

Gdańsk, dnia 13 maja 2016 r.

Prof. dr hab. inż. Jacek Namieśnik, prof. zw. PG
Katedra Chemii Analitycznej
Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej
80-233 Gdańsk
ul. G. Narutowicza 11/12
tel: 58 - 347-10-10
58 - 347-21-10
fax: 58 - 347-26-94
e-mail: jacek.namiesnik@pg.gda.pl
lub chemanal@pg.gda.pl

OPNIA

o rozprawie doktorskiej mgr inż. Mateusza Samoraja pt. " Biosorpcja mikroelementów do biomasy jako metoda utylizacji pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej" wykonanej pod kierownictwem prof. dr hab. inż. Katarzyny Chojnackiej prof. zw. PWr oraz dr hab. inż. Edwarda Roja prof. ndzw. INS w Zakładzie Zaawansowanych Technologii Materiałowych Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej

Dążność do zapewnienia prawidłowego rozwoju roślin i odpowiedniej produktywności upraw rolniczych i ogrodniczych sprawia, że w glebach kontroluje się poziomy zawartości poszczególnych mikroelementów i w razie potrzeby glebę zasila się tymi pierwiastkami w postaci odpowiednich związków, tak aby zimniejszych a najlepiej zlikwidować ich niedobór. Mikroelementy najczęściej wprowadza się do gleb razem z nawozami mikroelementowymi. Trzeba sobie zdawać sprawę, że coraz coraz powszechniejsze stosowanie nawozów sztucznych w tym także nawozów mikroelementowych przyczynia się do wzrostu intensywności antropopresji środowiskowej, czego przejawem jest eutrofizacja wód powierzchniowych. Zapisy Dyrektywy Azotanowej UE zobowiązują kraje członkowskie do podjęcia działań m.in. na rzecz ograniczenia emisji substancji pożywkowych do wód powierzchniowych.

W związku z tym trwają poszukiwania technologii wytwarzania takich nawozów, w których zarówno makroelementy jak i mikroelementy charakteryzują się większą biodostępnością, co pozwoli na zmniejszenie intensywności nawożenia.

W badaniach podstawowych i stosowanych związanych z rolnictwem i ogrodnictwem można wyróżnić dwie tendencje rozwojowe:

- nowe rozwiązania metodyczne i aparaturowe związane z analityką i monitoringiem gleb oraz badaniami biodostępności,
- poszukiwanie nowych technologii wprowadzania mikroelementów do gleby.

Można więc mówić o tzw. rolnictwie precyzyjnym wtedy, gdy uwzględnia się w sposób kontrolowany zapotrzebowanie roślin na makro- i mikroelementy. Taką możliwość zapewnia wykorzystanie biomasy jako nośnika dla mikroelementów wprowadzanych do gleby - sama biomasa jest źródłem węgla organicznego.

W wielu ośrodkach naukowych trwają poszukiwania nowych nośników dla mikroelementów, których uzyskanie nie powoduje dodatkowych strat środowiskowych. Najbardziej korzystnym rozwiązaniem wydaje się możliwość wykorzystania odpadowej biomasy z przetwórstwa owoców. Ten kierunek rozwoju technologii wytwarzania chemikaliów na potrzeby rolnictwa spełnia wymogi zielonej

chemii i łatwo jest wykazać, że produkcja i stosowanie takich nawozów charakteryzuje się zdecydowanie mniejszą uciążliwością środowiskową.

W tym kontekście należy rozpatrywać program badań zrealizowanych przez mgr inż. Mateusza Samoraja pod kierownictwem prof. K. Chojnackiej i prof. E. Roja. Zespół, w którym była realizowana rozprawa doktorska ma ogromne doświadczenie badawcze i sukcesy technologiczne w zakresie wytwarzania agrochemikaliów, które charakteryzują się unikalnymi parametrami jeśli chodzi o możliwość ich zastosowania w praktyce rolniczej. Doktorant potrafił właściwie wykorzystać szanse pracy w takim zespole i w efekcie zrealizowany został oryginalny program badań a uzyskane wyniki charakteryzują się dużym ładunkiem nowości naukowej i trudnym do przecenienia potencjałem innowacyjnym.

W dalszej części mojej recenzji przedstawię moje uwagi dotyczące strony redakcyjnej rozprawy oraz moja ocenę wartości merytorycznej całego programu badań opisanego w rozprawie.

Strona redakcyjna rozprawy

Rozprawa doktorska licząca ogółem 167 stron (plus stron załączników) ma klasyczny układ i obejmuje:

- wstęp,
- przegląd piśmiennictwa czy raczej studium literatury, w którym omówiono stan wiedzy w zakresie tematyki rozprawy,
- cel pracy, który stanowi logiczną konsekwencję wniosków wynikających z dokonanej analizy stanu wiedzy,
- część eksperymentalna z opisem instalacji technologicznych i stosowanych technik analitycznych,
- wyniki i ich omówienie,
- wnioski,
- spis cytowanej literatury. W pracy cytowanych jest aż 255 pozycji literaturowych. W zdecydowanej większości są to odnośniki do prac przeglądowych i oryginalnych opublikowanych w czasopiśmie o międzynarodowym zasięgu oddziaływania w ciągu ostatnich kilku lat. Świadczy to z jednej strony o aktywności tematyki rozprawy a z drugiej strony o bardzo dobrym rozpoznaniu stanu wiedzy przez Doktoranta.
- spis symboli i skrótów,
- spis dorobku Doktoranta.

Mam następujące pytania i wątpliwości i proszę, by Doktorant przedstawił mi swoje wyjaśnienia i opinie w trakcie publicznej obrony.

1. Proponowałbym niewielką modyfikacją tytułu pracy. W całej pracy używany jest poprawny termin **ekstrakcja za pomocą płynu w stanie nadrytycznym**. Natomiast w tytule rozprawy pojawia się termin **ekstrakcja nadkrytyczna**.
2. Nie rozumiem powodu zamieszczenia w pracy **spisu rysunków i tabel**. Mam wątpliwości, czy ktoś będzie z tego korzystał.
3. Nie rozumiem pojęcia "**struktura zasiewów rzepaku jest także dwukrotnie większa**"
4. Wolałbym by źródła literaturowe były cytowane przez podawanie ich numerów w spisie literatury. Nie widzę żadnego pożytku z podawania nazwisk pierwszego autora i roku publikacji.

5. Szkoda, że Doktorant nie zamieścił w pracy spisu używanych skrótów i akronimów wraz z odpowiednimi terminami zarówno w języku angielskiego jak i w języku polskim.
6. Nie rozumiem terminu "**nasiona poddaje się stratyfikacji**"
7. Terminy **analiza** i **oznaczanie** to nie synonimy. Analizie poddaje się określoną próbkę w celu oznaczenia w niej konkretnych składników (analitów)
8. Nie można mówić o korelacji pomiędzy technikami analitycznymi a korelacji pomiędzy wynikami pomiarów analitycznych przeprowadzanych z wykorzystaniem różnych technik analitycznych.

W czasie lektury pracy stwierdziłem sporo przypadków skrótów myślowych oraz żargonu. Dla porządku zestawilem je w tabeli.

Jest	Powinno być
Ekstrakcja nadkrytyczna	Ekstrakcja za pomocą płynu w stanie nadkrytycznym
700 mln ha światowych gleb	700 mln ha gleb w skali globalnej
Mikroelementy występujące w niedoborze	Mikroelementy występujące na zbyt niskich poziomach zawartości
Najwyższe zapotrzebowanie Najwyższa biodostępność	Największe zapotrzebowanie Największa biodostępność
Dobór selektywnego ekstrahenta do próbki	Dobór selektywnego ekstrahenta * w zależności od składu (matrycy) próbki
Mikroelementami są pierwiastki	Za mikroelementy uważa się następujące pierwiastki
Podział nawozów mikroelementowych przedstawiono w tabeli	W tabeli zestawiono informacje o klasyfikacji nawozów
Wykorzystano układ czterech 1 dm ³ reaktorów mieszalnikowych	Wykorzystano układ czterech reaktorów mieszalnikowych o pojemności 1 dm ³ każdy
Instalacja posiada dwa podstawowe tryby pracy	Instalacja mogła pracować w dwóch różnych trybach
Trendy badań nad biosorpcją	Tendencje rozwojowe w zakresie badań procesu biosorpcji
Niski koszt	Mały koszt
Żywność biofortyfikowana	Żywność biowzbogacana
Opisanych w tym doktoracie	Opisanych w tej rozprawie doktorskiej
Na konkretnej grupie biomas	Na konkretnym typie biomasy
Instalacja została zbudowana na podstawie wieloletnich badań	Instalacja została zbudowana w oparciu o wyniki wieloletnich badań
Analiza wielopierwiastkowa ICP-OES	Jednoczesna oznaczanie wielu pierwiastków z wykorzystaniem zestawu ICP-OES
Ekstrakcja 1 m HCl	Ekstrakcja za pomocą kwasu (1 m)
Grupa nienawożona	Grupa kontrolna
Metoda ICP-OES	Technika ICP-OES
Analiza powierzchni	Badanie powierzchni
Analiza metodą XRF, SEM, EDX	Przeprowadzenie badań z wykorzystaniem techniki XRF, SEM, EDX

Analiza grup funkcyjnych	Identyfikacja (oznaczanie) grup funkcyjnych
Zostały oznaczone metodą graficzną programem Origin Pro2015	Zostały określone przy wykorzystaniu programu Origin Pro2015
Najniższa (najwyższa) pojemność biosorpcyjna	Najmniejsza (największa) pojemność biosorpcyjna
Najwyższe wartości liczbowe	Największe wartości liczbowe
Badanie polowe na kukurydzy/krzewach malin	Badania terenowe na polu kukurydzy/uprawie malin
Nie uzyskano różnic statystycznie istotnych...	Nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic...

Oczywiście te przypadki uchybień terminologicznych i żargonu nie mogą mieć wpływu na ocenę całości pracy. Mogą się przyczynić jedynie do pewnego dyskomfortu czytelnika rozprawy.

Wartość merytoryczna zrealizowanego programu badań

Jestem po wrażeniu zakresu zrealizowanych prac badawczych. Obejmują one zarówno badania podstawowe (badanie przebiegu procesu biosorpcji) jak i rozwojowe związane z :

- opracowaniem schematów technologicznych,
- budową odpowiednich zestawów do pracy w skali laboratoryjnej i wielkolaboratoryjnej,
- wytwarzaniem nawozów mikroelementowych na bazie biomasy stanowiącej odpad po ekstrakcji olejków z pestek owoców za pomocą ditlenku węgla w postaci płynu w stanie nadkrytycznym,
- badaniami polowymi skuteczności wytworzonych nawozów do nawożenia upraw kukurydzy i malin,
- przygotowaniem kart charakterystyki produktu i propozycje nowej marki,
- wstępną analizę ekonomiczną.

Koncepcja nawozów, w których biomasa jest nośnikiem dla mikroelementów związanych w wyniku procesu biosorpcji jest oryginalnym pomysłem opracowanym przez zespół prof. Katarzyny Chojnackiej. W dostępnej literaturze oraz bazach patentowych brak jest informacji o podobnych rozwiązaniach w zakresie technologii produkcji nawozów.

W ramach programu badawczego stanowiącego podstawę tej rozprawy doktorskiej podjęto się opracowania podstaw technologicznych tego procesu oraz zbadano właściwości użytkowe nowych produktów stosując oryginalne podejście metodologiczne.

Jako niewątpliwe elementy nowości naukowej należy wymienić:

- opracowanie laboratoryjnych sposobów przesiewowej oceny użyteczności biosorbentów – testy *in vitro* (testy ekstrakcyjne) oraz *in vivo* (testy szalkowe z wykorzystaniem pieprzycy siewnej). Proponowane testy zapewniają możliwość szybkiej oceny biodostępności mikroelementów związanych z biomasą. Wyżej wymienione testy posłużyły do oceny biodostępności.
- stwierdzenie, że występuje proces kontrolowanego uwalniania i wymywania jonów mikroelementów,
- opracowanie technologii nowych preparatów wraz z projektem i budową instalacji w skali wielkolaboratoryjnej oraz ćwierćtechnicznej,

- poznanie właściwości biosorpcyjnych badanej biomasy (pozostałości po ekstrakcji za pomocą ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym),
- zbadanie mechanizmu biosorpcji mikroelementów (wymiana jonowa) do biomasy oraz zidentyfikowano grupy funkcyjne biorące w niej udział (grupy karboksylowe i aminowe, w mniejszym stopniu także fosforylowe i hydroksylowe),
- wykazanie możliwości wykorzystania biomasy jako nośnika mikroelementów nawozowych – w szczególności pozostałości po ekstrakcji pestek czarnych porzeczek i malin, które mogą być wykorzystane jako nawozy organiczne w nawożeniu roślin mikroelementami.

Niewątpliwą wartością jest również opracowanie technologii wytworzenia nowych typów nawozów mikroelementowych bardzo korzystnych właściwościach jeśli chodzi o biodostępność makro- i mikroelementów oraz walory ekonomiczne, które są gotowe do wprowadzenia do obrotu handlowego. Rozprawa doktorska mgr inż. M. Samoraja stanowi istotny fragment szerszego programu badawczego realizowanego w zespole, którym kieruje prof. K. Chojnacka.

Efektom realizacji programu badawczego będącego podstawą rozprawy doktorskiej mgr inż. M. Samoraja są 4 zgłoszenia patentowe oraz 11 publikacji w czasopiśmie z listy JCR. Sumaryczna wartość liczbowa współczynnika wpływu czasopism, w których zostały opublikowane te prace wynosi $\Sigma IF = 15,71$. Warto tutaj jeszcze wspomnieć o współautorstwie 11 innych prac opublikowanych w materiałach konferencyjnych oraz 4 rozdziałach w opracowaniach książkowych. Jestem pod wrażeniem tego dorobku zarówno ze względu na jego wielkość jak i wartość merytoryczną.

Podsumowanie

Nie mam wątpliwości, że są spełnione wszystkie wymogi merytoryczne i formalne by rada Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej mogła podjąć uchwałę o dopuszczeniu mgr inż. Mateusza Samoraja do ostatniego etapu kwalifikacyjnego czyli publicznej obrony głównych tez rozprawy doktorskiej. udzielam pełnego poparcia dla takiego wniosku.

Jednocześnie biorąc pod uwagę:

- niewątpliwe elementy nowości naukowej wyników uzyskanych w trakcie badań,
- propozycję oryginalnego rozwiązania procesu wytwarzania produktów wykazujących ogromne walory użytkowe,
- wprowadzenie do międzynarodowego obiegu informacji naukowej uzyskanych wyników i proponowanych rozwiązań w postaci prac oryginalnych w czasopiśmie z listy JCR

wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej.

