieł sztuki poprzez depozycje lub ich absorpcję. Wiedza dotycząca stanu powietrza stanowi wartościowy materiał dla konserwatorów dzieł sztuki. Wyniki tych prac przyczyniają się do poprawy przebiegu prac konserwatorskich oraz eksploatacyjnych obiektów zabytkowych. Niewiele prac dotyczących poruszanych tu zagadnień pojawiło się na świecie. W Polsce stanowią one badania nowatorskie. Kościoły są obiektami szczególnymi, nie są klimatyzowane, w drewnianych kościołach ma miejsce intensywna wymiana powietrza pomiędzy wnętrzem i zewnętrznym otoczeniem. Ponadto powietrze przychodzące z zewnątrz nie jest filtrowane co wiąże się ze znacznym wpływem składu zanieczyszczeń powietrza zewnętrznego na to we wnętrzu. Przeprowadzono badania sezonowych zmian składu zanieczyszczeń powietrza by uwzględnić wpływ składu zanieczyszczeń pyłowych tych na zewnątrz kościoła na skład zanieczyszczeń w jego wnętrzu. W znacznej części powietrze wewnątrz pochodzi z zewnątrz. W pyłach powietrza wyodrębniono kilka grup cząstek, mianowicie: organiczne, pył glebowy, azotany, siarczany. W przypadku związków organicznych i pyłu glebowego stężenia wewnątrz przekraczały te na zewnątrz. Wskazywałoby to na akumulację powyższych zanieczyszczeń wewnątrz kościoła.

Na podstawie przedstawionych w tym rozdziale rozważań oraz szczegółowych wyników badań opisanych w artykułach 5÷9 można sformułować następujące wnioski:

- W pyłach powietrza wyodrębniono związki organiczne, pył glebowy, azotany i siarczany.

- Na bazie przeprowadzonych badań stwierdzono, że wprowadzone nowoczesne systemy ogrzewania wnętrz zabytkowych kościołów nie wpływają ujemnie na transport i depozycję zanieczyszczeń pyłowych powietrza.
- Zastosowano obróbkę chemiczną metodą Tessiera próbek pyłów powietrza celem przedstawienia form chemicznych występujących w zanieczyszczeniach pyłowych powietrza.
- W aerozolach miejskich K, Fe, Zn obecne były głównie we frakcji rozpuszczalnej w wodzie. Na terenie wiejskim pierwiastki te rozłożyły się we wszystkich frakcjach równomiernie.
- Wyniki przeprowadzonych badań stanowią cenny materiał i sugestie dla osób odpowiedzialnych za wprowadzanie odpowiedniego systemu grzewczego dla danego obiektu zabytkowego.

Wpływ liczby odwiedzających muzea na stan zanieczyszczeń powietrza wewnątrz na przykładzie badań przeprowadzonych w muzeum Zamku Królewskiego na Wawelu w Krakowie. Sezonowe zmiany zanieczyszczeń powietrza w muzeum Zamku Królewskiego na Wawelu w Krakowie [10÷12]

Realizacja projektu została przedłużona i przeprowadzono także badania w muzeum Zamku Królewskiego na Wawelu [10÷12]. Celem tych badań było określenie wpływu obecności turystów na stan zanieczyszczeń pyłowych powietrza. Do analizy pierwiastkowej próbek zastosowano metodę fluorescencji rentgenowskiej, a do analizy składu cząstek elektronową mikrosondę (EPMA). Wyniki przeprowadzonych badań dostarczyły cennych informacji o stanie zanieczyszczeń powietrza wewnątrz i na zewnątrz muzeum. Sporządzono raport z sugestiami pewnych zmian dla konserwatorów Muzeum Zamku Królewskiego na Wawelu. W ciągu kilku lat muzeum wprowadziło zmiany, co przyczyniło się do poprawy stanu powietrza w muzeum. Fakty te zostały potwierdzone powtórными badaniami przeprowadzonymi w roku 2010. W pracach [10÷12] opisano badania zanieczyszczeń powietrza przeprowadzone w Muzeum Zamku Królewskiego na Wawelu. Celem badań było określenie wpływu ruchu turystycznego na zaburzenie mikroklimatu, stężenia zanieczyszczeń pyłowych powietrza i ich skład w muzeum oraz na zewnątrz. Badania oparto na składzie pierwiastkowym pyłów powietrza (TSP - Total Suspended Particulate) oraz składzie chemicznym cząstek występujących w zanieczyszczeniach pyłowych. Wawel jest odwiedzany przez prawie milion turystów rocznie. Zamek królewski na Wawelu zajmuje bardzo ważne miejsce w historii i kulturze naszego kraju. Obecnie na Wawelu jest muzeum, Wawel także

stanowi obszar wystaw dla obiektów z całego świata. Komnaty są mocno udekorowane, a na ścianach obok innych dzieł sztuki są cenne arraszy flamandzkie. Turyści odwiedzają muzeum przez cały rok, a ich liczba ciągle rośnie. Grupa badaczy zadała sobie pytanie: jak tak duża liczba zwiedzających muzeum turystów wpływa na jakość powietrza wewnątrz muzeum? Przeprowadzone badania były próbą odpowiedzi na to pytanie i obejmowały określenie zmian mikroklimatycznych w komnatach zamku, transport i depozycję zanieczyszczeń pyłowych powietrza mogących powodować brudzenie i niszczenie obiektów zabytkowych. Zwrócono szczególnie uwagę na zmiany jakości powietrza w komnatach, gdzie ruch turystyczny był duży i tych gdzie był znikomy. Uwzględniono także duży i mniejszy ruch turystyczny (sezonowe zmiany – pomiary przeprowadzone latem i zimą). Na bazie przeprowadzonych badań sformułowano rekomendacje dla polepszenia warunków środowiskowych w komnatach. Sugestie mogą być wykorzystane w innych muzeach na świecie. Próbki do badań pobierano na parterze (komnata usytuowana w pobliżu wejścia do muzeum), na pierwszym piętrze (ograniczony dostęp dla turystów), na drugim piętrze oraz na zewnątrz. Pobierano próbki zanieczyszczeń pyłowych powietrza TSP (bez rozdziału na frakcje ziarnowe), próbki do analizy gazów SO₂, NO_x, ozonu oraz próbki zanieczyszczeń pyłowych powietrza rozdzielone na frakcje ziarnowe do analizy składu cząstek w pyłach powietrza. Równolegle były prowadzone pomiary temperatury i wilgotności. Do badań stężeń pierwiastków w zanieczyszczeniach pyłowych powietrza zastosowano spektrometr fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (EDXRF). Określono stężenia pierwiastków od krzemu do ołowiu. Analizę pierwiastkową pojedynczych cząsteczek wykonałam przy współpracy grupy z Uniwersytetu w Antwerpii na mikrosondzie elektronowej (EPMA). Do obróbki uzyskanych danych zastosowano metodę statystyczną aby określić rodzaj prawdopodobnych związków występujących w zanieczyszczeniach pyłowych powietrza. Wyniki stężeń zanieczyszczeń pyłowych powietrza wykazywały znaczny ich wzrost podczas obecności turystów zarówno latem jak i zimą. Współczynniki T/NT (turyści, bez turystów) były znacznie powyżej jedności. Z analizy składu pierwiastkowego wynika, że wyższe stężenia pierwiastków obserwowane są zimą. Iloraz T/NT dla większości pierwiastków w komnacie na parterze zmieniał się od 1,2 dla Ca do 7,9 dla Mn. Iloraz ten był podobny do wyników z pomiarów grawimetrycznych. Na drugim piętrze wartości współczynnika T/NT zmieniały się od 4 do 20, dla większości pierwiastków. Wartości T/NT były większe dla komnaty na drugim piętrze, ale stężenia pierwiastków były niższe niż na parterze. Wartości T/NT dla Fe, Cl, Mn, Cr są szczególnie wysokie. Może to wynikać z faktu, że Cl wykorzystuje się zimą do usuwania

Iodu, a Fe, Cr, Mn mogą być składnikami popiołu, który też często znajduje się na chodnikach zimą. Badania pokazują, że turyści wywierają znaczny wpływ na skład i wielkość zanieczyszczeń pyłowych powietrza. Stwierdzono również, że odległość od wejścia wpływa na wysokość stężeń pierwiastków gdyż częściowo pyły mogą być przenoszone na butach turystów. Oprócz wpływu turystów duże znaczenie ma wymiana powietrza przez okna (zaobserwowano podobne stężenia lekkich pierwiastków wewnątrz i na zewnątrz). Sadza i cząstki organiczne występowały głównie w formie drobnych ziaren, które są trudno usuwalne podczas codziennych porządków. Latem również podczas obecności turystów w komnatach obserwowano większe stężenia pierwiastków, ale T/NT był niższy niż zimą. Dla Cl i Fe wartości T/NT były znacznie niższe niż zimą co potwierdza, że ilości Cl i Fe są znaczne zimą (T/NT=2,5). Dla lekkich pierwiastków (np. sadzy) wartość T/NT jest większa latem niż zimą. Wiąże się to z wydzielaniem sadzy podczas spalania zimą i obecnością w atmosferze zewnętrznej.

Charakterystyka pojedynczych cząstek pokazała, że zidentyfikowano 9 rodzajów związków: siarczan amonu z materią organiczną, materia organiczna, tlenek żelaza z lub bez materii organicznej, węglan wapnia, organiczna materia z chlorkiem sodu, węglanem wapnia i tlenkami żelaza, glinokrzemiany z materią organiczną, chlorek sodu, tlenek miedzi z materią organiczną. Podczas sezonu zimowego frakcję drobną stanowiły głównie materia organiczna i węgiel (sadza). Nie zaobserwowano wzrostu zawartości tych cząstek podczas obecności turystów. Podczas okresu letniego wyróżniono więcej grup cząstek we frakcji drobnej. Duże ilości $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i materii organicznej występowały w tej frakcji (około 90%). Podczas ruchu turystów obserwowany był wzrost ilości materii organicznej. We frakcji o pośrednich ziarnach zimą obserwowano większe ilości pyłu glebowego, szczególnie w pomieszczeniu na parterze. Współczynnik T/NT osiągnął wartość 43 i był najwyższy. Dla komnaty na drugim piętrze wartości T/NT były znacznie niższe. Latem nie zauważono większych zmian udziałów różnych rodzajów cząstek. Tylko nieznaczny wzrost glinokrzemianów, węglanu wapnia i cząstek organicznych zaobserwowano na drugim piętrze. Dla frakcji o dużych ziarnach wpływ turystów był bardziej widoczny, szczególnie na drugim piętrze. Zimą występowały głównie NaCl, pył glebowy, tlenek żelaza, węglan wapnia, aglomeraty z NaCl, CaCO_3 , Fe-O i materią organiczną. Na parterze ruch turystyczny powodował wzrost poziomu NaCl, Fe-O oraz materii organicznej. Latem zaobserwowano podobny udział cząstek. Nieco więcej materii organicznej, tlenku żelaza z materią organiczną. Wartość T/NT nie przekraczała 1,5.

W obu sezonach zaobserwowano podobne zjawisko mianowicie: znaczny wzrost ilości $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ na parterze w porównaniu z drugim piętrzem. Komnata na parterze

zlokalizowana jest blisko wejścia i częste otwieranie drzwi powodowało wymianę powietrza.

Na podstawie przedstawionych w tym rozdziale rozważań oraz szczegółowych wyników badań opisanych w artykułach 10÷12 można sformułować następujące wnioski:

- Wzrost stężenia (TSP) zanieczyszczeń pyłowych powietrza podczas zimy wynosił około 80% na parterze i około 50% na drugim piętrze w czasie obecności turystów.
- Wzrost stężenia (TSP) zanieczyszczeń pyłowych powietrza latem na parterze dochodził do 200% i na drugim piętrze 250% podczas obecności turystów. Może to wynikać z faktu, że więcej turystów odwiedziło muzeum latem.
- Całkowite stężenie (TSP) zanieczyszczeń pyłowych powietrza było niższe latem niż zimą.
- Obecność turystów jest odpowiedzialna za zmiany składu zanieczyszczeń pyłowych powietrza.
- Zimą przez turystów przenoszone są drobne cząstki organiczne i sadza w obecności atmosfery o dość wysokiej wilgotności.
- Cząsteczki pyłu glebowego stają się bardziej niebezpieczne gdy tworzą aglomeraty. Trudniej je usunąć z obiektu. W atmosferze o wysokiej wilgotności cząsteczki soli mogą się rozpadać.
- Cząsteczki wnoszone przez turystów latem są mniej szkodliwe niż te zimą.
- Po zmianach wprowadzonych na Wawelu po około trzech latach na prośbę Wawelu powtórzono badania. Nastąpiła wyraźna poprawa warunków, w których przechowywane są obiekty zabytkowe.

Zastosowanie metod statystycznych (PCA-Principal Component Analysis i MLRA-Multilinear Regression Analysis) do identyfikacji źródeł zanieczyszczeń i oszacowania ich udziału w zanieczyszczeniach powietrza [13]

W pracy [13] zaprezentowałam wyniki badań przeprowadzonych w Krakowie zimą 2010. Próbkę zanieczyszczeń powietrza PM10 pobierane były codziennie przez miesiąc w Nowej Hucie i w Krowodrzy równocześnie. Metodą fluorescencji rentgenowskiej oznaczono skład pierwiastkowy próbek, a do wyników zastosowano metody statystyczne celem identyfikacji źródeł zanieczyszczeń i oszacowania ich udziału. Stężenia analizowanych pierwiastków były wysokie szczególnie w Nowej Hucie, ale ich wartości nie przekraczały wartości dopuszczalnych określonych przez Ministerstwo Środowiska. Stężenia Ti, Cu, Br i Pb dla obu lokalizacji miały jednakowe wartości. Stężenia K, Ca i Zn

były dwukrotnie wyższe dla Nowej Huty, stężenia Cr, Mn trzykrotnie, a dla Fe aż czterokrotnie wyższe wartości stężeń zaobserwowano dla Nowej Huty. Na podstawie analizy statystycznej otrzymano dwa czynniki identyfikujące źródła dla obu lokalizacji. Jeden charakteryzowany za pomocą pierwiastków: Pb, Br, Zn, Cu, As identyfikuje źródło związane z procesami spalania (węgla, paliw) i transport samochodowy. Indykatorami drugiego czynnika były pierwiastki: Ca, K, Fe. Czynniki te prawdopodobnie związane są z przemysłem i spalaniem drewna. Metodą MLRA wyznaczono udział poszczególnych źródeł w zanieczyszczeniach powietrza. Dla Nowej Huty średni miesięczny udział czynnika związanego z przemysłem i spalaniem drewna wynosił 28,5%; ze spalaniem węgla i paliw oraz transportem 53,1%; natomiast udział czynnika niezidentyfikowanego wynosił 18,3% (wtórne aerozole). Dla Krowodrzy średni miesięczny udział czynnika związanego z przemysłem i spalaniem drewna wynosił 46,1%; ze spalaniem węgla i paliw oraz transportem 50,1%; natomiast udział czynnika niezidentyfikowanego wynosił tylko 3,5% (wtórne aerozole). W dniach, kiedy temperatura na zewnątrz spadała udział czynnika związanego z procesami spalania wzrastał, osiągając nawet wartość 85%.

Na podstawie przedstawionych w tym rozdziale rozważań oraz szczegółowych wyników badań opisanych w artykule 13 można sformułować następujące wnioski:

- Wartości stężeń pierwiastków są wysokie, ale nie przekraczają tych dopuszczalnych.
- Zastosowane metody statystyczne sugerują, że głównymi źródłami zanieczyszczeń pyłowych powietrza w Krakowie są procesy spalania, transport, przemysł oraz aerozole wtórne (głównie w Nowej Hucie).

Obecnie skończyłam realizację jednego projektu regionalnego Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej w Wiedniu i rozpoczęłam realizację drugiego projektu będącego jego kontynuacją, w którym uczestniczy 17 państw europejskich. Pełniłam i pełnię funkcję koordynatora projektu. Każde państwo realizuje pewne zadania we własnym zakresie, a na wspólnych warsztatach zapoznajemy się z uzyskanymi wynikami badań i je omawiamy [13]. Organizujemy letnie i zimowe kampanie pobierania próbek PM10, analizujemy skład pierwiastkowy próbek dostępnymi metodami nuklearnymi i/lub pochodnymi. Próbkę zanieczyszczeń powietrza PM10 pobierane są na terenach wiejskich i miejskich (dla porównania). Monitorowane są także parametry meteorologiczne. Wyniki analizy składu pierwiastkowego, dane meteorologiczne stanowią bazę dla zastosowań metod statystycznych do identyfikacji źródeł i oszacowania ich udziału. Są to jedne z pierwszych w Polsce zastosowania metod statystycznych do identyfikacji źródeł

zanieczyszczeń. Realizowane są prace magisterskie kierowane przeze mnie. Określam depozycję aerozoli w drogach oddechowych korzystając z programu Dozymetrii opartej na Wielokrotnej drodze Cząstek natomiast za pomocą programu AirQ (Air Quality) wpływ na zdrowie ludzi ekspozycji na dane zanieczyszczenie (opierając się na stężeniach samych zanieczyszczeń pyłowych PM10 i stężeniach wybranych pierwiastków w PM10). Te dwa zagadnienia były tematem prowadzonych przeze mnie dwóch prac inżynierskich. Są to pierwsze w Polsce zastosowania charakterystyk zanieczyszczeń pyłowych powietrza do badań w kierunku ich wpływu na zdrowie ludzi. Otrzymane wyniki badań porównam w zaleceniami Światowej Organizacji Zdrowia. Podczas realizacji projektu nawiązałam współpracę z Wojewódzkim Inspektorem Ochrony Środowiska w Krakowie.

Wnioski

Badania zanieczyszczeń powietrza mają obecnie duże znaczenie. Zanieczyszczenia pyłowe powietrza wywierają duży wpływ na zdrowie ludzi (mogą powodować liczne choroby układu oddechowego), na stan obiektów zabytkowych (mogą powodować brudzenie, niszczenie powierzchni obiektów). Określenie stężeń zanieczyszczeń pyłowych, stężeń pierwiastków w zanieczyszczeniach pyłowych oraz skład pojedynczych cząsteczek zanieczyszczeń powietrza pomagają w określaniu zagrożeń jakie mogą spowodować. Powiązanie ich z parametrami meteorologicznymi pozwala na lokalizację źródła, określenie kierunku transportu pyłów. A tym samym stopień zagrożenia ze strony zanieczyszczeń pyłowych.

Badania przeprowadzone w obiektach zabytkowych pozwalają ustalić stopień zagrożenia wystawianych zabytków, dekoracji oraz sporządzić zalecenia dla konserwatorów dzieł sztuki oraz zalecenia związane z warunkami przechowywania i konserwacji obiektów zabytkowych. W prezentowanych pracach określono wpływ systemu grzewczego zastosowanego w kościołach na unoszenie i depozycję zanieczyszczeń powietrza. Tak sformułowane badania zostały przeprowadzone w Polsce po raz pierwszy.

Kolejny etap stanowiły badania przeprowadzone w muzeum. Ustalono wpływ turystów na wielkość i rodzaj zanieczyszczeń pyłowych powietrza. Przedstawiono charakterystykę zanieczyszczeń pyłowych powietrza w komnatach Zamku Królewskiego na Wawelu. Zaproponowano zalecenia dla konserwatorów dzieł sztuki. Wyniki badań pomogły w przeprowadzeniu zmian w muzeum. Po kilku latach powtórzono pomiary na zlecenie konserwatorów dzieł sztuki z Wawelu. Powtórne badania pokazały istotne

polepszenie warunków przechowywania obiektów zabytkowych zdeponowanych w muzeum. Połączenie badań i ich rezultatów z zaleceniami dla prowadzenia ochrony zabytków miało charakter innowacyjny.

Ostatni prezentowany etap badań obejmował prace, które miały na celu identyfikację źródeł zanieczyszczeń i ich udział. Głównymi źródłami zanieczyszczeń pyłowych powietrza zimą w Krakowie były procesy spalania, transport, przemysł oraz tzw. aerozole wtórne. Podczas dni o bardzo niskiej temperaturze na zewnątrz udział czynnika związanego z procesami spalania osiągał wartość 86%.

W dalszej mojej działalności naukowej zamierzam kontynuować prace związane ze sporządzaniem charakterystyk zanieczyszczeń pyłowych powietrza, w tym analizę składu pierwiastkowego, parametrów meteorologicznych oraz ich wykorzystanie do oszacowania źródeł zanieczyszczeń i ich udziału w całkowitej masie pyłów.

W przypadku badania zanieczyszczeń powietrza dalsze prace miałyby na celu zastosowanie metod statystycznych do identyfikacji źródeł zanieczyszczeń powietrza i oszacowania ich udziału. Dane wejściowe stanowiłyby stężenia i skład zanieczyszczeń powietrza oraz parametry meteorologiczne. Stężenia i skład zanieczyszczeń powietrza można by zastosować do obliczeń depozycji w układzie oddechowym, czy określania zachorowalności na różne choroby wykorzystując do tego celu odpowiednio opracowane programy.

Badania w zabytkowych wnętrzach powinny być dalej kontynuowane by ocenić stan zanieczyszczeń powietrza wewnątrz i prowadzić do poprawy warunków przechowywania i ekspozycji obiektów zabytkowych. Badania mogą być rozszerzone na wnętrza innych obiektów, takich jak szkoły czy biura.

- Artiola J.F., Pepper I.L., Brusseau M.L.: "Environmental Monitoring and Characterization", Elsevier Academic Press, Burlington, San Diego USA, 2004.
- Camuffo D., Brimblecombe P., Van Grieken R., Jurgen Busse H., Sturaro G., Valentino A., Bernardi A., Blades N., Shooter D., De Bock L., Gysels K., Wieser M., Kim O.: "Indoor air quality at the Correr Museum, Venice, Italy", *The Science of the Total Environment* 236(1999)135-152.
- Camuffo D., Van Grieken R., Jurgen Busse H., Sturaro G., Valentini A., Bernardi A., Blades N., Shooter D., Gysels K., Deutsch F., Wieser M., Kim O., Ulrich U.: "Environmental monitoring in four European museums", *Atmospheric Environment* 35(2001)S127-S140.

- Council Directive 96/62/EC of 27 September 1996 on ambient air quality assessment and management.
- Council Directive 1999/30/EC of 22 April 1999 relating to limit values for sulphur dioxide, nitrogen dioxide and oxides of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air.
- Directive 2004/107/EC of the European Parliament and the Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air.
- Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe.
- Dojlido J.R.: "Ekologia i Ochrona Środowiska", Wyd. Politechnika Radomska, Radom, 1997.
- Dz. U. Nr 16 Poz. 87 (2010)1246: "Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 26 stycznia 2010 r w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu".
- Gysels K., Deutsch F., Van Grieken R.: "Characterization of particulate matter in the Royal Museum of Fine Arts, Antwerp, Belgium", Atmospheric Environment 36(2002)4103-4113.
- Gysels K., Delalieux F., Deutsch F., Van Grieken R., Camuffo D., Bernardi A., Sturaro G., Jungen Busse H., Wieser M.: "Indoor environment and conservation in the Royal Museum of Fine Arts, Antwerp, Belgium", Journal of Cultural Heritage 5(2004)221-230.
- Lazaridis M., Semb A., Larsen S., Hjellbrekke A.G., Hov Q., Hanssen J.E., Schaug J., Torseth K.: "Measurements of particulate matter within the framework of the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) I. First results", The Science of the Total Environment 285(2002)209-235.
- Lazaridis M., Dzumbova L., Kopanakis L., Ondracek J., Glytsos T., Aleksandropoulou V., Voulgarakis A., Katsivela E., Mihalopoulos N., Eleftheriadis K.: "PM10 and PM2,5 Levels in the Eastern Mediterranean (Akrotiri Research Station, Crete, Greece), Water Air Soil Pollution 189(2008)85-101.

- Monks P.S., Granier C., Fuzzi S., Stohl A., Williams M.L., Akimoto H., Amann M., Baklanov A., Baltensperger U., Bey I., Blake N., Blake R.S., Carslaw K., Cooper O.R., Dentener F., Fowler D., Fragkou E., Frost G.J., Generoso S., Ginoux P., Grewe V., Guenther A., Hansson H.C., Henne S., Hjorth J., Hofzumahaus A., Huntrieser H., Isaksen I.S.A., Jenkin M.E., Kaiser J., Kanakidou M., Klimont Z., Kulmala M., Laj P., Lawrence M.G., Lee J.D., Liousse C., Maione M., McFiggans G., Metzger A., Mieville A., Moussiopoulos N., Orlando J.J., O'Dowd C.D., Palmer P.J., Parrish D.D., Petzold A., Platt U., Poschl U., Prevot A.S.H., Reeves C.E., Reimann S., Rudich Y., Sellegri K., Steinbrecher R., Simpson D., Ten Brink H., Theloke J., Van der Werf G.R., Vautard R., Vestreng V., Vlachokostas Ch., Von Glasow R.: "Atmospheric composition change-global and regional air quality" *Atmospheric Environment* 43(2009)5268-5350.
- Putuad J.P., Van Dingenen R., Alastuey A., Bauer H., Birmili W., Cyrys J., Flentje H., Fuzzi S., Gehring R., Hansson H.C., Harrison R.M., Herrmann H., Hitenberger R., Hüglin C., Jones A.M., Kasper-Giebl A., Kiss G., Koussa A., Kuhlbusch T.A.J., Loschau G., Maenhaut W., Molnar A., Moreno T., Pekkanen J., Perrino C., Pitz M., Puxbaum H., Querol X., Rodrigues S., Salma I., Schwarz J., Smolik J., Schneider J., Spindler G., ten Brink H., Tursic J., Viana M., Wiedensohler A., Raes F.: "A European aerosol phenomenology-3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe", *Atmospheric Environment* 44(2010)1308-1320.
- Remoundaki E., Papayannis A., Kassomenos P., Mantas E., Kokkalis P., Tsezos M.: "Influence of saharan Dust Transport events on PM_{2,5} Concentrations and Composition over Athens", *Water air Soil Pollution* 224(2013)1373. DOI 10.1007/s11270-012-1373-4.
- Skinder N.W.: "Chemia a Ochrona Środowiska", Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa, 1998.
- Spolnik Z., Worobiec A., Injuk J., Neilen D., Schellen H., Van Grieken R.: "Chemical Characterization of Airborne Particles in St. Martinus cathedral in Weert, The Netherlands", *Microchimica Acta* 145(2004)223-227.
- Spolnik Z., Bencs L., Worobiec A., Kontozova V., Van Grieken R.: "Application of EDXRF and Thin Window EPMA for the Investigation of the Influence of Hot Air heating on the Generation and Deposition of Particulate Matter", *Microchimica Acta* 149(2005)79-85.

- Szigeti T., Mihucz V.G., Ovari M., Baysal A., Atilgan S., Akman S., Zaray G.: "Chemical characterization of PM_{2,5} fractions of urban aerosol collected in Budapest and Istanbul", *Microchemical Journal* 107(2013)86-94.
- Van Meel K. Horemans B., Krata A., Bencs L., Buczyńska A.J., Dirtu A.C., Worobiec A., Van Grieken R.: "Elemental concentrations in aerosols at Belgian coast versus seasons and air mass trajectories", *Environmental Chemical Letter* 8(2010)157-163.
- Wojciechowski I.: "Ekologiczne Podstawy Kształtowania Środowiska", Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1987.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych (artystycznych):

Po uzyskaniu stopnia doktora w 1991 roku realizowałam projekt badawczy Komitetu Badań Naukowych, którego byłam kierownikiem i zarazem głównym wykonawcą. Tematyka była związana z moją dotychczasową działalnością. Projekt zatytułowany "Szkła halogenkowe dla optoelektroniki i elektroniki" obejmował opracowanie technologii otrzymywania szkieł fluoro-cyrkonowych modyfikowanych azotem, określeniu wpływu azotu na strukturę szkieł fluoro-cyrkonowych oraz ich właściwości chemiczne, fizyczne i optyczne. W wyniku realizacji prac związanych z projektem ukazały się liczne publikacje naukowe [IIA2, IIA3, IIC4, IIC5, IIC6]. Były to prace nowatorskie, jedyne w Polsce opracowane składy szkieł halogenkowych oraz halogenkowych modyfikowanych azotem. W tym czasie byłam też współautorem jednego patentu. We wrześniu 1995 podjęłam pracę na Wydziale Fizyki Jądrowej Akademii Górniczo-Hutniczej w związku z tym zmieniłam również moje zainteresowania badawcze. Dotyczyły one badań materiałów środowiskowych. Moim głównym narzędziem pracy był i nadal jest spektrometr fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii. Zajmowałam się preparatyką próbek środowiskowych (torfów, gleb, sedimentów) dla celów analizy pierwiastkowej metodą fluorescencji rentgenowskiej. Przeprowadzałam analizy składu pierwiastkowego materiałów środowiskowych wraz z optymalizowaniem warunków pracy spektrometru. W tym czasie ukazały się prace naukowo badawcze [IIA5, IIA6, IIA8, IIC7, IIC8, IIC9]. Pod kierownictwem Profesor Barbary Hołyńskiej realizowaliśmy projekty współpracy dwustronnej Polska - Austria; ze strony Polskiej Akademii Górniczo-Hutniczej, ze strony Austriackiej Uniwersytet Wiedeński. Próbkę torfów pobierano w Polsce i Austrii w pobliżu drogi szybkiego ruchu i badano wpływ na zawartość Pb i Br [IIA8]. Przeprowadzono

specjację chemiczną metali ciężkich w torfie [IIA6]. Do analizy pierwiastkowej metoda (TXRF) całkowitego odbicia promieniowania rentgenowskiego została zastosowana. Pobrane rdzenie torfu podzielono na warstwy, dla każdej warstwy przeprowadzono analizę składu pierwiastkowego metoda fluorescencji rentgenowskiej. Wystąpiły korelacje pomiędzy warstwą a czasem, sekcje z różnych warstw były wskaźnikiem depozycji różnych metali zarówno pochodzenia naturalnego jak i antropogenicznego. Potem przeprowadzono datowanie za pomocą ^{210}Pb .

W późniejszym okresie badania moje dotyczyły zanieczyszczeń pyłowych powietrza. Większość prac z tego zakresu tematycznego jest przedmiotem mojego dorobku habilitacyjnego. Nie umieściłam w dorobku prac związanych z realizacją projektu prowadzonego przez Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie w ramach którego do mnie należało przeprowadzenie badań zanieczyszczeń pyłowych powietrza w Otwocku i Świdrze w Województwie Mazowieckim. Ukazały się prace [IIA9, IIC13, IIC17, IIC18]. Realizacja projektów regionalnych MAEA związana jest z ukazaniem się prac [IIC21, IIC22].

Poza tym metodę fluorescencji wykorzystuję do badania składu pierwiastkowego innych materiałów takich jak archeologiczne szkła, hematyty. Prace te realizowałam i nadal realizuję w ramach współpracy z Wydziałem Archeologii, Uniwersytetu Rzeszowskiego. Współpraca zaowocowała pracami [IIC12, IIC14]. W zakresie badań zanieczyszczeń pyłowych powietrza współpracuję z Politechniką Wrocławską [IIC20].

Podsumowując wyniki mojej działalności naukowej w okresie po uzyskaniu stopnia doktora w 1991 roku, jestem współautorem jednego patentu oraz autorem lub współautorem 45 publikacji recenzowanych, w tym 27 znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR). Sumaryczny impact factor wynosi 35,87, a ilość cytowań 111. Uczestniczyłam w 5 projektach badawczych, z których w 4 byłam kierownikiem lub koordynatorem. Kilkakrotnie otrzymałam nagrody Rektora AGH za działalność naukową.

Lipiec 2013

Samelk