UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA W POZNANIU
Wydział Chemii

Prof. dr hab. Bogusława Łęska

Poznań, 18 listopada 2022 r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ
mgr inż. Karoliny Bakalorz
pt. „**Badania przemysłowe nad otrzymywaniem wybranych chelatów mikroelementowych do zastosowania w rolnictwie**"
wykonanej pod kierunkiem dr hab. inż. Nikodema Kuźnika, prof. PŚ,
w Katedrze Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii
Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej

Recenzja została przygotowana na podstawie pisma RDICh.512.7.2022 prof. dr. hab. Wojciecha Simki Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna na Politechnice Śląskiej z dnia 28 września 2022r.

Recenzja części jawnej

Na uzyskanie wysokich plonów dobrej jakości w produkcji rolnej ma wpływ wiele czynników m.in. rodzaj gleby, warunki geograficzne i klimatyczne, ale przede wszystkim odpowiednie zaopatrzenie rośliny uprawnej w pierwiastki (makro- i mikroelementy), które są niezbędne do jej prawidłowego rozwoju. Mikroelementy, choć pobierane przez rośliny w znacznie mniejszych ilościach, wpływają na aktywowanie lub kontrolę wielu procesów życiowych. Uczestniczą w procesie fotosyntezy, przemianach związków azotu i tworzeniu białek, są aktywatorami enzymów w reakcjach biochemicznych, podnoszą odporność roślin na patogeny. Niewystarczająca ich ilość może oddziaływać niekorzystnie na wykorzystanie innych składników pokarmowych. Odgrywają one istotną rolę w środowisku glebowym, wpływając na równowagę jonową, a ich niedobór w środowisku może być przyczyną zaburzeń związanych z prawidłowym wzrostem i rozwojem roślin. Przykładowo niedobór żelaza powoduje chlorozę - chorobę, która skutecznie zaburza proces fotosyntezy, a tym samym wzrost roślin. Aby zniwelować niedobory mikroelementów, które często są trudno przyswajalne, wykorzystuje się do nawożenia różnego rodzaju związki chemiczne, wśród których wyróżnia się kompleksy oparte na syntetycznych czynnikach chelatujących. Preparaty te znane są one od wielu lat (pierwsze zmianki o nich pojawiły się w latach 50-tych ubiegłego wieku), jednakże wciąż poszukuje się nowych rozwiązań w tej dziedzinie.

Autorka recenzowanej pracy doktorskiej wpisuje się w przedstawiony nurt badań naukowych. Mgr inż. Karolina Bakalorz zajmuje się tematyką badawczą, istotną zarówno pod kątem poznawczym, jak i pozwalającą na praktyczne wykorzystanie rezultatów badań do modyfikacji obecnie istniejących technologii wytwarzania chelatów mikroelementowych do stosowania doglebowego. Praktyczny aspekt ocenianej pracy doktorskiej jest bardzo

Zakład Fizykochemii Środowiska, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
Tel. 61 8291566, e-mail: bogunial@amu.edu.pl

istotny. Praca doktorska - o charakterze doktoratu wdrożeniowego - została wykonana w Katedrze Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej pod kierunkiem dr. hab. Nikodema Kuźnika, prof. PŚ, we współpracy z opiekunem naukowym z ramienia firmy Intermag, promotorem pomocniczym, dr. inż. Krzysztofem Ambroziakiem.

Oceniana dysertacja doktorska dzieli się na część jawną i niejawną, liczy 202 strony, zilustrowana jest 103 rysunkami i 29 tabelami. Praca napisana jest w układzie z podziałem na następujące rozdziały:

- wykaz skrótów i symboli (2 strony);
- wprowadzenie i cel pracy (1 strona);
- część jawna, którą stanowi część literaturowa (35 stron);
- część poufna, składającą się z następujących elementów:
    - część badawcza (104 strony);
    - część eksperymentalna (18 stron);
    - podsumowanie i wnioski (2 strony).

Rozprawa kończy się zamieszczonymi wykazami rysunków i tabel oraz spisem wykorzystanej literatury (Bibliografia - 231 pozycji).

Jak wspomniano na wstępnie recenzji oceniana rozprawa doktorska Pani mgr inż. Karoliny Bakalorz wpisuje się w trend poszukiwań nowych związków stanowiących bazę do wytwarzania nawozów zawierających wybrane mikroelementy: miedź (Cu), cynk (Zn), mangan (Mn) i żelazo (Fe) oraz odpowiednie związki o charakterze chelatów, z uwzględnieniem niekorzystnych warunków glebowych.

W części jawnej rozprawy Autorka w zwięzły sposób zdefiniowała i scharakteryzowała, czym jest biodegradowalność oraz przedstawiła sposoby jej badania. Następnie Doktorantka skupiła się na omówieniu i klasyfikacji ligandów zwyczajowo (najczęściej) wykorzystywanych do otrzymywania kompleksów metali do zastosowań w rolnictwie oraz znaczeniu wybranych mikroelementów, jonów metali w uprawie roślin. Mgr inż. K. Bakalorz umówiła głównie możliwości syntezy i w niewielkim stopniu biodegradacji najczęściej stosowanych ligandów: EDTA, DTPA, EDDHA, HBED, IDS, EDDS, uwzględniając także aspekt historyczny oraz charakteryzując poszczególne izomery ligandów. W tej części (np. str. 19) brakuje mi konkretnych przykładów, z jakimi jonami metali tworzone były omawiane ligandy i w trakcie obrony proszę Doktorantkę o uzupełnienie tych informacji.

W rozdziale „Znaczenie mikroelementów w uprawie roślin" Autorka przedstawiła istotność wybranych do badań podczas realizacji ocenianej pracy pierwiastków. Każdy z omawianych składników został scharakteryzowany pod kątem występowania w przyrodzie, udziału w reakcjach redoks, dostępności w zależności od wartości pH gleby, a także możliwości transportu i przyswajalności przez rośliny w określonych warunkach. Doktorantka zwróciła uwagę również na fakt, jakie mogą być skutki niedoborów (a w przypadku jonów miedzi także nadmiaru) wybranych mikroelementów dla rozwoju roślin.

Na część jawną pracy składają się informacje ogólne, które wprowadzają czytelnika w podstawowe zagadnienia powiązane z tematyką rozprawy doktorskiej. Ten fragment rozprawy napisany jest poprawnym językiem polskim, z uwzględnieniem słownictwa chemicznego. Jednakże można w nim znaleźć uchybienia natury językowej, bądź redakcyjnej. Z obowiązku recenzenta wymienię tylko niektóre z nich:

- str. 7 - „Wykaz skrótów i symboli" - co prawda skróty zaprezentowane w wykazie umieszczone na początku dysertacji są podane w porządku alfabetycznym, ale praktycznie w żadnym przypadku nie podano ich anglojęzycznej nazwy, więc najczęściej nie wiadomo, dlaczego taki skrót, czy symbol się pojawił i z czego wynika.
- str. 19, we fragmencie „EDDHA jest ligandem posiadającym 6 atomów donorowych: 2 z grup hydroksylowych pochodzących od fenolu, 2 z grup karboksylowych oraz 2 z drugorzędowych atomów azotu. Ponadto posiada chiralne atomy węgla". W mojej opinii nie zawsze są to trafne i adekwatne sformułowania.
- str. 21 – „postawienia para", zamiast „podstawienia *para*";
- str. 21 - „Nie zostało przeprowadzonych i opisanych wiele badań dotyczących biodegradowalności EDDHA" – czy Autorka miała na myśli, że „przeprowadzono niewiele badań nad biodegradowalnością EDDHA" ?

W ocenianej pracy zdarzało się Autorce używać tych samych wyrazów (bądź blisko brzmiących określeń) w jednym zdaniu, np.:

- str. 16 – w zdaniu „DTPA posiada 8 atomów donorowych, ponieważ posiada aż 5 grup karboksylowych oraz 3 grupy aminowe". Może bardziej trafne byłoby „DTPA charakteryzuje się 8 atomami donorowymi"?;
- str. 27 – „Można także dokonać podziału składników odżywczych na makroelementy (występujące w roślina w ilości >0,1% suchej masy) zaliczane do nich N, P, K, Ca, Mg S, a także na mikroelementy (występujące w ilości <0,1% suchej masy) zaliczane są do nich Cl, Fe, Cu, Mn, Zn, B, Mo, Ni.";
- str. 28 – „Jego średnia zawartość w skorupie ziemskiej wynosi 5%, natomiast w glebach zawartość żelaza wynosi około 3,5%, z czego zdecydowanie większe zawartości można znaleźć w ciężkich gliniastych glebach i niektórych glebach organicznych";
- str. 29 – „Jednakże Fenton nie odkrył mechanizmu stojącego za jego reakcją (2), a jedyne zaobserwował charakterystyczną zmianę koloru na fioletowy" – Na czym dokładnie polegała ta „charakterystyczna zmiana"?
- str. 43 – żargon naukowy - określenie „wysokie pH" zamiast „wysoka wartość pH".

W treści rozprawy nie zostało zamieszczone streszczenie dysertacji, choć w mojej opinii powinno się ono tam znaleźć.

Pomimo powyższych uwag wysoko oceniam przedstawioną do recenzji pracę doktorską, a wspomniane drobne uchybienia nie obniżają jakości prezentowanych wyników.

Oceniana dysertacja zawiera istotne informacje dotyczące nowych propozycji technologicznych, które wcześniej nie zostały opisane w literaturze. Wykonany przez

Doktorantkę szeroki wachlarz badań doświadczalnych wymagał dobrego przygotowania teoretycznego i eksperymentalnego. W trakcie obrony proszę Panią mgr inż. K. Bakalorz o informacje, które badania były wykonywane przez Nią osobiście, w których uczestniczyła, a które wykonane zostały we współpracy? Proszę także o odpowiedź, czy Autorka planuje opublikowanie wyników swoich badań (przygotowanie wniosków patentowych)?

Do najważniejszych osiągnięć pracy doktorskiej Pani mgr inż. Karoliny Bakalorz zaliczam:

- opracowanie nowej strategii syntezy liganda HBED;
- otrzymanie kompleksów HBED z jonami żelaza, manganu, cynku i żelaza;
- przeprowadzone w ramach pracy badania nad stabilnością kompleksów żelaza w zależności od wartości pH;
- całokształt badań biologicznych.

Prace eksperymentalne zostały starannie zaplanowane i zrealizowane, zaś zastosowany warsztat syntetyczny i analityczny nie budzi zastrzeżeń merytorycznych. Wyniki zinterpretowano poprawnie. Oceniana rozprawa zawiera solidny i wartościowy materiał doświadczalny. Biorąc pod uwagę powyższe fakty, stwierdzam, że przedłożona do oceny rozprawa spełnia ustawowe i zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z artykułem 18 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym. Wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej o dopuszczenie mgr inż. Karoliny Bakalorz do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

Podpisano odręcznie przez autora

Zakład Fizykochemii Środowiska, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
Tel. 61 8291566, e-mail: bogunial@amu.edu.pl