

Dr hab. Mariusz Kluska, prof. UPH
Instytut Nauk Chemicznych
Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny
w Siedlcach

Siedlce, 2020-07-06

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Diany Gordon pt. „*Badanie przemian bojowych środków trujących i materiałów wybuchowych w środowisku Morza Bałtyckiego*”, wykonanej na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej im. Jarosława Dąbrowskiego w Warszawie, pod kierunkiem prof. WAT dr hab. inż. Stanisława Popiela

1. Przedmiot i wstępna ocena rozprawy doktorskiej

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska na temat „Badanie przemian bojowych środków trujących i materiałów wybuchowych w środowisku Morza Bałtyckiego”, została napisana przez mgr inż. Dianę Gordon pod kierunkiem prof. WAT dr hab. inż. Stanisława Popiela i dotyczy aktualnego problemu zanieczyszczenia środowiska Morza Bałtyckiego bojowymi środkami trującymi (BST) i materiałami wybuchowymi (MW). Zarówno bojowe środki trujące, jak i materiały wybuchowe w środowisku Morza Bałtyckiego ulegają licznym przemianom. Podjęty w niniejszej pracy problem sięga aż 1945 roku, kiedy to w trakcie Konferencji Poczdamskiej podjęto decyzję o likwidacji pozostałych po II Wojnie Światowej zapasów niemieckiej amunicji chemicznej i konwencjonalnej. Wówczas, w wyniku tych postanowień w Morzu Bałtyckim zatopiono różne jednostki amunicji m.in.:

bomby i pociski artyleryjskie zawierające materiały wybuchowe oraz bojowe środki trujące o łącznej masie blisko 50 tys. ton.

Biorąc pod uwagę procesy korozyjne, a także możliwość uwalniania się substancji niebezpiecznych do wody i osadów dennych można stwierdzić, że problem zalegania amunicji w Bałtyku jest bardzo istotny, zarówno dla użytkowników morza jak i całego ekosystemu morskiego. W znacznej części przypadków nie jest znana dokładna lokalizacja zatopionej amunicji, pomimo tego, że oficjalnymi strefami zatopienia były: Głębia Gotlandzka i Głębia Bornholmska.

Różnorodność form działalności człowieka prowadzi do wzrostu zanieczyszczeń środowiska, które może powodować nieodwracalne skutki, tak bardzo istotne dla równowagi ekosystemu. Odnosi się to zarówno do organizmów roślinnych jak i zwierzęcych, jednak najbardziej namacalnym wpływem jest oddziaływanie substancji szkodliwych na organizm człowieka. Konieczność systematycznego kontrolowania jakości różnych elementów środowiska, w tym przypadku Morza Bałtyckiego, stawia przed analitykami coraz wyższe wymagania i wyzwania dotyczące opracowywania nowych rozwiązań metodycznych oraz aparaturowych.

W przypadku przemian bojowych środków trujących i materiałów wybuchowych omawianych w niniejszej rozprawie, problem stanowi fakt, iż nie do końca znane są skutki ich oddziaływania na środowisko Morza Bałtyckiego w czasie oraz na organizmy w nim żyjące. Stąd też, Autorka pracy słusznie podjęła się próby rozpoznania i oszacowania ryzyka środowiskowego związanego z tym problemem. Tak więc, podjęcie tematyki pracy z tego zakresu należy uznać za bardzo aktualne i mające duże znaczenie praktyczne. Przeprowadzone badania obejmowały opracowanie czułych i precyzyjnych metod analizy bojowych środków trujących i materiałów wybuchowych oraz

produktów ich degradacji, które stwarzają zagrożenie dla ekosystemu Morza Bałtyckiego. W tym celu wykorzystano nowoczesne metody chromatografii gazowej i cieczowej połączonej z tandemowymi detektorami mas (LC-MS/MS, GC-MS/MS) oraz analizy NMR. Zbadano przemiany, jakim BST, MW i produkty ich degradacji ulegają w biotycznych i abiotycznych warunkach środowiska osadów dennych pochodzących z Morza Bałtyckiego. W warunkach laboratoryjnych przeprowadzono również bardzo cenne pomiary kinetyki przemian wybranych BST oraz MW i produktów ich degradacji, które pozwoliły oszacować szybkość rozkładu związków przedostających się do środowiska morskiego ze skorodowanej amunicji. Otrzymane wyniki w przyszłości mogą być wykorzystane do oszacowania zagrożenia ekologicznego związanego z amunicją zatopioną w Morzu Bałtyckim. W związku z powyższym, trudno nie zgodzić się z Autorką pracy, że konieczne jest prowadzenie różnych form kontroli antropogennej działalności człowieka poprzez kontrolę i monitoring. W przypadku niniejszej rozprawy Autorka prowadziła monitoring najwolniej zachodzących przemian przez ponad 9 miesięcy, dzięki czemu uzyskała bardzo wiarygodne wyniki.

Ocenianą rozprawę doktorską stanowi opracowanie składające się ze 148 stron. Układ pracy jest przejrzysty i standardowy jak dla rozpraw doktorskich. Praca podzielona jest na 5 rozdziałów głównych zawierających 33 tabele i aż 93 rysunki. Tekst, tabele i rysunki są również przejrzyste i czytelne. W zależności od omawianej tematyki każdy z rozdziałów dodatkowo podzielono jeszcze na podrozdziały. Oprócz zawartych na końcu rozprawy wniosków Autorka zamieściła również: 126 pozycji cytowanej literatury, dorobek naukowy oraz streszczenie w języku polskim i angielskim. Uzupełnieniem, które należy pochwalić i dość często pojawia się obecnie w pracach doktorskich jest spis objaśnień skrótów i akronimów umieszczony na początku rozprawy doktorskiej.

2. Merytoryczna ocena pracy doktorskiej

Oceniając pod względem merytorycznym niniejszą rozprawę należy podkreślić, że poszczególne składowe pracy są przedstawione w odpowiedniej kolejności, w sposób zwięzły i stopniowo rozszerzający w niezbędne elementy potrzebne do dyskusji naukowej zawartych w niej celów badań. We wstępie rozprawy Autorka wprowadza czytelnika w problematykę rozprawy z uwzględnieniem badania przemian bojowych środków trujących i materiałów wybuchowych jakim ulegają w środowisku Morza Bałtyckiego. Wskazuje również priorytetowe zagadnienie pracy, którym było prześledzenie ścieżek przemian wybranych związków chemicznych z grup BST i MW w produkty ich degradacji oraz zbadanie kinetycznych i energetycznych aspektów przemian substratów (BST i MW) w produkty.

W części literaturowej pracy Doktorantka dość szczegółowo scharakteryzowała bojowe środki trujące z uwzględnieniem poszczególnych ich grup, tj.: związków paralityczno-drgawkowych, nekrozujących, duszących, drażniących, ogólnotrujących i psychotoksycznych. Omówiła także przemiany chemiczne iperytu siarkowego i Clarku I. Scharakteryzowała materiały wybuchowe z uwzględnieniem kilku grup, tj.: kruszących, inicjujących, miotających i mieszanin pirotechnicznych. Dokonała również przeglądu literaturowego dotyczącego przemian chemicznych wybranych materiałów wybuchowych (trotylu i heksogenu). Część teoretyczną rozprawy kończy przekrój dotychczas opisanych w literaturze informacji dotyczących amunicji zatopionej w Morzu Bałtyckim.

W rozdziale drugim Doktorantka dość skrupulatnie przedstawiła cel i zakres niniejszej rozprawy. Wskazała, że głównym celem pracy było systematyczne zbadanie przemian BST i MW w trzech rodzajach środowisk: w wodzie oraz osadzie dennym (jałowym i niejłowym) pobranym z dna Morza

Bałtyckiego. Przeprowadzone badania przemian BST i MW umożliwiły sprawdzenie czy reakcje hydrolizy, będące głównym szlakiem degradacji większości BST, zachodzą szybciej w warstwie wody czy w osadzie dennym oraz jaki udział w procesach degradacji poszczególnych BST i MW mają mikroorganizmy występujące w osadzie. Należy podkreślić, że najistotniejszym zagadnieniem w przeprowadzonych badaniach było opracowanie i optymalizacja metod analizy BST i MW, wyznaczenie kinetyki ich przemian oraz określenie parametrów walidacyjnych opracowanych metod analitycznych.

Uwzględniając aktualny stan wiedzy na temat bojowych środków trujących oraz materiałów wybuchowych występujących w środowisku Morza Bałtyckiego oraz przedstawione tezy pracy, Autorka podjęła się następujących zagadnień badawczych:

- opracowania i optymalizacji bardzo czułych metod analizy wybranych bojowych środków trujących, materiałów wybuchowych oraz produktów ich degradacji w próbkach wody i osadów dennych z wykorzystaniem technik chromatograficznych w połączeniu z tandemową spektrometrią mas,
- wyznaczenia kinetyki przemian wybranych bojowych środków trujących i materiałów wybuchowych w symulowanych warunkach środowiska morskiego,
- zastosowania opracowanych metod do analizy ilościowej próbek osadów dennych pobranych z różnych rejonów Morza Bałtyckiego pod kątem obecności bojowych środków trujących, materiałów wybuchowych oraz produktów powstających w wyniku rozkładu wymienionych związków.

W celu realizacji aktualnego i ważnego pod względem praktycznym w zamiarze zadania, jak wynika z wytyczonego celu, Autorka bazowała na ścisłym współdziałaniu z Promotorem rozprawy. Poszczególne zadania

przedstawione w celu rozprawy zostały zrealizowane dzięki zastosowaniu metodyk i urządzeń opisanych w części eksperymentalnej. Przeprowadzone badania obejmowały opracowanie czułych i precyzyjnych metod analizy bojowych środków trujących i materiałów wybuchowych oraz produktów ich degradacji, które stwarzają zagrożenie dla środowiska Morza Bałtyckiego. Badania te podzielono na dwa główne etapy. Pierwszym z nich było opracowanie i optymalizacja chromatograficznych metod oznaczania wybranych związków. Z kolei drugi etap badań obejmował systematyczne monitorowanie przemian iperytu siarkowego, Clarku I, trotylu i heksogenu oraz produktów ich degradacji w środowisku osadu dennego, wyznaczenie krzywych kinetycznych tych przemian oraz identyfikacja powstających produktów reakcji z wykorzystaniem opracowanych metod analitycznych. Poprawność prowadzonych badań w warunkach laboratoryjnych sprawdzano poprzez porównanie otrzymanych wyników z wynikami analiz próbek środowiskowych pod kątem obecności badanych związków oraz powstałych produktów degradacji.

W związku z tym, że zatopione bojowe środki trujące i materiały wybuchowe wpływają niekorzystnie na środowisko Morza Bałtyckiego, bardzo potrzebny jest monitoring pod kątem występowania tychże substancji w Morzu. Za najważniejsze dokonania Doktorantki należy uznać:

- Opracowanie metod analizy bojowych środków trujących, materiałów wybuchowych i produktów ich degradacji, które pozwalają na identyfikację analizowanych związków na bardzo niskich poziomach stężeń, rzędu pojedynczych $\mu\text{g/kg}$;
- Wyznaczenie stałych szybkości procesu degradacji iperytu siarkowego, Clarku I, trotylu i heksogenu w trzech różnych środowiskach: w wodzie

oraz w jałowym i niejałowym osadzie dennym pochodzącym z Morza Bałtyckiego;

- Wykazanie, że rozpuszczalność badanych bojowych środków trujących i materiałów wybuchowych w wodzie ma kluczowe znaczenie podczas procesów ich degradacji, np. mała rozpuszczalność Clarku I w wodzie jest głównym czynnikiem limitującym szybkość reakcji hydrolizy;
- Wykazanie, że w warunkach tlenowych w osadzie dennym iperyt siarkowy w ciągu reakcji następnych ulega hydrolizie do tiodiglikolu (produkt pośredni), a następnie utlenianiu do sulfotlenku tiodiglikolu (produkt końcowy), zaś w warunkach beztlenowych zachodzi jedynie reakcja hydrolizy, która biegnie wolniej, niż w środowisku tlenowym.
- Wykazanie, że po upływie 3 miesięcy od momentu skażenia próbek osadu dennego iperytem siarkowym, a następnie przechowywaniu ich w temperaturze 20°C nadal można było wykryć obecność iperytu. Poza tym, w próbkach zbadanych po tym czasie wykryto także tiodiglikol, sulfotlenek tiodiglikolu oraz 1,2,5-tritiepan, co świadczy, że nawet niewielka ilość iperytu siarkowego powoduje długotrwale utrzymujące się skażenie. Natomiast w warunkach dna morskiego, gdzie temperatura wynosi ok. 4°C, procesy degradacji będą przebiegały jeszcze wolniej, co wskazuje na długotrwałe zagrożenie dla organizmów żywych i negatywne skutki środowiskowe;
- Wykazanie, że mikroorganizmy obecne w osadzie dennym nie biorą znaczącego udziału w procesach degradacji Clarku I;
- Zidentyfikowanie ośmiu produktów degradacji trotylu w osadzie dennym, a dla sześciu z nich wyznaczenie zależności zmiany stężenia w osadzie od

czasu. Związkami pojawiającymi się w najwyższych stężeniach były: 2,6-dinitro-4-aminotoluen i 4,6-dinitro-2-aminotoluen;

- Wykazanie, że w osadzie niejałowym w temperaturze 4°C trotyl ulega 3,3-krotnie szybszej degradacji, niż w osadzie jałowym i 5,3-krotnie szybszej niż w wodzie, co wskazuje na znaczący udział mikroorganizmów w procesach jego degradacji.
- Wykazanie, że spośród przebadanych obszarów największym skażeniem charakteryzuje się Głębia Bornholmska, ponieważ wykryto tam największe ilości związków arsenoorganicznych, chloroacetofenonu, heksogenu, a także iperytu siarkowego, trotylu i produktów ich degradacji;

Przeprowadzone w niniejszej pracy badania z pewnością przyczynią się do opracowania skutecznych metod neutralizacji bojowych środków trujących i materiałów wybuchowych, składowanych szczególnie w Morzu Bałtyckim. Opracowane przez Autorkę rozprawy procedury analityczne zostały zaadoptowane do oznaczeń tych związków w próbkach rzeczywistych na stosunkowo niskim poziomie wykrywalności. Podkreślając osiągnięcia Doktorantki warto zwrócić uwagę także na szeroki zakres przeprowadzonych badań eksperymentalnych, które z pewnością zostaną wykorzystane do badania monitoringu przemian i neutralizacji bojowych środków trujących i materiałów wybuchowych oraz produktów ich degradacji.

Oczywiście, jak w każdej tego typu pracy można znaleźć pewne niedociągnięcia i błędy edytorskie, które nie dyskwalifikują wyników przeprowadzonych badań i nie mają większego znaczenia. Natomiast czytając rozdział wyniki badań i ich dyskusję nasunęły mi się pytania/sugestie, na które spodziewam się uzyskać komentarz od Doktorantki podczas obrony niniejszej pracy:

1. Dlaczego nie przeprowadzono badań w środowisku wody morskiej, syntetycznej wody morskiej lub wpływu poszczególnych czynników np. poziomu zasolenia lub obecności wybranych zanieczyszczeń na szybkość i kierunek badanych przez Panią przemian? Dodatkowo suchy, jałowy osad denny w celu przywrócenia pierwotnej wilgotności zalewany był wodą dejonizowaną, natomiast do osadu niejałowego dodawano wcześniej oddzieloną wodę morską. Mogło to zróżnicować wyniki badań - proszę o komentarz.
2. W trakcie analizy próbek środowiskowych wykonała Pani bardzo dużo żmudnej pracy, ale odczuwam lekki niedosyt w opisie uzyskanych wyników, tzn.:
 - brak porównania MW z BST – czy obie grupy związków chemicznych występowały jednocześnie, w tych samych próbkach?
 - brak zestawienia w obrębie samych BST i MW – które produkty degradacji występowały w największych ilościach?Zestawienia takie umożliwiłyby łatwiejsze wyciągnięcie wniosków dotyczących np. stopnia rozkładu zatopionej amunicji.

3. Ocena końcowa

Podsumowując należy podkreślić, że w toku zaplanowanych i przeprowadzonych badań Autorka zrealizowała stawiane sobie cele i prawidłowo przedstawiła wynikające wnioski. Dobór cytowanej literatury z uwzględnieniem najnowszych pozycji jest poprawny a przeprowadzona dyskusja świadczy o znajomości i zrozumieniu przez Doktorantkę poruszanych w pracy zagadnień. Przedmiot i zakres pracy jest znaczący, a przeprowadzone badania mają charakter nowatorski, praktyczny i użyteczny. Jakość przeprowadzonych przez Autorkę badań jest wysoka i zasługuje na uznanie, zaś

uwagi zawarte w recenzji mają charakter dyskusyjny i nieumniejszają wartości pracy.

Uważam, że recenzowana praca mgr inż. Diany Gordon spełnia warunki i wymagania stawiane rozprawom doktorskim w świetle obowiązujących przepisów, określonych ustawą o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z dnia 21.06.2016, poz. 882 oraz art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14.03.2003r.). Dlatego wnioskuję do Rady Dyscypliny Wydziału Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie o dopuszczenie rozprawy doktorskiej mgr inż. Diany Gordon do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

4. Wniosek o wyróżnienie rozprawy

Pani mgr inż. Diana Gordon ma imponujący dorobek publikacyjny: jest współautorką 5 publikacji z listy filadelfijskiej, o sumarycznym Impact Factor wynoszącym 21.594, zaś punktów ministerialnych 580. Uzyskane wyniki badań prezentowała na 10 konferencjach krajowych oraz 2 międzynarodowych. W sumie Doktorantka przedstawiła 33 postery. Uzyskanie takiego dorobku naukowego było możliwe dzięki ważności prowadzonych badań oraz ich praktycznego wykorzystania. Poza tym recenzowana praca wnosi istotne elementy nowości naukowej. Pani mgr inż. D. Gordon była również wykonawcą w 8 grantach badawczych, zaś jednym grantem (RMN08-682/2017) kierowała osobiście. Wysoka ocena dorobku naukowego Pani mgr inż. D. Gordon oraz szeroki zakres przeprowadzonych badań o znaczeniu praktycznym i użytecznym potwierdzają zasadność mojego wniosku o wyróżnienie niniejszej rozprawy doktorskiej.



dr hab. Mariusz Kluska, profesor UPH