



UNIwersYTET MIKOŁAJA KOPERNIKA

Wydział Chemii

Katedra Chemii Środowiska i Bioanalitiky

ul. Gagarina 7., 87 100 TORUŃ



Tel.: (+48) (56) 61 14 308

• Tel/fax: (+48) (56) 61 14 837

• e-mail: bbusz@chem.umk.pl

Kierownik Katedry: *prof. dr hab. Bogusław Buszewski, dr h.c. mult.*

dr hab. Tomasz Kowalkowski, prof. nadzw. UMK
Katedra Chemii Środowiska i Bioanalitiky
Wydział Chemii
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Magdaleny Stefaniuk

pt. „**Charakterystyka i zastosowanie stałych pozostałości z zakładu wytwarzania biogazu
w kontekście zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i
toksyczności**”

wykonanej w Zakładzie Chemii Środowiskowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lubinie pod kierunkiem dr hab. Patryka Oleszczuka, prof. nadzw. UMCS.

Nadmierna industrializacja Ziemi spowodowała nie tylko liczne, na ogół negatywne, zmiany w jej środowisku, ale również wzrost świadomości ekologicznej społeczeństwa globalnego. Wprowadzona w latach 70-tych ubiegłego wieku zasada 3R (reduce, reuse, recycle) stała się wyznacznikiem fundamentów racjonalnego i odpowiedzialnego gospodarowania zasobami naturalnymi. Pośrednią jej konsekwencją było również określenie w trakcie Szczytu Ziemi w Rio de Janeiro w czerwcu 1992 roku podstawowych zasad zrównoważonego rozwoju. Na nowo zdefiniowały one rozwój cywilizacyjny, który w rozumieniu owych zasad powinien gwarantować równowagę pomiędzy obecnymi potrzebami ludzkości a jakością tzw. przestrzeni ekologicznej, tak aby nie spowodować trwałych strat ekologicznych i nie naruszyć praw przyszłych pokoleń. Niezmiernie istotnym aspektem oceny oddziaływania człowieka na środowisko stało się więc monitorowanie jego zmian i jakości. Współczesne nowoczesne metody monitoringu nie ograniczają się jedynie do technik chemii analitycznej czy analiz ekologicznych ale mają wymiar interdyscyplinarny wiążąc zagadnienia z pogranicza wielu nauk. Pozwala to niejednokrotnie na bardzo dokładny a także holistyczny opis zjawisk zachodzących w otaczającej nas przyrodzie. Obecnie techniki instrumentalne umożliwiają analizę ksenobiotyków występujących na poziomie submikrośladów, dzięki czemu realne stało się ilościowe określanie poszczególnych form

chemicznych pierwiastków różniących się właściwościami i decydującymi o ich toksyczności czy bioprzyswajalności. Analiza specjacyjna w połączeniu z toksykologią oraz testami biologicznymi prowadzonymi w warunkach *in vitro* bądź *in vivo* od wielu lat jest podstawą oceny oddziaływania nowych związków chemicznych i materiałów na środowisko.

W świetle tych informacji, podjęte przez mgr Magdalenę Stefaniuk badania mające na celu ocenę przydatności pozostałości powstających podczas produkcji biogazu (RBP) oraz uzyskanych po pirolizie RBP biowęgli (BC) jako dodatków do gleby są w pełni uzasadnione. Suplementacja gleby wyżej wymienionymi materiałami miała na celu ograniczenie biodostępności wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych pochodzących z głównie z osadów ściekowych. Kompleksowa ocena ich przydatności została oparta nie tylko o analizę właściwości fizykochemicznych przebadanych materiałów ale również ich ekotoksyczności.

Recenzowana rozprawa została przygotowana jako cykl pięciu publikacji i opatrzona trzydziestostronicowym autoreferatem. Zgodnie z treścią ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki wraz z jej późniejszą nowelizacją i szczegółowymi rozporządzeniami „rozprawa doktorska może mieć formę [...] spójnego tematycznie zbioru artykułów **opublikowanych lub przyjętych do druku** w czasopiśmie naukowym”. Centralna Komisja do Spraw Stopni i Tytułów uznaje dodatkowo, że „publikacje, które zostały przyjęte do druku i mają status oczekujących [...], posiadają identyfikację elektroniczną DOI i w niezmienionej treści zostaną opublikowane oraz, że od tego momentu mogą być cytowane - spełniają wymóg ustawowy opublikowania (tzn. zostały oddane do rozpowszechnienia i mogą podlegać kontroli społecznej)”. W świetle powyższych informacji, o ile nie mam zastrzeżeń do spójności tematycznej publikacji, to jedynie trzy pierwsze artykuły spełniają wyżej wymienione kryteria opublikowania. Podjąłem się również próby znalezienia dwóch pozostałych na stronach wydawcy wśród *Recent Articles*, jednak bezskutecznie. Zatem w dalszej ocenie rozprawy ograniczę się do cyklu 3 prac, które spełniają warunki ustawowe. Od strony formalnej we wszystkich tych artykułach Doktorantka jest pierwszym autorem a oświadczenia współautorów jednoznacznie wskazują na dominujący jej udział zarówno w przeprowadzonych badaniach jak i przygotowaniu manuskryptów. Prace to zostały opublikowane w latach 2015-2016 w renomowanych czasopiśmie o wysokim współczynniku oddziaływania. Świadczy to o bardzo aktualnej tematyce naukowej recenzowanej rozprawy.

W pracy *Ecotoxicological assessment of residues from different biogas production plants used as fertilizer for soil* Autorka skupiła się na charakterystyce parametrów fizykochemicznych RBP uzyskanych z sześciu biogazowni wykorzystujących różne warunki prowadzenia procesu. Biotesty bazujące zarówno na bakteriach, roślinach wyższych jak i stawonogach zostały użyte do oceny ekotoksyczności badanych materiałów. Dobór chemicznych metod instrumentalnych jak i biologicznych jest adekwatny. Dodatkowo zastosowanie analizy korelacji i wariancji umożliwiło wysnucie istotnych relacji pomiędzy badanymi parametrami i różnic między poszczególnymi próbkami RBP a także postawienie tezy, iż rozdzielenie frakcji RBP pozwala uzyskać materiał w fazie stałej o znikomej toksyczności i bardzo dobrych właściwościach stymulujących rozwój bioty glebowej.

W kolejnej pracy zatytułowanej *Characterization of biochars produced from residues from biogas production* Autorka rozprawy kontynuując swoje badania uzyskała z trzech RBP o różnym pochodzeniu próbki biowęgla. Piroliza RBP prowadzona była w zakresie temperatur od 400 do 800°C. Badania te pozostają komplementarne z poprzednią pracą pod względem pochodzenia RBP, co potwierdzają dane tabelaryczne zawarte w Tabeli 2 Publikacji 1 oraz Tabeli 2 Publikacji 2. Dodatkowo analizy chemiczne zostały uzupełnione o wyniki spektroskopii Ramana, FTIR-PAS, XRF oraz XRD. Umożliwiło to powiązanie zmian składu chemicznego biowęgla nie tylko z surowcami wykorzystanymi do otrzymania RBP ale również z zróżnicowaną temperaturą procesu pirolizy. Stosunki molowe użyto do wyznaczenia diagramów van Krevelena i oceny aromatyczności i hydrofobowości. Wnioskiem końcowym jest teza, iż rozfrakcjonowana i przefermentowana frakcja stała RBP powinna być najlepszym kandydatem do produkcji biowęgla charakteryzujących się najlepszymi cechami umożliwiającymi użycie tego typu materiałów jako dodatków do gleb użytkowanych rolniczo.

W ostatniej z opublikowanych prac za pomocą technik ekstrakcyjnych i chromatografii gazowej sprzężonej z spektroskopem masowym mgr Stefaniuk określiła zawartość całkowitą WWA oraz ilość jej frakcji łatwo rozpuszczalnej w dziewięciu RBP pochodzących z biogazowni o różnych technologiach. Do analizy uzyskanych wyników wykorzystano analizy statystyczne: wariancji, korelacji oraz analizę skupień. Wskaźniki diagnostyczne użyto w celu identyfikacji potencjalnych źródeł WWA. Udowodniono, że ich obecność w RBP zależy od specyfiki materiału z którego powstały pozostałości a także, że proces frakcjonowania RBP ma duży wpływ na zawartość całkowitą oraz form łatwo rozpuszczalnych WWA.

W ocenianej rozprawie można znaleźć tylko nieliczne uchybienia i nieścisłości. Chciałbym dowiedzieć się, czy mineralizacja za pomocą mieszaniny kwasu azotowego i nadtlenu wodoru umożliwiła oznaczenie całkowitej zawartości metali ciężkich w analizowanych materiałach. Taki sposób mineralizacji nie zapewnia przecież całkowitego uwolnienia jonów metali np. form związanych z krzemianami. Wspomniano w pracy o użyciu materiału referencyjnego – gleby. Jak przedstawiają się wyniki analiz w stosunku do wartości certyfikowanych? W celu klasyfikacji RBP wykorzystano analizę skupień. W jaki sposób przeprowadzono normalizację danych i jak można wytłumaczyć dużo większą różnorodność próbek ze względu na stężenie frakcji łatwo rozpuszczalnej w stosunku do całkowitej zawartości. Czy nie można było przeliczyć C_{free} na $\mu\text{g}/\text{kg}$? Umożliwiłoby to określenie procentowego udziału frakcji łatwo dostępnej w całkowitej zawartości WWA. Zarówno we wprowadzeniu do rozprawy jak i w ocenianych pracach Autorka stwierdza, że celem stabilizacji RBP jest między innymi ograniczenie mobilności składników odżywczych. W moim mniemaniu ich zwiększona dostępność powinna być zaletą RBP jako dodatku użyźniającego glebę. Na rysunku 3 odnalazłem błąd ortograficzny. Na stronie 11 można przeczytać, że „[...] aplikacja RBP jak i biowęgla ... może prowadzić do zanieczyszczenia tymi związkami”. Z kontekstu akapitu nie wynika jakie związki Autorka ma na myśli. Na podstawie przeprowadzonych badań Doktorantka wnioskuje, że wzrost temperatury pirolizy powoduje zwiększenie zawartości zarówno WWA jak i wybranych metali ciężkich. Pozostaje to, według mnie, w sprzeczności z kolejnym wnioskiem, że biowęgla otrzymane w temperaturze 600°C mają lepsze zdolności do wiązania zanieczyszczeń i redukcji toksyczności niż materiały wytworzone w 400°C .

Przytoczone wyżej uwagi mają charakter dyskusyjny i nie umniejszają rangi recenzowanej pracy. Szkoda, że Doktorantka zdecydowała się na zastąpienie klasycznej formy rozprawy cyklem prac opublikowanych, co jak pisałem wcześniej, umniejszyło jej wkład w rozwiązanie problemu naukowego będącego celem doktoratu. Moja ocena samodzielności pracy mgr Magdalena Stefaniuk oraz jej umiejętności do prowadzenia badań naukowych pozostaje jednak pozytywna. Uważam, że w świetle obowiązujących przepisów (Ustawa z dnia 14 marca 2003 r. *O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki z nowelizacjami i uzupełnieniami*) przedstawiona rozprawa spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim i wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lubinie o dopuszczenie mgr Magdaleny Stefaniuk do dalszych etapów celem uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych.

Kowalkowski