

25 -01- 2019

Prof. dr hab. Elżbieta Bezak-Mazur
Politechnika Świętokrzyska w Kielcach

Kielce, 22.01.2019

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr inż. Aleksandry Kalenieckiej

na temat :

Investigation of supramolecular encapsulation as potential tool for analysis and removal of selected micropollutants from liquid phases

1. *Podstawa recenzji.*

Podstawą do opracowania recenzji jest uchwała Rady Wydziału Inżynierii Lądowej, Środowiska i Geodezji Politechniki Koszalińskiej z dnia 20.11. 2018 oraz pismo Dziekana Wydziału dr hab. Wiesławy Gładkowskiej prof. ndzw. informujące o powołaniu mojej osoby na recenzenta rozprawy doktorskiej Pani mgr. inż. Aleksandry Kalenieckiej.

Wraz z pismem otrzymałam egzemplarz rozprawy.

2. *Naświetlenie problemu poruszanego w rozprawie.*

W środowisku wodnym pojawiają się coraz liczniejsze mikrozanieczyszczenia. Ich źródła wiążą się z powszechnym stosowaniem substancji chemicznych jako, między innymi, dodatków poprawiających cechy użytkowe rozmaitych przedmiotów i dóbr codziennego użytku. Odrębną grupę stanowią tu leki. Wśród tych substancji znajdziemy WWA, ich halogenopochodne, chlorowane związki organiczne z grupy dioksyn, PCB. Swoją reprezentację mają substancje chemiczne wchodzące w skład antybiotyków, leków przeciwzapalnych, syntetycznych hormonów i sterydów. Powyższe substancje ze względu albo na ich toksyczność, albo toksyczność produktów powstających w wyniku ich przemian w środowisku powinny być kontrolowane analitycznie i usuwane ze środowiska, zwłaszcza wodnego, które jest wygodnym dla nich środowiskiem migracji i włączania się w łańcuchy troficzne. Niestety fizykochemiczne właściwości mikrozanieczyszczeń oraz zakresy stężeń w jakich one występują nie pozwalają na skuteczną eliminację tych grup substancji ze ścieków, a tym samym skuteczne ograniczenie w środowisku wodnym. Podczas

oczyszczania ścieków w tradycyjnym mechaniczno-biologicznym układzie są one w pewnym stopniu przenoszone do osadów ściekowych z zaangażowaniem procesów sorpcji i sedymentacji na zawieszinach, co winno być uwzględniane przy podejmowaniu decyzji dotyczących wykorzystania osadów ściekowych, przy czym przed podjęciem decyzji osady ściekowe winny być przebadane włącznie z procedurami analizowania mikrozanieczyszczeń.

Ponieważ mikrozanieczyszczenia jako substancje niebiodegradowalne w tradycyjnym układzie oczyszczania nie są usuwane, wprowadza się rozwiązania z użyciem separacji membranowej, zaawansowanych procesów utleniania i fotokatalicznego utleniania. Pewną rolę odgrywają również procesy adsorpcji na odpowiednio dobranych sorbentach (węgiel aktywny, bentonity, syntetyczne adsorbenty). Powyższe rozwiązania charakteryzuje stosunkowo wysoka efektywność ale w odniesieniu do wybranej grupy mikrozanieczyszczeń. Wobec powyższego ciągle istnieje konieczność z jednej strony dopracowywania rozwiązań analitycznych umożliwiających analizę ilościową na poziomie nawet ng/L oraz z drugiej - wprowadzania skutecznych metod usuwania tych grup zanieczyszczeń ze ścieków, a tym samym ograniczania /eliminowania możliwości migracji w środowisku. Próba rozwiązania obu tych problemów jest recenzowana rozprawa. Dobór tematyki dysertacji uważam za aktualny i wychodzący naprzeciwko problemom istotnym dla inżynierii środowiska.

3. *Charakterystyka ogólna rozprawy.*

Recenzowana rozprawa składa się z 5 rozdziałów merytorycznych (37 stron tekstu), 13 tabel, 49 rysunków obejmujących wykresy, wzory i zdjęcia, streszczenia oraz wykazu literatury. Odrębnie zostały podane odsyłacze literaturowe do prac własnych Doktorantki (8 publikacji, 12 doniesień konferencyjnych). Dwie prace przytoczono w całości jako załączniki.

Rozdział 1 jest wprowadzeniem w tematykę pracy. Autorka w bardzo zwięzły sposób naświetliła problematykę obecności mikrozanieczyszczeń oraz możliwości ich usuwania ze ścieków komunalnych. Przedstawiła także ogólnie metodyki oznaczania mikrozanieczyszczeń. Szczególną uwagę poświęciła możliwościom wykorzystania enkapsulacji mikrozanieczyszczeń przez cyklodekstryny.

W rozdziale 2 Autorka prezentuje zakres pracy . Co prawda rozdział ten został zatytułowany „główne tezy doktoratu” , ale sposób prezentacji odpowiada właściwie omówieniu zakresu badań.

W rozdziale 3 została omówiona część eksperymentalna pracy. W sposób skrótowy , odsyłając do szczegółów zawartych w załączniku S2, Doktorantka prezentuje metodykę wykonywania badań analitycznych z wykorzystaniem temperaturowo kontrolowanej spektrofotometrii UV-VIS, chromatografii micro-TLC i temperaturowo zależnej chromatografii HPLC oraz ekstrakcji SPE. W dalszych punktach rozdziału 3 są omówione metodyki analizy mikrozanieczyszczeń w przedmiotach codziennego użytku oraz eksperyment z degradacją wybranych bisfenoli z użyciem beta- cyklodekstryny i rzęsy wodnej.

Treść rozdziału 4 to prezentacja wyników i ich dyskusja z podziałem na komentarz dotyczący badań enkapsulacji supramolekularnej metodami mikroTLC, HPLC i UV-VIS, optymalizacji chromatograficznego wydzielania, analizy mikrozanieczyszczeń w przedmiotach codziennego użytku oraz usuwania bisfenoli z użyciem beta-cyklodekstryny w obecności rzęsy wodnej.

Zdaniem recenzenta wyniki badań dotyczące 1 -acenaftolu opisane w publikacji cytowanej w załączniku S2 , w świetle wymagań formalnych Ustawy o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki , a konkretnie art. 13 p. 4 winny być omówione jako fragment przeglądu literaturowego a nie badań własnych. Przemawia za tym brak wydzielenia udziału Doktorantki w dziewięcioautorskiej publikacji. Należy zaznaczyć, że takie przeniesienie nie wpłynie na jakość rozprawy. Doktorantka poszerzyła istotnie badania z tej publikacji na innych układach (11 bisfenoli) otrzymując wartościowe wyniki
Treść rozdziału 5 stanowią wnioski podsumowujące rozprawę.

4. *Merytoryczna ocena rozprawy.*

Rozprawa stanowi opracowanie o wysokim standardzie poznawczym. Autorka przedstawiła , na podstawie studiów literaturowych , syntetyczne spektrum wiedzy na temat:

- pochodzenia, właściwości wybranych mikrozanieczyszczeń ze szczególnym uwzględnieniem substancji zdolnych do zniszczenia struktur hormonów;
- dotychczasowych możliwości usuwania i analizowania mikrozanieczyszczeń;

- roli i znaczenia w analityce i usuwaniu mikrozanieczyszczeń enkapsulacji w kompleksach zawierających cyklodekstrynę. Pewnym mankamentem tej części rozprawy jest zachowanie bardzo syntetycznego opisu, przy którym pewne zagadnienia nie są wystarczająco komentowane. Dotyczy to np. wpływu mikrozanieczyszczeń na układy hormonalne.

Wiodącym celem rozprawy, podanym na str. 22 w dyskusji wyników, było znalezienie modelu opisującego właściwości retencyjne wybranych mikrozanieczyszczeń w ciekowej chromatografii w zależności od supramolekularnych oddziaływań z cyklodekstryną.

Do wiodących ustaleń o charakterze poznawczym i aplikacyjnym należy zaliczyć:

- a) wykazanie wysokiego potencjału kompleksowania typu gość -gospodarz z udziałem cyklodekstryny. Potencjał ten może być wykorzystany zarówno w celach analitycznych jak i technologicznych;
- b) wykazanie wpływu dodatków do fazy ciekłej wybranych makrocykli na retencję analitów takich jak WWA i bisfenole;
- c) możliwość zastosowania danych retencyjnych uzyskiwanych w chromatografii planarnej do projektowania selektywnych systemów ekstrakcji mikrozanieczyszczeń z fazy ciekłej;
- d) optymalizację procesu rozdzielania bisfenoli z wykorzystaniem wysokosprawnej chromatografii ciekowej i opracowanie procedury oznaczeń bisfenoli w złożonych matrycach. Należy podkreślić, że Doktorantka dostarcza rozwiązań do wykorzystania w monitorowaniu procesów technologicznych zachodzących podczas oczyszczania ścieków komunalnych;
- e) wykazanie, że rzęsa wodna może odgrywać rolę aktywnej biomasy eliminującej zanieczyszczenia bisfenolami.

5 Uwagi redakcyjne i dyskusyjne.

Praca jest zredagowana w sposób nie budzący zastrzeżeń pod względem układu formalnego. Poniżej kilka uwag o charakterze redakcyjnym:

1. Str. 5 w 13 d – wśród wymienionych klas zanieczyszczeń takich jak WWA, PCB znalazły się plastyfikatory. To nie jest jednolita klasa związków chemicznych i w powyższym kontekście nie powinna być wymieniana.
2. Str. 6 w 19 g – Autorka używa tu i innych miejscach terminu „organic waste”. Zgodnie z podziałem ścieków (komunalne, bytowo-gospodarcze, opadowe,

przemysłowe) nie ma takiej kategorii. Z kontekstu wynika, że chodzi o ścieki komunalne.

3. Str. 6 w 10 d – termin „sediments” został użyty zamiast „suspended solids”. W ściekach są zawiesiny.
4. Rys. 2 – proponuję nie wydzielać z procesów AOPs (Advanced oxidation process) procesu Fentona.
5. Str. 7 w 4g – jeśli są wymieniane komory reaktora biologicznego aerobowe i anoksydacyjne to konsekwentnie winna być anaerobowa a nie denitryfikacyjna.
6. Str. 7 w 3 d – podano wzór chemiczny siarczków a słownie użyto „sulphides” czyli siarczan.
7. W tabeli 2 cytowana jest lista substancji priorytetowych dla wód z roku 2008. Czy nie lepiej zacytować Rozporządzenie MŚ w sprawie wykazu substancji priorytetowych z dnia 6.05.2016 (Dz.U. 2016, poz. 681) ?
8. Str 16. – proponuję podpunkt 3.2 „organic solvents” włączyć do 3.1, „reagents...”
9. Str 31. – w tekście jest odwołanie do tab. nr 8 a chodzi o tab. nr 11.
10. Tab. 12 i 13 podają właściwie te same dane. Można wybrać jedną z nich np. z procentowym obniżeniem wysokości pików jako bardziej czytelną.
11. Str 17. w 10d – lepiej brzmi kolejność „chromatographic wastewater profiles” zamiast „wastewater chromatographic profiles”.
12. Str. 16 w 3d- chyba lepiej „time of retention” zamiast „hold up time”?

Czy Doktorantka mogłaby podczas obrony wyjaśnić rolę mikrozanieczyszczeń w niszczeniu struktur hormonalnych ? Pytanie nasuwa się w kontekście konieczności usuwania mikrozanieczyszczeń o takich własnościach co skłoniło Doktorantkę do wyboru tematyki rozprawy.

6. *Wniosek końcowy.*

Zawarte w recenzji uwagi nie umniejszają wartości rozprawy. Dysertacja mgr inż. A. Kalenieckiej wnosi istotne wartości poznawcze poprzez opracowanie procedur analitycznych wybranych mikrozanieczyszczeń oraz wskazuje na perspektywiczne możliwości wykorzystania wyników badań przy projektowaniu technologii oczyszczania ścieków. Zarówno wartości poznawcze otrzymanych wyników jak i możliwości zastosowań praktycznych są ważne z punktu widzenia dyscypliny jaką jest inżynieria środowiska.

Konkludując stwierdzam, że recenzowana rozprawa w pełni spełnia warunki określone w art. 13 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach

i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017, poz. 1789) . W związku z powyższym
wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Aleksandry Kalenieckiej do publicznej obrony przed
Radą Wydziału Inżynierii Lądowej, Środowiska i Geodezji Politechniki Koszalińskiej.

Elżbieta Kaleniecka