



Dr hab. inż. Roman Marecik, Prof. UPP

Poznań, 07.09.2023 r.

Katedra Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności

Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Recenzja

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Klaudii Wysokowskiej pt.: "Fotodegradacja związków powierzchniowo czynnych", wykonanej pod kierunkiem prof. PP dr. hab. inż. Bogdana Wyrwasa

1. Charakterystyka tematyki badawczej

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Klaudii Wysokowskiej pt.: "Fotodegradacja związków powierzchniowo czynnych", została wykonana w Instytucie Chemii i Elektrochemii Technicznej, Zakładzie Chemii Ogólnej i Analitycznej, Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej pod kierunkiem prof. PP dr. hab. inż. Bogdana Wyrwasa. Tematyka rozprawy doktorskiej związana jest z wykorzystaniem środków powierzchniowo czynnych, których specyficzna struktura i właściwości a także powszechność oraz szeroki wachlarz zastosowań często przyczyniają się do zanieczyszczenia środowiska. W konsekwencji dochodzi do negatywnego oddziaływania surfaktantów na poszczególne elementy ekosystemu, w tym na bezpieczeństwo i zdrowie ludzi. Obecność substancji powierzchniowo czynnych powoduje także utrudnienia technologiczne i przyczynia się do pogorszenia skuteczności biologicznych metod oczyszczania ścieków. Doktorantka za cel pracy przyjęła ocenę skuteczności fotodegradacji surfaktantów jonowych i niejonowych a także ocenę wpływu katalizatorów reakcji na wydajność remediacji środowiska wodnego zanieczyszczonego substancjami powierzchniowo czynnymi. Uważam, iż zagadnienie badawcze podjęte w rozprawie doktorskiej przez Panią mgr inż. Klaudię Wysokowską doskonale wpisuje się w dyscyplinę nauk chemicznych. Stwierdzam ponadto, iż zaplanowane i zrealizowane przez Doktorantkę badania mają charakter nowatorski o dużym potencjale praktycznym.



2. Ocena formalna

Przygotowana przez Panią mgr inż. Klaudię Wysokowską rozprawa doktorska ma formę monografii o układzie typowym dla tego typu prac. Rozprawa podzielona jest aż na 11 części w tym: wykaz skrótów, wstęp, cel pracy, część literaturową, część eksperymentalną, wyniki i dyskusję, podsumowanie, bibliografię, spis rysunków, spis tabel, a także dorobek naukowy, streszczenie w języku polskim i angielskim oraz aneks. W części literaturowej Autorka na 40 stronach przedstawia ogólną charakterystykę substancji powierzchniowo czynnych, z uwzględnieniem ich budowy, podziału oraz szerokiego spektrum zastosowań wynikających z właściwości użytkowych surfaktantów. Omawiane zagadnienia uzupełnia bogata oprawa graficzna. W dalszej części rozdziału przedstawiono wpływ uwalnianych substancji powierzchniowo czynnych na środowisko oraz zasadniczo, negatywne oddziaływanie na organizmy wodne i glebowe (rośliny i zwierzęta). Rozdział kończy krótki przegląd biologicznych i abiotycznych metod eliminacji surfaktantów ze środowiska ze szczególnym uwzględnieniem zjawisk fotodegradacji. Zaprezentowany przegląd literaturowy jest bezpośrednio powiązany z celem badań. Materiały oraz metody badań Autorka opisała na 16 stronach w rozdziale "Część eksperymentalna". Rozdział „Wyniki i dyskusja” obejmuje 50 stron. Całość pracy zawiera 169 stron. W monografii zamieszczono 62 rysunki, 11 tabel, 1 aneks w formie tabeli oraz 267 pozycji literaturowych. Cytowania dobrano właściwie, z dużą starannością, opierając się w większości o najnowsze doniesienia. Pod względem językowym, gramatycznym i stylistycznym praca jest napisana poprawnie. Język pracy jest zrozumiały, narracja czytelna i konsekwentna, co czyni opracowanie kompletnym. W mojej opinii, przedstawiona do recenzji dysertacja Pani mgr inż. Klaudii Wysokowskiej spełnia wymagania formalne stawiane rozprawom doktorskim w myśl Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r., poz. 1668, z późn. zm.).

3. Ocena merytoryczna

Tematyka badań podjęta przez Panią mgr inż. Klaudię Wysokowską w ramach ocenianej pracy doktorskiej jest niezmiernie ważna ponieważ dotyczy złożonych kwestii związanych z ochroną środowiska. Ochrona środowiska naturalnego przed zanieczyszczeniem różnego rodzaju substancjami, w tym ksenobiotykami, stanowi jeden z najważniejszych elementów tzw. zrównoważonego rozwoju. Jednakże, różnorodność zanieczyszczeń i ich zróżnicowana podatność na degradację powodują, że stosowane obecnie metody oczyszczania nie gwarantują ich skutecznej eliminacji. Jednym z zanieczyszczeń o znaczącym, negatywnym wpływie na środowisko mogą być syntetyczne środki powierzchniowo czynne. W zależności od budowy surfaktanty takie mogą być odporne na degradację lub ulegać niepełnej degradacji, a po



uwolnieniu do środowiska powodować wymierne szkody środowiskowe. Dlatego też uważam, że podjęte przez Autorkę rozprawy doktorskiej badania wpisują się we współczesne trendy poszukiwania nowych, wydajnych, energooszczędnych i niskoemisyjnych metod eliminacji zanieczyszczeń środowiskowych. W pierwszej części pracy zatytułowanej „Część literaturowa” Doktorantka przedstawia charakterystykę substancji powierzchniowo czynnych, wskazuje na ich specyficzną budowę i wynikające z niej właściwości, oraz omawia wykorzystanie w różnych gałęziach przemysłu oraz zastosowaniach „życia codziennego”. W dalszej części przeglądu literatury Autorka odnosi się do kwestii związanych z globalnym rynkiem surfaktantów, szeregując ich rodzaje pod względem wielkości produkcji, wskazując jednocześnie na anionowe i niejonowe jako te najczęściej wytwarzane na świecie. Ciekawym elementem tego podrozdziału są informacje o współczesnych trendach produkcji substancji powierzchniowo czynnych, w tym poszukiwania surfaktantów biodegradowalnych, „zrównoważonych” – produkowanych z surowców odnawialnych czy „inteligentnych” – dostosowujących swe właściwości do warunków środowiska. Analizując właściwości surfaktantów Autorka słusznie wskazuje na ich potencjalną szkodliwość dla środowiska przyrodniczego zarówno poprzez oddziaływania pośrednie na poszczególne właściwości środowiska, jak również bezpośrednio związane z toksycznym wpływem na organizmy. Kolejny poruszany w rozdziale aspekt to metody wykorzystywane do eliminacji substancji powierzchniowo czynnych ze środowiska. W pierwszej kolejności Doktorantka wymienia i pokrótce opisuje przyjazne dla środowiska, biologiczne metody remediacji środowiska z wyszczególnieniem: biodegradacji, fitoremediacji, wykorzystania bioreaktorów, enzymów, bioaugmentacji, mikrobiologicznych ogniw paliwowych, mikroglonów i kompostowania. W analogiczny sposób Autorka opisuje pozostałe, abiotyczne metody usuwania surfaktantów, wskazując na możliwości skutecznego zastosowania takich technik jak: wytrącanie, adsorpcja, filtracja membranowa, utlenianie, obróbka elektrochemiczna, koagulacja i flokulacja, wymiana jonowa, ekstrakcja i biologiczny węgiel aktywny. Zagadnieniem wieńczącym rozdział jest charakterystyka procesu bezpośrednio nawiązującego do tytułu i celu pracy – fotodegradacji. Rzeczowo i jednocześnie w przystępny sposób Autorka opisuje fizyko-chemiczne podstawy zjawiska co wskazuje na jej dojrzałość naukową i potwierdza dobrą znajomość tematu. W kolejnym rozdziale zatytułowanym „Część eksperymentalna” Doktorantka zaprezentowała zakres pracy obejmujący 5 zadań badawczych:

- Fotodegradację surfaktantów z wykorzystaniem ZnO jako katalizatora i lampy UV-Vis;
- Fotodegradację niejonowych surfaktantów z wykorzystaniem CuO-ZnO (1:2 cz. wag.) jako katalizatora oraz lampy UV-Vis;
- Fotodegradację niejonowych surfaktantów z wykorzystaniem diod LED;



- Parametry kinetyczne procesu fotokatalitycznej degradacji surfaktantów;
- Produkty rozkładu i ich toksyczność.

Prawidłowa realizacja wymienionych etapów wymagała od Doktorantki zastosowania szeregu różnego rodzaju materiałów oraz metod badawczych i analitycznych. Zostały one szczegółowo opisane na kolejnych stronach rozprawy. Na szczególną uwagę zasługują podpunkty przedstawiające zaawansowane metody analityczne oraz metodykę przygotowywania katalizatorów fotodegradacji. Wyznacznikiem jakości prowadzonych przez Doktorantkę badań jest zastosowanie nowoczesnych metod instrumentalnych takich jak m.in.: chromatografia cieczowa ze spektrometrią mas, skaningowa mikroskopia elektronowa, transmisyjna mikroskopia elektronowa, dyfrakcja rentgenowska, spektrometria w podczerwieni z transformacją Furiera. W mojej opinii dobór metod badawczych należy uznać za w pełni zasadny i prawidłowy. Poprawne zaplanowanie badań i konsekwentna ich realizacja przez Doktorantkę dostarczyła wielu bardzo ciekawych i oryginalnych wyników zaprezentowanych w kolejnym rozdziale dysertacji. Jest to niewątpliwie najważniejsza część pracy. Omówiono w niej oryginalne wyniki przeprowadzonych doświadczeń obejmujących kolejne zadania badawcze oraz zestawienie z osiągnięciami innych badaczy. Uzyskane wyniki fotodegradacji poszczególnych substancji powierzchniowo czynnych zestawiono w licznych tabelach oraz wykresach. Dane te wykorzystano także do opisu kinetyki zjawiska fotodegradacji z uwzględnieniem odpowiednich modeli matematycznych. Autorka, ponad wszelką wątpliwość wykazała, że zastosowanie promieni UV-Vis oraz światła LED może skutecznie degradować obecne w roztworze wodnym surfaktanty a dodatek katalizatorów reakcji w postaci ZnO oraz CuO i ZnO w proporcjach 1:2 cz. wag., istotnie zwiększa efektywność procesu. Właśnie skuteczność zastosowanych przez Doktorantkę fotokatalizatorów reakcji stanowi, w mojej opinii, największe osiągnięcie pracy i istotnie zwiększa obecny stan wiedzy w tym zakresie. Dodatkowo, na uwagę zasługują także to, że Autorka nie zadowolili się obserwacją zaniku samych tylko analizowanych surfaktantów ale przeanalizowała pochodne rozkładu i zbadała ich toksyczność w stosunku do organizmu wskaźnikowego. Analizując tę część pracy należy zaznaczyć, że prawidłowa interpretacja wyników doświadczeń pozwoliła Autorce dysertacji na wyciągnięcie 5 pogłębionych wniosków o charakterze opisowym, które zawarto w rozdziale zatytułowanym „Podsumowanie”. Poza przedstawionymi powyżej elementami pracy, przedstawiona do recenzji dysertacja zawiera także spisy: literatury, rycin i tabel, dorobek naukowy Doktorantki oraz streszczenie w języku polskim i angielskim.

Podsumowując stwierdzam, że oceniana rozprawa zawiera wiele elementów nowości naukowej, które wyraźnie rozszerzają wiedzę na temat zjawisk fotodegradacji substancji



powierzchniowo czynnych, katalizowanych nanokrystalicznymi cząsteczkami tlenków cynku oraz cynku i miedzi. Oprócz istotnych walorów poznawczych rozprawa doktorska mgr inż. Klaudii Wysokowskiej ma także wyraźny potencjał aplikacyjny. Degradacja ksenobiotyku (w tym przypadku niektórych związków powierzchniowo czynnych) na poziomie 98-100% w tak krótkim czasie ekspozycji powinien zainteresować odpowiednie gremia osób odpowiedzialnych za skuteczność działania oczyszczalni ścieków czy podmiotów gospodarczych zmagających się z problemem obecności surfaktantów w mediach procesowych.

4. Pytania, uwagi i komentarze

Chociaż pracę doktorską Pani mgr inż. Klaudii Wysokowskiej oceniam bardzo wysoko to podczas jej lektury nasunęły mi się pewne uwagi i wątpliwości, co do których chciałbym aby Doktoranka ustosunkowała się w prezentacji pracy czy dyskusji podczas publicznej obrony rozprawy:

- Czy zawarte w celu pracy stwierdzenie „usuwanie związków powierzchniowo czynnych” w odniesieniu do zjawiska fotodegradacji jest właściwe? Przecież mamy tu do czynienia z fotokonwersją wybranych surfaktantów a pochodne ich degradacji mogą mieć także właściwości substancji powierzchniowo czynnych czy też mogą odznaczać się porównywalną toksycznością jak prekursor.
- Moim zdaniem, podczas opisywania rodzajów surfaktantów, ciekawym aspektem byłoby pogrupowanie surfaktantów np. wg. ich podatności np. na biodegradację lub ryzyka związanego z ich uwolnieniem do środowiska. Zabrakło również wzmianki na temat biosurfaktantów, które mają także istotne znaczenie gospodarcze.
- W części przeglądowej Doktorantka słusznie identyfikuje zagrożenia środowiskowe związane z zanieczyszczeniem związkami powierzchniowo czynnymi. W mojej opinii brakuje jednak danych dotyczących toksyczności np. wartości LC_{50} (*lethal concentration*) czy EC_{50} (*effective concentration*), które można przecież znaleźć chociażby w kartach charakterystyki poszczególnych substancji. Dawałoby to rzeczywisty obraz zagrożenia, w szczególności w zestawieniu z przykładami zanieczyszczenia środowiska konkretnym rodzajem surfaktantów i dopuszczalnym prawem norm.
- Uważam, że w prezentacji biologicznych metod degradacji środków powierzchniowo czynnych należałoby wskazać mechanizmy ich działania np. szlaki metaboliczne czy konkretne enzymy odpowiedzialne za katalizowanie hydrolizy poszczególnych wiązań chemicznych w strukturze surfaktantów.



- Prezentując abiotyczne możliwości degradacji/eliminacji surfaktantów Autorka wskazuje na wykorzystanie węgla aktywnego, przy czym raz wymienia adsorpcję a innym razem absorpcję jako zjawisko decydujące o skuteczności metody. Czy jest merytoryczne uzasadnienie takiego postępowania?
- Doktorantka podkreśla, że fotodegradacja może być zastosowana jako „procedura wstępnego oczyszczania ścieków... przed dalszymi metodami oczyszczania ścieków (takimi jak biodegradacja)”. Wcześniej jednak wskazuje, że w efekcie fotodegradacji powstają wolne rodniki, które jak wiadomo niekorzystnie oddziałują na białka czy DNA organizmów. Czy w związku z tym można te dwie metody łączyć?
- Jak wiadomo, jeżeli chodzi o skład, ścieki mają zazwyczaj charakter heterogeny. Czy zawartość innych substancji (np. związków organicznych) obecnych w potencjalnych ściekach nie wpłynie negatywnie na skuteczność fotodegradacji?
- W części przeglądowej Autorka wymienia szereg czynników mających wpływ na skuteczność fotodegradacji. Jednym z nich jest z pewnością temperatura procesu. W części eksperymentalnej Autorka nie wskazuje jednak na wartość tego parametru, jednocześnie zwraca uwagę na problemy z utrzymaniem temperatury na stałym poziomie w jednym z wariantów doświadczeń.
- W badaniach nad degradacją surfaktantów wykorzystano też dwa rodzaje bioreaktorów wyposażonych w lampy UV-Vis o różnej mocy (150W i 120W). Czy w związku z tym można porównywać wyniki z tak zrealizowanych eksperymentów?
- Nasuwa się także pytanie dlaczego Doktorantka zbadła wpływ fotokatalizatora w postaci ZnO na degradację światłem UV-Vis surfaktantów kationowych, anionowych i niejonowych a już w przypadku katalizatora CuO-ZnO tylko w stosunku do niejonowych substancji powierzchniowo czynnych? Podobne wątpliwości dotyczą badania z wykorzystaniem światła LED – zbadano jego efektywność tylko w stosunku do surfaktantów niejonowych w reakcji katalizowanej tylko ZnO.
- Bardzo ważne jest badanie toksyczności pochodnych fotodegradacji poszczególnych surfaktantów. Jednakże, czy na podstawie biotestu opartego o jeden tylko gatunek rośliny tj. sorgo (*Sorghum saccharatum*) można wnioskować o toksyczności badanego czynnika? Oryginalny zestaw Phytotoxkit składa się z trzech gatunków roślin, poza sorgo znajdziemy tam także gorczycę oraz rukiew drobnolistną. Wydaje się więc, że dopiero odpowiedź trzech gatunków roślin daje świadectwo toksyczności badanego związku.
- Niewątpliwie, wartość dysertacji jeszcze bardziej wzrosłaby gdyby Doktorantka rozbudowała



dyskusję uzyskanych wyników, zestawiając je z osiągnięciami innych zespołów badawczych.

Pragnę podkreślić, iż zamieszczone w recenzji uwagi i komentarze nie umniejszają wysokiego poziomu badań i wartości uzyskanych wyników a mają jedynie na celu wywołanie dodatkowej dyskusji oraz możliwość uzupełnienia czy rozszerzenia niektórych zagadnień przez Doktorantkę.

5. Podsumowanie i wniosek końcowy

W tym miejscu chciałbym jeszcze raz podkreślić, że przedstawioną do recenzji pracę doktorską oceniam bardzo wysoko. Zarówno zawarte w pracy oryginalne treści jak i sposób ich przedstawienia powodowały, że rozprawę czytałem z zainteresowaniem i przyjemnością. W mojej opinii dysertacja jest zarówno wartościowym opracowaniem naukowym, poszerzającym wiedzę na temat procesów katalizowanej fotodegradacji środków powierzchniowo czynnych, jak i utylitarnym, mogącym stanowić podstawę do dalszych prac nad technologią fotodegradacji surfaktantów.

W związku z powyższym, stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Klaudii Wysokowskiej pt.: "Fotodegradacja związków powierzchniowo czynnych", wykonana pod kierunkiem prof. PP dr. hab. inż. Bogdana Wyrwasa spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z Ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r., poz. 1668, z późn. zm.). Wnioskuje zatem do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne, Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Klaudii Wysokowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę wysoką wartość merytoryczną recenzowanej pracy, zastosowanie nowoczesnych narzędzi badawczych oraz oryginalność uzyskanych wyników wnioskuje do Rady Naukowej Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej o wyróżnienie niniejszej pracy doktorskiej.

Poznań, 07.09.2023