



UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA W POZNANIU

Wydział Chemii  
Zakład Analizy Wody i Gruntów

---

Prof. zw. dr hab. Jerzy Siepak

07.07.2020r.

Wydział Chemii

Uniwersytet im A. Mickiewicza

w Poznaniu

## **Recenzja**

### **pracy doktorskiej mgr inż. Diany Gordon zatytułowanej „Badania przemian bojowych środków trujących i materiałów wybuchowych w środowisku Morza Bałtyckiego”**

#### **1. Przedmiot recenzji**

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska napisana przez Panią mgr inż. Dianę Gordon pt. „Badania przemian bojowych środków trujących i materiałów wybuchowych w środowisku Morza Bałtyckiego” ubiegającej się o stopień naukowy doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne. Promotorem rozprawy jest profesor WAT dr hab. inż. Stanisław Popiel z Wojskowej Akademii Technicznej im. Jarosława Dąbrowskiego z Wydziału Nowych Technologii i Chemii w Warszawie.

## 2. Ocena wstępna rozprawy doktorskiej

Praca ma charakter praktyczny, użyteczny w stosunku do zatopionych w Morzu Bałtyckim bojowych środków trujących (BST) i materiałów wybuchowych (MW). Degradacja naturalna tych środków i materiałów stwarza coraz większe zagrożenie dla ekosystemu Morza Bałtyckiego. Celem rozprawy doktorskiej było przebadanie przemian BST i MW w wodzie oraz osadach dennych. Przebadano reakcje hydrolizy wyznaczając parametry kinetyczne oraz określono wpływ mikroorganizmów w osadach dennych na procesy degradacji wybranych BST.

Praca doktorska wymagała wypracowania odpowiedniej metodyki badań, obejmującej kilka głównych etapów. Etap pierwszy jest najważniejszy, bowiem pobieranie próbek wody i osadów, przygotowanie próbek do analizy oraz optymalizacja procesów ekstrakcji jest odpowiedzialna za prawdziwy wynik pomiaru. Kolejny etap to dobór i optymalizacja metod analitycznych sprzężonych, w tym chromatografii gazowej i cieczowej połączonej z tandemowymi detektorami mas (LC-MS/MS, GC-MS/MS) oraz analizy NMR, w celu jakościowego i ilościowego oznaczenia produktów degradacji BST i MW. Cennym działaniem analitycznym było wyznaczenie parametrów walidacyjnych. Trzeci, kluczowy element rozprawy stanowiło określenie dróg degradacji wybranych BST i MW w zależności od temperatury, zawartości tlenu oraz obecności mikroorganizmów. Najcenniejsze w pracy laboratoryjnej były pomiary kinetyki przemian wybranych BST oraz MW i produktów ich degradacji w warunkach laboratoryjnych. Badania pozwoliły oszacować szybkość rozkładu związków przedostających się do środowiska morskiego ze skorodowanej amunicji chemicznej zalegającej dno morskie.

Praca doktorska jest obszerna i liczy 148 stron. Układ pracy jest klasyczny, podzielony na część teoretyczną (literaturową), metodykę badań, wyniki badań i dyskusję, wnioski, literaturę, dorobek naukowy i streszczenia

w języku polskim i angielskim. Cel rozprawy jest konsekwentnie realizowany w pracy doktorskiej poprzez wymienione wyżej rozdziały.

### **3. Merytoryczna ocena pracy doktorskiej**

Kontynuując ocenę rozprawy, chciałbym się skupić na osiągnięciach Doktorantki zawartych w przedłożonej pracy. Część teoretyczna pracy zawiera w sposób zwięzły zapisane wszystkie niezbędne elementy potrzebne do swobodnej dyskusji naukowej. Tematyka rozprawy jest mi bliska, ponieważ jestem oficerem (w stanie spoczynku) wojsk chemicznych oraz recenzentem podobnej rozprawy doktorskiej. Obecnie mam możliwość oceny postępu badań środowiskowych (Morza Bałtyckiego) na przykładzie przedłożonej pracy doktorskiej.

Wstęp do pracy doktorskiej dobrze wprowadza czytelnika w problematykę rozprawy. Część literaturowa obejmuje przegląd bojowych środków trujących (paralityczno-drgawkowych, nekrozujących, duszących, drażniących, psychotoksycznych i ogólnotrujących). Dokonano przeglądu przemian chemicznych wybranych bojowych środków trujących na przykładzie iperytu siarkowego i Clarku I. Dokonano analizy materiałów wybuchowych (w kolejnym rozdziale) na kruszące, inicjujące, miotające i mieszaniny pirotechniczne oraz przedstawiono przemiany chemiczne trotylu i heksogenu.

Bardzo cennym podrozdziałem jest zatopiona amunicja w Morzu Bałtyckim. Wcześniej oceniłem cel i zakres rozprawy a z części doświadczalnej aparaturę oraz metodykę prowadzenia badań, która jest w tej tematyce specyficzna. Najważniejszym rozdziałem są otrzymane wyniki badań i ich dyskusja i właśnie nad tym materiałem badawczym, chciałbym się skupić. Cennym badaniem było wyznaczenie rzędowości reakcji i metodyka obliczania stałych szybkości reakcji w wybranych temperaturach: od 4°C do 70°C. Stwierdzono, że szybkość badanych przemian zależy tylko od stężenia jednego

z reagentów, co wskazuje na to, że badane reakcje są przemianami pierwszego rzędu.

Obliczenia energii aktywacji reakcji hydrolizy wykonano wykorzystując równanie Arrheniusa. Stwierdzono, że im większa jest wartość energii aktywacji, tym silniej stała szybkości zależy od temperatury. Wykazano, że głównym szlakiem przemian iperytu siarkowego jest jego hydroliza, a następnie utlenianie powstałego tiodiglikolu do sulfotlenku tiodiglikolu. Świadczy to o tym, że przemianę tiodiglikolu do sulfotlenku tiodiglikolu determinuje obecność tlenu w środowisku reakcji. Na dnie morskim temperatura wynosi około 4°C, a iperyt jest w postaci stałej (lub półpłynnej masy), procesy degradacji będą biegły jeszcze wolniej, co powoduje długotrwałe zagrożenie dla organizmów żywych i negatywne skutki środowiskowe.

Określając przemiany chemiczne Clarku I w wodzie stwierdzono, że w wyniku hydrolizy powstaje kwas difenyloarsenawy, który dimeryzuje do tlenku bis(difenyloarsenowgo). Następnie w wyniku utlenienia powstaje kwas difenyloarsynowy na piątym stopniu utlenienia arsenu. Natomiast przemiany Clarku I w osadzie dennym zachodzą dużo wolniej niż w wodzie. Stwierdzono, że mikroorganizmy obecne w osadzie dennym nie biorą znaczącego udziału w procesach degradacji Clarku I. Z kolei przemiany chemiczne trotylu w wodzie wskazują, że czas połowicznego zaniku wynosi prawie 4 lata dla temperatury 4°C (temperatura przy dnie Morza Bałtyckiego) a to świadczy o dużej trwałości trotylu. Natomiast degradacja trotylu w niejałowym osadzie dennym zachodzi 3,3 razy szybciej, niż w osadzie jałowym i 5,3-krotnie szybciej niż w wodzie. Wynika to prawdopodobnie z wpływu mikroorganizmów znajdujących się w osadach dennych na szybkość degradacji trotylu. Należy stwierdzić, że w próbkach osadów dennych zidentyfikowano sześć produktów rozkładu 2,4,6-trinitrotoluenu (TNT). Zanik trotylu przebiega zgodnie z mechanizmem reakcji pseudo pierwszego rzędu, co potwierdza dobre dopasowanie punktów doświadczalnych do krzywej wykładniczej. Można stwierdzić, że degradacja

trotylu na ścieżce utleniającej zachodzi według kinetyki reakcji następczych a produktem końcowym jest 1,3,5-trinitrobenzen. Stwierdzono, że przemiany chemiczne heksogenu w wodzie zachodzą wolniej, ponieważ związek ten jest słabo rozpuszczalny w wodzie i nie ulega hydrolizie, co świadczy, że jest trwały – w środowisku wodnym. Natomiast w osadach dennych związek ten łatwiej ulega degradacji, szybciej niż w wodzie.

Badania degradacji BST i MW w warunkach laboratoryjnych zostały potwierdzone na próbkach rzeczywistych pobranych z miejsc skażeń w Morzu Bałtyckim. Są to wyniki bardzo cenne w cyklu badań. I tak, w Zatoce Gdańskiej nie wykryto iperytu, lecz wykryto difenylochloarsynę, heksogen i trotyl. Na obszarze Ławicy Orlej wykryto: heksogen, trójnitrotoluen, difenylochloarsynę i fenylodichloarsynę. W Zatoce Meklemburskiej wykryto iperyt siarkowy, heksogen oraz związki arsenoorganiczne. Natomiast w Zatoce Kilońskiej wykryto heksogen, trotyl oraz związki arsenoorganiczne. Próbkę pobraną z Głębi Bornholmskiej zawierały najwięcej związków powstałych w wyniku degradacji BST i MW. Głównie były to związki pochodzące z degradacji iperytu siarkowego oraz związki arsenoorganiczne, trotyl, chloroacetofenon i heksogen w większości próbek na poziomie 100ng/g suchej masy. Tych związków nie powinno być w toni wodnej i w osadach dennych. Świadczy to o korozji amunicji i wydobywaniu się ich do ekosystemu Morza Bałtyckiego i skażaniu wód środowiska, co staje się bardzo niebezpieczne.

Wnioski wynikające z badań w pracy doktorskiej są wyjątkowo cenne, bo wskazują na konieczność ratowania zagrożonego ekosystemu Morza Bałtyckiego. Wnioski są znaczącym osiągnięciem naukowym Doktorantki w trudnym, pionierskim temacie.

Reasumując, stwierdzono, że:

1. Opracowane metody analizy bojowych środków trujących, materiałów wybuchowych i produktów ich degradacji pozwalają na identyfikację

analizowanych związków na bardzo niskich poziomach stężeń ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), zarówno w próbkach środowiskowych jak i laboratoryjnych.

2. Przeprowadzone badania pozwoliły na wyznaczenie stałych szybkości procesu degradacji iperytu siarkowego, Clarku I, trotylu i heksogenu w trzech różnych środowiskach: w wodzie oraz w jałowym i niejłowym osadzie dennym pochodzącym z Morza Bałtyckiego.
3. Rozpuszczalność badanych bojowych środków trujących i materiałów wybuchowych w wodzie ma kluczowe znaczenie podczas procesów ich degradacji. Szczególnie istotne jest to w przypadku Clarku I, którego mała rozpuszczalność w wodzie jest głównym czynnikiem limitującym szybkość reakcji hydrolizy.
4. W warunkach tlenowych w osadzie dennym iperyt siarkowy w ciągu reakcji następczych ulega hydrolizie do tiodiglikolu (produkt pośredni), a następnie utlenianiu do sulfotlenku tiodiglikolu (produkt końcowy). W warunkach beztlenowych zachodzi jedynie reakcja hydrolizy, która będzie wolniej, niż w środowisku tlenowym.
5. Po upływie 90 dni od momentu skażenia próbek osadu dennego iperytem siarkowym, a następnie przechowywaniu ich w temperaturze  $20^{\circ}\text{C}$  nadal można wykryć obecność iperytu. W próbkach zbadanych po tym czasie wykryto ponadto tiodiglikol, sulfotlenek tiodiglikolu oraz 1,2,5-tritriepan. Świadczy to o tym, że nawet niewielka ilość iperytu siarkowego ( $2\text{ mg}/\text{g}$ ) powoduje długotrwałe utrzymujące się skażenie. W warunkach dna morskiego, gdzie temperatura wynosi ok.  $4^{\circ}\text{C}$ , a iperyt jest w postaci stałej lub półpłynnej, procesy degradacji będą biegły wolniej, co generuje długotrwałe zagrożenie dla organizmów żywych i negatywne skutki środowiskowe.
6. Badania degradacji Clarku I wykazały, że mikroorganizmy obecne w osadzie dennym nie biorą znaczącego udziału w procesach degradacji tego związku.

7. Podczas monitorowania przemian trotylu w osadzie dennym zidentyfikowano osiem produktów jego degradacji, a dla sześciu z nich wyznaczono zależności zmiany stężenia w osadzie od czasu. Związkami pojawiającymi się w najwyższych stężeniach są: 2,6-dinitro-4-aminotoluen i 4,6-dinitro-2-aminotoluen.
8. 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. Świadczy to również o tym, że warunki panujące w środowisku osadu dennego Morza Bałtyckiego sprzyjają przyspieszeniu degradacji trotylu.
9. Analiza próbek środowiskowych wskazuje, że spośród przebadanych obszarów największym skażeniem charakteryzuje się Głębia Bornholmska. Wykryto tam największe ilości związków arsenoorganicznych, chloroacetofenonu, heksogenu, a także iperytu siarkowego, trotylu i produktów ich degradacji.
10. Wszystkie poczynione w pracy obserwacje mogą przyczynić się do opracowania skutecznych metod neutralizacji bojowych środków trujących i materiałów wybuchowych w środowisku naturalnym. Uważam, że obecnie najważniejszym celem Doktorantki powinno być wdrożenie uzyskanych wyników w kierunku komercjalizacji badań.

Podsumowując, stwierdzam, że rozprawa jest wartościowym źródłem wiedzy na temat kierunków samorzutnej degradacji bojowych środków trujących i materiałów wybuchowych w środowisku Morza Bałtyckiego. Ilość danych i informacji zgromadzonych w rozprawie jest obszerna, co świadczy o znacznym zaangażowaniu doktorantki w realizację badań. Wyniki, ich interpretacja oraz dyskusja i wnioski są w całości przedstawione w rozprawie, a pewna ich część była zaprezentowana na konferencjach i w publikacjach

naukowych. Rozprawa napisana jest poprawnie i jasno. Drobnych niedopatrzeń i błędów edycyjnych nie omawiam, bo jest ich niewiele i nie mają większego znaczenia. Chciałbym natomiast poruszyć kwestie wymagające wyjaśnień. Podaję je poniżej licząc na komentarz w trakcie obrony rozprawy.

1. Próbki, które miały służyć zbadaniu wpływu obecności tlenu na kierunek przemian były przepłukiwane przez 10 minut azotem. Taka metoda usuwania tlenu z próbki nie umożliwia całkowitego pozbycia się tlenu uwiecznionego w porach osadu. Dlaczego nie zastosowano lepszej metodyki odtleniania próbek np. z wykorzystaniem suszarki próżniowej pracującej w atmosferze gazu obojętnego?
2. Jak wiadomo derywatywacja jest procesem dość złożonym i uciążliwym, a w jej trakcie po dodaniu czynnika derywatyżującego próbka jest ogrzewana. Czy w tak skomplikowanych matrycach jakimi są osady denne proces derywatywacji przebiega do końca? Zwłaszcza, że według literatury tego typu reakcje wymagają kwaśnego środowiska, a osady często mają odczyn lekko alkaliczny.
3. Z danych literaturowych wynika, że iperyt na dnie Bałtyku znajduje się w postaci stałej lub półpłynnej, dzięki czemu może przeleżeć tam kilkadziesiąt lat w niemal niezmięnionej formie. Doświadczalnym potwierdzeniem tego zjawiska (zawartym w recenzowanej pracy) jest to, że w próbce osadu niejadalnego po 90 dniach przechowywania w temp. 20°C nadal obecny jest iperyt. Jak więc wyjaśnić fakt, że podczas badania przemian iperytu siarkowego wyznaczony w tych warunkach czas połowicznego zaniku iperytu wynosi zaledwie 19,2 godzin?

Czy można oczekiwać wyjaśnienia tych kwestii?

W przypadku pełnej akceptacji pracy doktorskiej w przyjętym trybie postępowania, przedstawiam wniosek o jej wyróżnienie, które oddzielnie uzasadnię.



#### **4. Ocena końcowa**

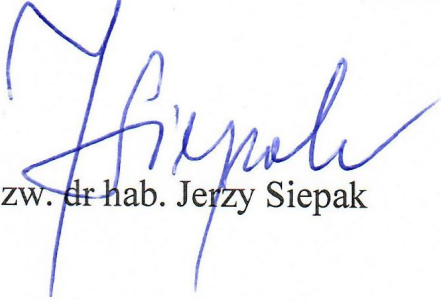
Jako recenzent specjalizujący się w analizie środowiskowej, mogę stwierdzić, że recenzowana praca doktorska mgr inż. Diany Gordon wnosi istotny dorobek naukowy i inżynierski do rekultywacji zdegradowanych miejsc w głębiach Morza Bałtyckiego.

Praca ma charakter praktyczny, użyteczny. Świadczy to o pełnym opanowaniu przez Doktorantkę problematyki badań wdrożeniowych. Praca ma również charakter nowatorski w zakresie podjętej tematyki na tym obszarze badań. Rozprawa doktorska mgr inż. Diany Gordon nie budzi zastrzeżeń merytorycznych. Recenzowana praca spełnia warunki i wymagania stawiane rozprawom doktorskim, określone 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.). Zatem, 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.

#### **5. Wniosek o wyróżnienie rozprawy**

Biorąc pod uwagę znaczące osiągnięcia naukowo-aplikacyjne Autorki rozprawy mgr inż. Diany Gordon, które zostały wykazane w powyższej recenzji z uwzględnieniem bardzo rozbudowanej pracy oraz znaczący dorobek publikacyjny, obliguje to mnie do złożenia wniosku o wyróżnienie rozprawy doktorskiej. Praca wnosi istotne elementy nowości naukowej potwierdzone praktycznie jako osiągnięcie naukowe. Imponujący jest dorobek publikacyjny. Mgr inż. Diana Gordon jest współautorką 5 publikacji z listy filadelfijskiej. Wyniki badań były prezentowane na 11 konferencjach, w tym 1 międzynarodowej. Doktorantka była aktywna prezentując 33 postery. Impact

faktor publikacji wynosi 21.594 a punktów ministerialnych 580. Mgr inż. Diana Gordon brała aktywny udział w 8 grantach badawczych jako wykonawca oraz 1 grantem kierowała osobiście (RMN08-682/2017). Parametry naukowe opublikowanych prac są wyjątkowo wysokie. Tak wysoka ocena liczbowa dorobku naukowego mgr inż. Diany Gordon dodatkowo wzmacnia mój wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.



Prof. zw. dr hab. Jerzy Siepak