

Wydział Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki i Inżynierii Środowiska

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

Dr hab. Małgorzata Wojtkowska prof. PW

Warszawa, 31.03.2021 r.

Politechniki Warszawskiej

Wydziałem Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki

i Inżynierii Środowiska,

ul. Nowowiejska 20,

00-653 Warszawa

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Doroty Szal

pt. „Beztlenowe utlenianie metanu w ekosystemach słodkowodnych na przykładzie
zbiorników zaporowych”

Promotor pracy: dr hab. inż. Renata Gruca - Rokosz prof. Politechniki Rzeszowskiej

Podstawa formalna sporządzenia recenzji

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Doroty Szal przygotowana została na podstawie uchwały Rady Dyscypliny Inżynierii Środowisk, Górnictwa i Energetyki na Wydziale Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury Politechniki Rzeszowskiej, z dnia 3 lutego 2021 roku.

Podstawę prawną stanowi:

- umowa o dzieło nr NN/4/2021 zawarta pomiędzy Politechniką Rzeszowską im. I. Łukasiewicza z siedzibą w Rzeszowie przy ul. Powstańców Warszawy 12, reprezentowaną przez Prorektora ds. Nauki dr hab. inż. Lesława Gniewka prof. PRz a dr hab. Małgorzatą Wojtkowską prof. PW na opracowanie recenzji rozprawy doktorskiej.

Wydział Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki i Inżynierii Środowiska

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

Celowość podjętego tematu

Metan należy do grupy gazów cieplarnianych. Cząsteczki metanu są lżejsze od cząsteczek ditlenku węgla, a to znaczy, że tona metanu zawiera więcej molekuł niż tona ditlenku węgla. Jest to istotne w porównaniu mas gazów znajdujących się i emitowanych do atmosfery. Znaczenie metanu jest bardzo ważne dla efektu cieplarnianego na Ziemi. Metan absorbuje promieniowania o długościach fali leżących w zakresie tzw. „okna atmosferycznego w podczerwieni”, czyli promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali 8 – 14 μm , słabo pochłaniane przez atmosferę. Tego promieniowania nie absorbuje najpowszechniejszy gaz cieplarniany w atmosferze, jakim jest para wodna.

Średnia zawartość metanu w atmosferze wynosi 1,7 mg i obserwowany jest ciągły wzrost jego udziału. Wyniki badań wskazują, że w ciągu ostatnich 200-tu lat zawartość CH_4 w atmosferze wzrosła dwukrotnie. Metan jest gazem łatwopalnym i może ulegać reakcjom gwałtownego spalania w atmosferze tlenu. Głównym źródłem metanu w atmosferze są hydraty metanu (gazohydraty) występujące pod dnem oceanu wzdłuż krawędzi kontynentów w warunkach niskiej temperatury (około 0-5°C) i wysokiego ciśnienia. Hydraty metanu (gazohydraty) są substancją podobną do lodu, która składa się z wody w stanie stałym oraz metanu w fazie gazowej. Istotnym źródłem metanu jest też rolnictwo, a przede wszystkim hodowla przeżuwaczy. Jednym z ważniejszych źródeł emitującym metan do atmosfery są również osady dennie słodkich wód powierzchniowych. Gromadzone na dnie zbiorników i cieków wodnych osady dennie są bogate w autochtoniczną materię organiczną, która ulegając mineralizacji w warunkach beztlenowych przekształca się w metan, amoniak i siarkowodór.

Problem wytwarzania i emisji CH_4 jest istotnym wyzwaniem dla badań naukowych. Kluczowym elementem tych badań naukowych jest ocena obiegu i ilościowa

Wydział Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki i Inżynierii Środowiska

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

kontrola procesów odpowiedzialnych za krążenie metanu. Przewidywanie i określenie stopnia emisji metanu ze zbiorników wodnych, jednego z największych naturalnych źródeł CH₄, pozwoli na podniesienie poziomu ponownego użycia oraz recyklingu tego gazu, co przyczyni się do redukcji emisję do atmosfery metanu i ditlenku węgla. Doktorantka podjęła istotny problem oceny szybkości procesu beztlenowego utleniania metanu (AOM) w osadach dennych zbiorników zaporowych. Należy zaznaczyć, że dynamika funkcjonowania zbiorników retencyjnych jest różna od naturalnych zbiorników i cieków wodnych. Podjęta w rozprawie tematyka badania procesu AOM poszerza wiedzę na temat czynników decydujących o przemianach metanu w środowisku wód powierzchniowych, redukcji jego stężenia i ograniczenia jego emisji .

Syntetyczny opis rozprawy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska jest pracą eksperymentalną, przedstawioną w formie monografii wydanej przez Wydział Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury Politechniki Rzeszowskiej. Praca została wykonana pod kierunkiem dr hab. inż. Renata Gruca - Rokosz prof. Politechniki Rzeszowskiej. W pracy opracowana została część teoretyczna i doświadczalna. Rozprawa doktorska obejmuje w swej części merytorycznej uzasadnienie podjętego tematu i sześć rozdziałów oraz spis treści, rysunków i tabel, bibliografię, załączniki, streszczenia w języku polskim i angielskim. Część merytoryczna zawiera się na 110 stronach. Część uzupełniającą stanowią: załączniki na stronach 156 – 178 oraz bibliografia obejmująca 294 pozycji, głównie obcojęzycznych. Część merytoryczna zawiera tabele (16) i rysunki (33). Całość rozprawy doktorskiej, obejmująca właściwą część merytoryczną oraz część uzupełniającą, mieści się na 182 stronach.

Wydział Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki i Inżynierii Środowiska

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

Charakterystyka pracy

Dysertacja rozpoczyna się krótkim uzasadnieniem podjętego w pracy tematu. W prezentowanym uzasadnieniu Doktorantka wyjaśnia problematykę gazów cieplarnianych, w tym metanu, jednego z głównych gazów, którego stężenie w atmosferze wzrasta w ostatnich latach. Przedstawia proces beztlenowego utleniania metanu w osadach dennych wód słodkich, jako czynnik wpływający na obniżenie stężenia CH_4 w atmosferze. Uwzględniając aspekt merytoryczny pracy należy zaznaczyć, że Pani Dorota Szal swoimi badaniami wpisuje się w istotny nurt monitoringu atmosfery na bazie wielowymiarowych badań zależności, co pozwala skorelować informacje o stanie środowiska atmosferycznego z czynnikami zaburzającymi ten stan.

W rozdziale pierwszym Doktorantka dokonała przeglądu literatury w odniesieniu do obiegu węgla w środowisku. Przedstawiła charakterystykę metanu, jako gazu wpływającego na efekt cieplarniany, a w konsekwencji na zmiany klimatu ziemskiego. Omówiła źródła emisji metanu, wskazując wody powierzchniowe jako znaczący czynnik odpowiedzialny za wzrost stężenia CH_4 w atmosferze. W rozdziale tym Doktorantka wymieniła i szczegółowo omówiła procesy mineralizacji materii organicznej, deponowanej w osadach dennych. Uwzględniła warunki tlenowe i beztlenowe, wskazując utleniacze pełniące rolę akceptorów elektronów w procesach redoks. Opisała mechanizmy transportu metanu z obszarów dennych zbiornika do atmosfery. Według Doktorantki ważną rolę w redukcji stężenia CH_4 , powstającego podczas rozkładu materii organicznej, odgrywa beztlenowe utlenianie metanu (AOM). Dużą część tego rozdziału Doktorantka poświęciła właśnie procesowi AOM. W oparciu o dane literaturowe opisała znaczenie archeonów, należących do dominujących anaerobowych metanotroficznych

Wydział Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki i Inżynierii Środowiska

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

grup Archaea uczestniczących w AOM. W dalszej części tego rozdziału Doktorantka opisała biomarkery lipidowe uczestniczące w procesie AOM. Należą do nich biomarkery pochodzące od bakterii (hopanoidy i karotenoidy) i od archeonów (dialkilowe tetraetery glicerolowe DGT i GDGT).

W rozdziale drugim przedstawiony został cel i tezy pracy. Główny cel tej dysertacji to **pozyskanie informacji na temat procesu beztlenowego utleniania metanu w osadach dennych zbiorników zaporowych, co stanowi uzupełnienie wiedzy dotyczącej krążenia metanu w ekosystemach słodkowodnych**. Doktorantka jako cele szczegółowe wskazała: wyznaczenie szybkości procesu AOM w osadach; określenie roli akceptorów elektronów uczestniczących w procesie AOM; identyfikacja biomarkerów lipidowych mikroorganizmów biorących udział w procesie AOM; analiza czynników wpływających na intensywność procesu AOM.

Sformułowano trzy tezy badawcze:

- **proces beztlenowego utleniania metanu zachodzi w osadach dennych ekosystemów słodkowodnych i stanowi jeden z głównych mechanizmów zmniejszających emisję tego gazu do atmosfery;**
- **szybkość procesu AOM w środowisku słodkowodnym jest zależna od czynników abiotycznych i biotycznych charakteryzujących osady denne i/lub wody interstycjalne;**
- **w warunkach anoksydacyjnych jakie mają miejsce w osadach dennych słodkowodnych ekosystemów zbiorników zaporowych proces utleniania CH_4 przebiega najintensywniej w obecności azotanów (V) i/lub żelaza (III), zaś proces utleniania CH_4 połączony z SO_4^{2-} jest procesem najmniej korzystnym energetycznie i**

Wydział Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki i Inżynierii Środowiska

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

jego znaczenie w ekosystemach słodkowodnych jest znikome z uwagi na niskie stężenie jonów SO_4^{2-} .

W rozdziale tym przedstawiony został program badań podjętych w pracy.

Metodyka badań jest tematem rozdziału trzeciego. Przedmiotem badań były próbki osadów dennych pobranych z trzech zbiorników zaporowych – Rzeszów i Maziarnia (woj. podkarpackie) oraz Nielisz (woj. lubelskie). Badania prowadzono w trzech sezonach (wiosna, lato, jesień) w 2018 i 2019 roku. Opisując metodykę badań Doktorantka przedstawiła charakterystykę wytypowanych zbiorników zaporowych oraz metody analityczne oznaczanie parametrów fizyko-chemicznych, biomarkerów lipidowych mikroorganizmów, opisała eksperyment inkubacyjny pozwalający wyznaczyć szybkość procesu AOM, metodę kalibracji układu GC-MS i GC-BID, test szczelności wialek inkubacyjnych, metodę obliczeń szybkości procesu AOM oraz analizy statystycznej.

Rozdział kolejny otwiera część opisową uzyskanych wyników badań. W podrozdziale 4.1 opisane zostały wyniki charakteryzujące osady denne. Wyniki zostały przedstawione w tabelach i w formie graficznej. W podrozdziale tym przedstawiony został skład granulometryczny i parametry chemiczne (pH, OM, TOC, TN). Szczególną uwagę Doktorantka zwróciła na substancje humusowe, stanowiące duży udział w materii organicznej oraz analizowała udział hemicelulozy i łatwo rozkładalnej materii organicznej. Pozwoliło to na wykazanie różnic między osadami badanych zbiorników w zależności od frakcji osadów (miąższości) oraz temperatury prowadzonych badań. Analiza ta wykazała największy udział w TOC substancji humusowych, których zawartość całkowita zmieniała się z głębokością pobieranych osadów w sposób niejednoznaczny. Ocenę pochodzenia materii organicznej w osadach dennych

Wydział Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki i Inżynierii Środowiska

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

Doktorantka wykonała stosując dwa wskaźniki: stosunek C/N oraz skład izotopowy węgla organicznego $\delta^{13}\text{C}$. Do oceny wpływu na proces AOM biomarkerów lipidowych charakterystycznych dla archeonów wytypowała: archaeol, skwalan, crocetane i pristane. W podrozdziale 4.2 Doktorantka dokonała oceny składu wód interstycjalnych badanych zbiorników na podstawie stężeń jonów nieorganicznych (azotowych, siarczanów, chlorków oraz katjonów sodu, potasu wapnia, magnezu i żelaza) i zawartości form węglowych (TOC, IC, TC). Zależności pomiędzy wskaźnikami przedstawione zostały w postaci matryc korelacyjnych. W swoich eksperymentach Doktorantka wykonała też badanie szybkości procesu AOM w osadach dennych zbiorników zaporowych. Stężenia CH_4 i CO_2 oznaczane były 7-krotnie w dwóch wariantach inkubacji: z helem i z mieszaniną hel + znacznik izotopowy $^{13}\text{CH}_4$. W tym badaniu, trwającym 50 dób, oceniony został wpływ czasu na zmianę szybkości procesu oraz ilości metanu, ditlenku węgla i wartości $\delta^{13}\text{C}$ w trzech warstwach osadów: 0-5cm, 5-10 cm, 10-15 cm.

Kolejny etap badań dotyczył wpływu utleniaczy (akceptorów elektronów) na szybkość procesu AOM. Do badań wybrane zostały jony NO_3^- , SO_4^{2-} i Fe^{3+} , które były dodawane do osadów z trzech głębokości. Analizowano ich wpływ na proces AOM prowadzony w czasie 50 dób inkubacji, w trzech temperaturach – 10°C, 15 °C, 20 °C.

Ostatni podrozdział (4.4.3) pracy zawiera oceną wpływu czynników abiotycznych i biotycznych na przebieg procesu AOM. W tym podrozdziale w sposób syntetyczny Doktorantka podsumowała badania dotyczące wpływu uwzględnionych w eksperymentach parametrów na szybkość procesu beztlenowego utleniania metanu zachodzącego w osadach dennych zbiorników wód słodkich.

W rozdziale piątym Doktorantka zawarła 12 wniosków. Wnioski mają charakter poznawczy, metodyczny i praktyczny. Przedstawione wnioski służą potwierdzeniu

Wydział Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki i Inżynierii Środowiska

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

przyjętych tez pracy. W podsumowaniu Doktorantka zaznaczyła, że ilościowe opisanie zachodzących w osadach dennych procesów beztlenowego utleniania metanu w obecności akceptorów elektronów wymaga dalszych badań w warunkach *in situ*. Swoimi badaniami potwierdziła prawdziwość dwóch tez oraz stwierdziła, że teza trzecia wymaga kolejnych badań w warunkach zbliżonych do naturalnych. To pozwoliło Doktorantce wskazać kierunki dalszych badań. Powinny one dotyczyć wskazanie potencjalnych utleniaczy w warunkach *in situ* w osadach dennych zbiorników wodnych oraz identyfikacji gatunkowej i różnicowania archeonów wpływających na proces AOM.

Ocena wartości naukowej rozprawy

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr inż. Doroty Szal bardzo dobrze wpisuje się w bardzo aktualną problematykę związaną z emisją gazów cieplarnianych odpowiadających w większości za gwałtowne zmiany klimatu w historii Ziemi. Należy podkreślić bardzo efektywne połączenie etapów pracy badawczej, polegającej na analizie istotnych składników osadów dennych, zastosowanych metod w analizie biomarkerów oraz wykorzystanych metod w eksperymencie indukcyjnym do interpretacji procesu beztlenowego utleniania metanu. Na szczególną uwagę zasługuje fakt badania wpływu na proces AOM akceptorów elektronów, takich jak SO_4^{2-} , NO_3^- i Fe^{3+} . W swojej pracy badawczej Doktorantka zastosowała nowoczesne metody analityczne, do których należą oznaczenie biomarkerów lipidowych i inkubacja z wykorzystaniem izotopowego węgla organicznego ^{13}C . Oznaczenie biomarkerów lipidowych, które uczestniczą w procesie AOM, pozwoliło wskazać główne archeony, które występują w osadach dennych

Wydział Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki i Inżynierii Środowiska

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

zbiorników słodkowodnych i przyczyniają się do redukcji stężenia metanu, wytwarzanego w procesach mineralizacji materii organicznej. Zastosowanie wskaźników C/N, a szczególnie skład izotopowy węgla organicznego ^{13}C pozwoliło na wskazać pochodzenie materii organicznej kumulowanej w badanych osadach ze zbiorników zaporowych.

Uwagi szczegółowe i dyskusyjne

Praca została napisana bardzo starannie i zawiera tylko istotne informacje związane z tematem dysertacji. Zestaw tabel i rysunków jest właściwie dobrany i opracowany. Wykresy przedstawiające wyniki badań ilustrują poruszane zagadnienia i w sposób odpowiedni podsumowują procesy badawcze będące przedmiotem analiz. Jednak uwagę moja zwróciły mało czytelne wykresy, co wydaje się drobnym niedostatkim.

Nie dostrzegłam, z bardzo małymi wyjątkami, istotnie niepoprawnych konstrukcji składniowych. Doktorantka nie ustrzegła się jednak drobnych błędów edytorskich w postaci literówek i znaków interpunkcji.

Wnikliwa lektura rozprawy pozwoliła na sformułowanie kilku pytań i uwag o merytorycznym i polemicznym charakterze. Nie mają one jednak wpływu na moją końcową ocenę wartości merytorycznej rozprawy:

1. Zapisane reakcje na stronach 21 (1.1) i 27 (1.8) nie są zbilansowane, na str. 21 zapis wzoru jonu fosforanowego oraz na str. 27 jonu wodorosiarczkowego jest błędny.
2. Proszę o interpretację zdania ze strony 23: „ Szybkość ebullicji z osadów dennych zależy od głębokości wody....”!

Wydział Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki i Inżynierii Środowiska

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

3. Wydaje się, że zapis „słodkowodnych ekosystemów wodnych” jest powtórzeniem (wodnych) i jest niewłaściwy.
4. Nie wszystkie użyte w dysertacji skróty są wyjaśnione w wykazie skrótów i oznaczeń, np. N.P.P. (str. 36).
5. W rozdziale opisana została metodyka poboru próbek osadów dennych – 6 rdzeni. W tym rozdziale Doktorantka napisała, że każdy rdzeń podzielony został na trzy 5 cm warstwy, dla których badania miały być prowadzone dla trzech temperatur. Moje pytania to: dlaczego wybrano takie wartości temperatur – 10 °C, 15 °C i 20 °C oraz dlaczego dla osadów ze zbiornika Maziarnia i Nielisz w opisie wyników badań zawartości parametrów chemicznych, OM, biomarkerów, a także wskaźników wody interstycjalnej nie ma danych dla temperatury 20°C?
6. Należy stosować nazewnictwo ditlenek węgla (str. 52), a wyrażenie „kwasy humusowe” (str. 72) jest niepoprawne.
7. Czy zapis „zbiornik rzeszowski” jest poprawny (str. 93). Jaka jest nazwa geograficzna tego zbiornika ?
8. Na stronie 113 ostatnie zdanie drugiego akapitu jest niezrozumiałe. Proszę o interpretację tego zapisu podczas otwartej obrony.

Konkluzja końcowa

Doktorantka zainteresowała się bardzo istotnym i aktualnym problemem emisji metanu do atmosfery. Oceniana praca zawiera duży materiał doświadczalny, który poszerza w znacznym stopniu wiedzę dotyczącą procesu beztlenowego utleniania metanu, wpływającego na obniżenie stężenia CH₄ emitowanego ze zbiorników wodnych.

Wydział Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki i Inżynierii Środowiska

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

Przedstawione wyniki badań należą do bardzo aktualnych i z tego powodu cennych dla rozwoju nauki.

Dysertacja potwierdza posiadanie przez Doktorantkę dobrej znajomości wiedzy teoretycznej z zakresu reprezentowanej specjalności i umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowo - badawczej w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka. Przedłożona do oceny dysertacja Pani mgr inż. Doroty Szal pt „Beztlenowe utlenianie metanu w ekosystemach słodkowodnych na przykładzie zbiorników zaporowych” w sposób istotny przyczynia się do szerzenia wiedzy w zakresie oddziaływania gazów cieplarnianych, w szczególności metanu, na środowisko atmosferyczne, przyczyniając się do zmian klimatycznych wokół Ziemi.

Biorąc pod uwagę bardzo duży wkład prezentowanych wyników w naukę, stwierdzam, że oceniana przeze mnie rozprawa doktorska spełnia wymogi stawiane dysertacjom doktorskim. W związku z powyższym wnoszę do Rady Dyscypliny Inżynierii Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Rzeszowskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Doroty Szal do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

dr hab. Małgorzata Wojtkowska prof. PW

