



prof. dr hab. inż. Adam Grochowalski

Kraków, 9 czerwca 2017 roku

RECENZJA

Rozprawy habilitacyjnej Pana **dr inż. Krzysztofa Kuśmierka**

Tytuł osiągnięcia naukowego:

„*Usuwanie związków chloroorganicznych z wody.*”

oraz całokształtu jego dorobku naukowego, dydaktycznego oraz organizacyjnego.

Ocena celowości podjętej tematyki badawczej.

Organiczne związki chloru, a szczególnie chlorowane związki aromatyczne obecne są w praktycznie wszystkich obszarach środowiska zarówno środowiska człowieka jak i środowiska naturalnego. Związane to jest po pierwsze z ich (głównie historycznym) wytwarzaniem i powszechnym stosowaniem w rolnictwie i leśnictwie na dużą skalę jako środki ochrony roślin oraz herbicydy, a po drugie dużą trwałością w warunkach środowiskowych. Typowym przedstawicielem tych związków jest DDT. W 2001 roku stworzono Konwencję Sztokholmską w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych, w ramach której zakazano produkcji i stosowania większości z chloroorganicznych pestycydów. W wykazie tym do dziś brak chlorofenoli i pochodnych kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego (2,4-D). Jakkolwiek chlorofenole mają niewielkie zastosowanie w rolnictwie to kwas 2,4-D i jego estry będące pochodną 2,4-dichlorofenolu są związkami praktycznie nie zastąpionymi jako herbicydy stosowane przeciw wielu chwastom. W Polsce 2,4-D jest do dziś wytwarzany w zakładach chemicznych w Brzegu Dolnym. Jest stosowany do produkcji herbicydów powszechnie znanych jako „pielik” i jego odmiany.

Historycznie, chlorofenole stosowano jako czynniki aktywne fungicydów. Były jednym ze składników tzw. „Xylamitu” – preparatu do konserwacji drewna budowlanego. Są to związki umiarkowanie dobrze rozpuszczalne w wodzie, stąd przedostawały się do środowiska wodnego. Nawet dziś, kilkadziesiąt lat po zaprzestaniu ich powszechnego stosowania są oznaczane w wodach powierzchniowych. Jakkolwiek ich obecność w środowisku wodnym może być również spowodowana fotolizą i biodegradacją herbicydów na bazie 2,4-D.

Wycofanie chlorofenoli i ich pochodnych z użytku gospodarczego spowodowane było jeszcze jedną, bardzo istotną przyczyną. W procesie ich wytwarzania oraz tworzenia pochodnych dochodzi do powstawania polichlorowanych dibenzodioxyn.

Proces ten opisał Zoller i Ballschmiter w 1986 r.¹

Spektakularny przykład miał miejsce w 1976 roku we Włoszech w Seveso, gdzie wytwarzano pochodne 2,4,5-trichlorofenolu. Katastrofa technologiczna doprowadziła do

¹ Formation of polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans from chlorophenols and chlorophenates at various temperatures

Chemosphere 15 (9–12), 1986, 2129–2132

poważnego skażenia powstała w niekontrolowanym procesie dioksyną 2,3,7,8-TCDD do tego stopnia, że do dziś, po ponad 40 latach nie udało się odkazić terenu. Było to główną przyczyną do podjęcia decyzji w skali globalnej o zaprzestaniu wytwarzania pochodnych chlorofenoli, głównie na bazie 2,4,5-TCP. Podobnie, pentachlorofenol techniczny zawiera znaczne ilości dioksyn. Jedynie mono- i dichlorofenole nie są prekursorami dioksyn. Dlatego ich pochodne takie jak 2,4-D i MCPA są wciąż w użyciu.

Zastosowanie sorbentów na bazie węgla aktywnych do usuwania chlorofenoli i pochodnych kwasu 2,4-D jest właściwym wyborem nie tylko w odniesieniu do uzyskanych przez habilitanta wyników badania (pojemność sorpcyjna i kinetyka sorpcji), ale także dlatego, że sorbenty te są skuteczne także w usuwaniu innych związków chloroorganicznych oraz bromoorganicznych. Zapewne obok chlorofenoli w wodzie w istotnych toksykologicznie ilościach mogą pojawić się zanieczyszczenia chlorofenoli takie jak polichlorowane dibenzodioksyny i dibenzofurany, polichlorowane etery difenyłowe i inne. W środowisku wodnym oznaczane są również niektóre bromowane związki organiczne, takie jak PBDE, HBCD, HBB stosowane jako substancje zmniejszające palność wielu polimerów i materiałów budowlanych. Wśród nich najpowszechniej występują polibromowane etery difenyłowe. Szkoda, że w swoich badaniach autor skupił się jedynie na chlorowanych związkach aromatycznych, podczas gdy usuwanie ze środowiska wodnego ich bromowanych analogów jest również bardzo pożądane.

Dziwi mnie jednak fakt próby zastosowania przez habilitanta węgla kamiennego jako adsorbentu stosowanego do usuwania wymienionych związków. Ma on bardzo małą powierzchnię aktywną. Stosowanie natomiast proponowanych przez autora innych, tanich alternatyw dla węgla aktywnych w postaci np. popiołów i niektórych odpadów przemysłowych (str. 20 w autoreferacie) będzie problematyczne w oczyszczaniu wód powierzchniowych, gdyż powstanie problem wtórnego zanieczyszczenia tych wód składnikami stosowanych odpadów (głównie metalami ciężkimi i WWA). Zapewne większą perspektywę te zamienniki mogą mieć przy oczyszczaniu surowych ścieków przemysłowych zanieczyszczonych związkami chloroorganicznymi niż wód powierzchniowych.

Niemniej jednak w odniesieniu do badanych przez habilitanta chlorofenoli i pochodnych kwasu 2,4-D muszę stwierdzić, że wskutek szerokiego zastosowania tych związków w rolnictwie jako herbicydy oraz ich dużej odporności na biodegradację związki te są szczególnie niebezpieczne dla środowiska wodnego. Biorąc pod uwagę perspektywę dalszego, powszechnego użycia tych herbicydów pożądane są metody skutecznego, ale także bezpiecznego usuwania ich ze środowiska wodnego.

Uważam zatem **za celowe** podjęcie w/wym. tematyki badawczej przez Pana dr Krzysztofa Kuśmierka.

Ocena osiągnięć naukowych dr Krzysztofa Kuśmierka w zasadniczym obszarze jego badań.

Dr Krzysztof Kuśmierk ukończył w 2002 r. studia magisterskie w kierunku Ochrony Środowiska w Wydziale Biologii i Ochrony Środowiska Uniwersytetu Łódzkiego. W 2007 roku obronił rozprawę doktorską p.t.: "Wysokosprawna chromatografia cieczowa z detekcją w nadfiolecie w analizie moczu na zawartość endogennych i egzogennych tioli".

W chwili obecnej jest zatrudniony na stanowisku adiunkta naukowo-dydaktycznego w Instytucie Chemii Wydziału Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie.



Specjalnością naukową dr Krzysztofa Kuśmierka jest fizykochemia, a w szczególności prowadzi badania w zakresie adsorpcji i metod chemicznego i elektrochemicznego rozkładu chlorowanych związków organicznych w środowisku wodnym.

Habilitant jest autorem piętnastu publikacji naukowych z zakresu jego osiągnięcia naukowego, o sumarycznej wartości wskaźnika cytowań równego 22.51, co można uznać za bardzo dobry wynik. Indeks Hirscha = 12, Liczba cytowań (bez autocytowań) = 445.

Warto wspomnieć, że sumaryczny wskaźnik cytowań wszystkich publikacji autora jest znaczny, gdyż jest równy 71.52.

Jest również autorem rozdziałów w siedmiu monografiach.

W swoich badaniach dotyczących sorpcji związków chloroorganicznych dr Krzysztof Kuśmierk stosował różne sorbenty węglowe takie jak np. F-300, F-400, Organosorb-10, wielościennie nanorurki węglowe, a także materiały węglowe typu: C-C₂Cl₆ i C-C₆Cl₆.

W dalszych badaniach autor wykorzystywał także adsorbenty krzemionkowe, takie jak mezoporowatą krzemionkę SBA-15 oraz krzemionką zawierającą grupy aminowe. Wykazał dużą zmienność właściwości sorpcyjnych tego materiału w efekcie czego krytycznie odnosząc się do perspektyw jego powszechnego zastosowania w usuwaniu chlorofenoli z wody. Autor badał też jaką rolę w procesie sorpcji mają takie czynniki jak obecność elektrolitów w postaci roztworów wodnych chlorku, azotanu i siarczanu sodu. Badania dotyczyły także wpływu szybkości mieszania na kinetykę procesu sorpcji.

Badania habilitanta dotyczące zastosowania węgla kamiennego oraz łupin orzechów do usuwania związków chlorowanych z wody nie przyniosły obiecujących wyników, głównie ze względu na bardzo małą pojemność sorpcyjną tych materiałów w odniesieniu do chlorofenoli. Dziwi mnie fakt, że autor podjął trud badań zastosowania w tym celu węgla kamiennego. W tej postaci węgiel ma małą powierzchnię właściwą. Natomiast łupiny można by wykorzystać w tym celu po ich powierzchniowym zwęgleniu, co zapewne doprowadziłoby do zwiększenia pojemności sorpcyjnej. Szkoda, że autor nie przeprowadził takich badań.

Liczne badania autora poświęcone były także eliminowaniem związków chloroorganicznych w procesach chemicznego i elektrochemicznego utleniania. Część pracy poświęcona była także badaniu katalitycznych efektów w utlenianiu 4-chlorofenolu oraz 2,4,6-trichlorofenolu, w tym usuwania badanych związków z wody przy użyciu nadtlenu wodoru, oraz nadsiarczanu amonu. Wyniki tych badań z zastosowaniem materiałów węglowych mają charakter nowatorski.

Krytycznie natomiast muszę odnieść się do badań w odniesieniu do wykorzystania popiołów energetycznych do usuwania związków chloroorganicznych z wody. Powszechnie użycie pochodnych 2,4-D w rolnictwie powoduje skażenie tymi związkami wód powierzchniowych, a być może i głębinowych (na temat skażenia wód głębinowych przez 2,4-D niewiele wiadomo). Zastosowanie tu popiołów spowoduje wtórne skażenie tych wód metalami ciężkimi, siarczanami, chlorkami i wielopierścieniowymi węglowodarami aromatycznymi.

W najmniejszym stopniu nie umniejsza to jednak faktu, że autor wykazał w sposób bezdyskusyjny rolę opracowanych i zastosowanych metod usuwania związków chloroorganicznych z wody. To bardzo ważne i potrzebne działania mające użyteczny charakter.



Opracowanie i sprawdzenie skuteczności tych metod uważam za niezwykle cenne doniesienie naukowe. Co więcej, uważam, że badania te są warte kontynuowania, a uzyskane nowe wyniki badań dalszej, szerokiej dyskusji. Odnosi się to również do możliwości usuwania z wody innych związków chloroorganicznych a także bromoorganicznych.

Za najważniejsze osiągnięcia naukowe w obszarze głównego celu badań dr Krzysztofa Kuśmierka uważam:

- Przeprowadzenie szerokich badań w zakresie adsorpcji wybranych chlorofenoli oraz pochodnych kwasu 2,4-D na różnych adsorbentach krzemionkowych i węglowych.
- Badanie wpływu pH, siły jonowej roztworów wodnych, z których adsorbowano badane związki chloroorganiczne, a także warunków mieszania roztworów na proces sorpcji.
- Opracowanie metody utleniania 2,4-dichlorofenolu i 2,4-D nadtlenodisiarczanem(VI) diamonu.
- Przeprowadzenie badań w zakresie katalitycznego utleniania chlorofenoli w obecności nadtlenu wodoru i wybranych materiałów węglowych.
- Badania w zakresie wykorzystanie materiałów na bazie węgla i krzemionki w konstrukcji elektrod do oznaczania związków chloroorganicznych technikami woltamperometrii.

Ocena pozostałych osiągnięć naukowych dr Krzysztofa Kuśmierka

Poza głównym celem swoich badań, autor przeprowadził ciekawe badania w innych obszarach jak np.:

- Oznaczanie wielu związków naturalnego pochodzenia w plazmie oraz moczu, a w szczególności: cysteiny i jej pochodnych, metimazolu, tioproniny, captoprilu, merkaptaminy i innych.
- Wykorzystanie torfu w usuwaniu szkodliwych związków chloru.

Wyniki tych badań opublikował w latach 2004 – 2011 w piętnastu artykułach naukowych. Wskaźnik cytowań publikacji autora spoza jego głównego obszaru badań jest znaczny i wynosi 49.01.

Bardzo pozytywnie oceniam te badania.

Autor był w latach 2014-2015 kierownikiem grantu wewnętrznego WAT pt. „Degradacja i usuwanie związków chloroorganicznych z wody”. W efekcie realizacji tego projektu powstały jego zasadnicze osiągnięcia naukowe, będące przedmiotem niniejszej oceny.

Ocena współpracy międzynarodowej habilitanta, działalności organizacyjnej i popularyzatorskiej

Pragnę podkreślić znaczny udział dr Krzysztofa Kuśmierka w prezentacji w latach 2003 - 2016 swoich wyników badań w dwudziestu międzynarodowych konferencjach naukowych w tym na dziesięciu zagranicznych, a także aż czterdziestu konferencjach krajowych.



Zastanawiać może, dlaczego habilitant pomimo znacznego dorobku eksperymentalnego i uzyskaniu ciekawych wyników swoich badań referował je ustnie jedynie tylko na dwóch krajowych konferencjach naukowych w 2006 i 2014 roku.

Habilitant jest recenzentem 14 publikacji naukowych opublikowanych w renomowanych czasopismach o cyrkulacji międzynarodowej.

W latach 2008-2016 habilitant był promotorem 34 prac dyplomowych.

Aktywność dydaktyczna dr Krzysztofa Kuśmierka związana jest z chemią analityczną. Prowadzi zajęcia ze studentami z chemii fizycznej, chemii analitycznej, analizy instrumentalnej, spektroskopii, monitoringu środowiska, a także prowadzi wykłady w j. Angielskim: Fundamentals of chromatography i Spectroscopic methods of organic structure determination.

Krytycznie muszę się jednak odnieść do braku udokumentowanej, formalnej współpracy habilitanta z zagranicą – w tym brak wspólnych publikacji z autorami z zagranicy oraz brak jego udziału w międzynarodowych projektach badawczych i stażach naukowych. Zapewne taka współpraca istnieje. Dziwić może, dlaczego habilitant nie podał szczegółów tej współpracy w autoreferacie? Ta sama uwaga dotyczy braku jego udziału w zespołach eksperckich, międzynarodowych i krajowych organizacjach oraz towarzystwach naukowych, udziału w komitetach redakcyjnych i radach naukowych czasopism. Tym bardziej, że jest recenzentem poważnych artykułów w czasopismach naukowych z listy filadelfijskiej. Ma zatem uznanie świata naukowego w obszarze realizowanych przez siebie badań.

Nagrody i wyróżnienia.

dr Krzysztof Kuśmierk otrzymał za swoje badania sześć prestiżowych nagród za działalność naukową, w tym: w 2007 r. Nagrodę zespołową Rektora Uniwersytetu Łódzkiego I stopnia za cykl publikacji pt. „Zastosowanie chromatografii cieczowej w analizie próbek biologicznych”, w 2008 nagrodę im. Aleksandra Zamojskiego w konkursie Polskiego Towarzystwa Chemicznego na najlepszą pracę doktorską obronioną w 2007 roku. Z kolei w 2009 r otrzymał nagrodę zespołową Rektora Uniwersytetu Łódzkiego I stopnia za cykl publikacji pt. „Metody separacji w fazie ciekłej w analizie płynów ustrojowych człowieka na zawartość aminotioli”. W roku 2011 otrzymał nagrodę zespołową Rektora Uniwersytetu Łódzkiego I stopnia za cykl publikacji pt. „Zastosowanie technik separacyjnych w fazie ciekłej do wyznaczania statusu redoks aminotioli w próbkach biologicznych”, a także w 2012 roku za cykl publikacji pt. „Wykorzystanie wysokosprawnej chromatografii cieczowej do analizy płynów ustrojowych na obecność i zawartość aminokwasów tiolowych”. W roku 2016 otrzymuje zespołową nagrodę Rektora Wojskowej Akademii Technicznej za osiągnięcia naukowe z zakresu „Usuwania metodami adsorpcyjnymi i katalitycznymi chloroorganicznych zanieczyszczeń wody oraz zastosowanie materiałów węglowych w elektroanalitycznym oznaczaniu ich stężeń”.



Podsumowanie dorobku naukowego dr Krzysztofa Kuśmierka.

Pan dr Krzysztof Kuśmierk jest głównym autorem czternastu publikacji naukowych ściśle związanych z tematem jego rozprawy habilitacyjnej. Wszystkie publikacje są w języku angielskim i ukazały się w czasopiśmie naukowych o cyrkulacji międzynarodowej. Sumaryczny wskaźnik cytowań tych publikacji wynosi 58.993 co uważam za bardzo dobry wynik jego pracy naukowej.

Pozostałe publikacje autora w liczbie osiemnastu opublikowane w okresie od 2009 do 2017 roku również zasługują na uznanie w odniesieniu do poziomu naukowego prezentowanego w nich dorobku naukowego autora.

Wszystkie publikacje naukowe autora – zarówno opisujące nowości naukowe przez niego uzyskane, jak i prace przeglądowe są starannie przygotowane i wyczerpująco traktujące omawiane kwestie, ale godnym podkreślenia jest fakt bogato ilustrowanych wyników badań i ich interpretacja. Pragnę również podkreślić to, że autor szczegółowo opisał procedury prowadzonych eksperymentów i analiz chemicznych pozwalając tym samym czytelnikowi na krytyczne odniesienie się do zaproponowanych rozwiązań.

Pozwala to recenzentowi na rzetelną ocenę uzyskanych przez autora wyników badań.

Dlatego bardzo wysoko oceniam sposób komunikacji autora z czytelnikiem i formę prezentowania swoich wyników badań.

Wszystko to świadczy to o poznawczej naturze Pana dr Krzysztofa Kuśmierka i może imponować w zakresie podjęcia przez niego dużego zakresu badań fizykochemicznych i nowoczesnych metod analitycznych. W moim przekonaniu Pan dr Krzysztof Kuśmierk jest już uznanym naukowcem o wyspecjalizowanym profilu badawczym i mającym bogaty dorobek naukowy.

OCENA:

Biorąc pod uwagę całokształt dorobku naukowego i organizacyjnego, a szczególnie duże zaangażowanie habilitanta w badania w zakresie usuwania szkodliwych związków chloroorganicznych ze środowiska **moja ocena wniosku o nadanie dr Krzysztofowi Kuśmierkowi stopnia doktora habilitowanego jest pozytywna.**

Wnoszę zatem do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej o nadanie Panu dr Krzysztofowi Kuśmierkowi stopnia naukowego doktora habilitowanego w dziedzinie nauk chemicznych, w dyscyplinie chemia.

prof. dr hab. inż. Adam Grochowalski