



Prof. dr hab. Zygmunt Sadowski

Wrocław, dnia 23.09.2023r.

Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny,

Katedra Inżynierii Procesowej Technologii Polimerów i Materiałów Węglowych

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Dominiki Kufki

Praca doktorska mgr Dominiki Kufki zatytułowana „Fermentacja metanowa wybranych odpadów rolno-spożywczych w świetle analiz izotopowych węgla i wodoru” została wykonana w Zakładzie Geologii Stosowanej, Geochemii i Gospodarki Środowiskiem w Instytucie Nauk Geologicznych Uniwersytetu Wrocławskiego. Praca doktorska została wykonana pod kierunkiem Profesora dr hab. Mariusza-Orion Jędryska. Pisemna forma rozprawy doktorskiej nosi rok wydania 2023.

1. Dobór tematu, zakres i cel pracy

Współczesny świat potrzebuje taniej energii, którą będzie można wytwarzać z tanich, często odpadowych surowców. Takimi materiałami mogą być odpady rolnicze lub odpady przemysłu rolno-spożywczego. Proces ich przetwarzania można realizować w warunkach tlenowych lub beztlenowych. Proces beztlenowy (fermentacja metanowa) różni się od procesu tlenowego kompostowania tym, że w trakcie procesu powstaje biogaz, który stanowi materiał energetyczny. Biogaz składa się głównie z metanu i ditlenku węgla. Wydajność produkcji metanu w przeliczeniu na 1 m³ czynnej objętości bioreaktora zależy w dużym stopniu od doboru właściwego surowca do procesu.

Fermentacja metanowa jest realizowana w wyniku działania czterech podstawowych procesów takich jak hydroliza, acidogeneza, acetogeneza i metanogeneza. W trakcie procesu metanogenezy następuje przekształcenie prostych związków organicznych, powstałych we wcześniejszych etapach, w końcowe produktu,



jakimi są metan i ditlenek węgla. Transformacja związków organicznych w formie mieszaniny ma przebieg złożony, co powoduje, że dokładny opis tego procesu jest trudny. Identyfikacja i ilościowe określenie biodegradacji określonych odpadowych materiałów roślinnych stanowi ciągle poważne wyzwanie dla nauki. Z tej racji podjęcie prac badawczych w tym temacie jest w pełni uzasadnione. Podobnie jak uzasadniony jest wybór szerokiej gamy odpadowych materiałów biologicznych takich jak: kiszonka kukurydzy, trawa, lucerna, burak pastewny, odpady śladowca pensylwańskiego, melasy, obornika bydlęcego, oraz odpadów po gorzelnianych. Celem pracy było lepsze zrozumienie procesu fermentacji metanowej. Doktorantka realizując założony plan badań starała się udowodnić następującą tezę badawczą iż na podstawie składu izotopowego wsadu oraz otrzymanych produktów możliwe jest wyznaczenie ścieżek metagenezy.

2. Oryginalność tezy naukowej rozprawy doktorskiej.

Monitorowanie procesu beztlenowej fermentacji złożonej materii organicznej opiera się na pomiarach zmian pH zawiesiny reagującej, analizie produktów gazowych głównie metanu i ditlenku węgla, ale także lotnych kwasów tłuszczowych oraz analizie izotopowej. Zmiana składu izotopowego biogazu przyjęła mgr Dominika Kufka za podstawowy wskaźnik jak przebiega proces. Wykorzystując w badaniach szeroką gamę różnorodnej materii organicznej oraz sztuczne ich mieszaniny, Doktorantka starała się wykazać, że wytwarzanie biogazu jest w istotny sposób zależne od rodzaju użytego materiału organicznego a w przypadku mieszanin od składu użytej mieszaniny. Próba takiego podejścia do zagadnienia wydajności procesu fermentacji, została dokonana przez wykorzystanie danych z analiz izotopowych biogazów otrzymywanych w trakcie realizacji eksperymentów. Zastosowanie metody śledzenia procesu frakcjonowania izotopów w trakcie przebiegu procesu fermentacji jest, zdaniem Recenzenta, podejściem nowatorskim. Takie podejście do zagadnienie monitoringu złożonego biochemicznego procesu jest interesujące i godne poszerzenia w przyszłości.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika Wrocławska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 00001614
NIP: 896-000-58-51

Nr konta:
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



3. Stopień wiedzy i umiejętność prowadzenia badań naukowych.

Stopień wiedzy Doktorantki można ocenić na podstawie wstępu teoretycznego, który został zamieszczony w pierwszej części Rozprawy Doktorskiej. Należy zaznaczyć, że wstęp ten jest bardzo krótki. Informacje w nim zawarte są zaczerpnięte ze skryptu lub podręcznika dla studentów. Po mimo bogatej literatury, mgr Dominika Kufka cytuje 115 pozycji literaturowych, nie przedstawiono aktualnego stanu wiedzy w badanym obszarze. Taka analiza pozwoliła by ułożyć recenzowaną Rozprawę Doktorską w odpowiedni kontekście do innych prac.

Z drugiej strony należy stopień wiedzy Doktorantki ocenić na podstawie jej dorobku naukowego. Brak dołączonego do pracy doktorskiej naukowego CV mgr Dominiki Kufki nie ułatwiło tego działania. W wyniku własnych poszukiwań ustaliłem, że Doktorantka jest współautorem 3 prac w języku angielskim wydanych w czasopiśmie takich jak: „Open Geoscience”, „Geomicrobiology Journal” i „International Journal Coal Geology”, oraz 2 prac w krajowym czasopiśmie „Górnictwo odkrywkowe”. Pani mgr Dominika Kufka była „**principal investigator**” w grantie **Preludium 1** zatytułowanym „Isotopic analysis of carbon and hydrogen as an indicator to control methanogenesis process”. Na tej podstawie mogę stwierdzić, że doktoranta osiągnęła właściwy poziom wiedzy dla młodego adepta pracy naukowej.

Umiejętność prowadzenia pracy naukowej przez młodego adepta nauki sprowadza się do właściwego wykonania eksperymentu i wyciągnięcia prawidłowych wniosków z otrzymanych danych. Pani mgr Dominika Kufka podstawowe dla pracy doktorskiej eksperymenty fermentacyjne i analizy izotopowe przeprowadziła w Zakładzie Geologii Stosowanej, Geochemii i Gospodarki Środowiskiem. Jedynie analizy azotu, lotnych kwasów tłuszczowych oraz chemicznego zapotrzebowania na tlen zostały zlecone do wykonania firmom zewnętrznym. Oznacza to, że Doktoranta w wystarczający sposób opanowała sztukę prowadzenia badań eksperymentalnych i opanowała podstawowe techniki badawcze.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika Wrocławska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51

Nr konta:
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



4. Ocena zwięzłości i poziomu edytorskiego rozprawy.

Praca doktorska Pani mgr Dominiki Kufki została przygotowana przy zachowaniu tradycyjnego podziału na podrozdziały. Rozpoczyna się wstępem po który następuje krótka część teoretyczna. Po części teoretycznej przedstawiona została metodyka przeprowadzonych badań oraz wyniki badań fermentacyjnych. Następnie autorka przechodzi do dyskusji wyników głównie jest to dyskusja wyników otrzymanych z analiz izotopowych. Ta część kończy się rozdziałem „Wnioski” i spisem literatury. Prace uzupełniają streszczenia w języku polskim i angielskim oraz spis zamieszczonych w pracy rysunków i tabel. Praca liczy 129 stron, co jak na prace doktorskiej należy uznać za wyjątkowo zwięzłą. Zdaniem recenzenta rysunki 18 – 22 zostały źle wykonane. Brakuje na nich wartości punktów pomiarowych, należy dorysować oś pionową po prawej stronie i odnieść do niej wartości odzysku CO₂ i CH₄. Podobne zastrzeżenia są do jakości rysunków 23-25 na których linia zmiany pH zawieszony jest mało widoczna. W pracy znalazło się wiele zwrotów żargonowych, co powinno zostać wyeliminowane przy starannej korekcie pracy.

5. Kwestie wymagające wyjaśnienia.

Czytając recenzowaną pracę natrafiłem w kilku miejscach na pewne „potknięcia” w użytej nomenklaturze chemicznej i mikrobiologicznej, na przykład str.102 „nakład energetyczny podczas mikrobiologicznej degradacji mleczanu jest niższy niż w przypadku utleniania innych kwasów tłuszczowych np. **octanu**, **maślanu** czy **propionianu**” są to nazwy soli kwasów tłuszczowych, str. 96 nazwa bakterii jest niepełna *Clostridium* i źle zapisana.

W pracach naukowych staramy się używać precyzyjnego języka, stąd stwierdzenia „ **delikatne wahanie**”, „**uśredniony** potencjał oksydacyjno-redukcyjny **wzrasta**” lub „**wysokie dopasowanie**” powinny być eliminowane.

Na rysunku 14 zostały przedstawione wyniki składu izotopowego komponentów wykorzystanych w doświadczeniach. Wydaje się, że znacznie lepiej było by pokazanie tych danych w tabeli.



W Tabeli 6 nie podano wartości potencjału oksydacyjno-redukcyjnego mimo, że w tytule tabeli są anonsowane te wielkości.

W przypadku mieszaniny gazów mówimy o ciśnieniach parcyjnych poszczególnych gazowych składników mieszaniny. Tytuł rozdziału 7.3 „**Stężenia w biogazie**” nie wiadomo czego dotyczą.

W badaniach wpływu temperatury na proces fermentacji należy uwzględnić jedynie dane uzyskane w temperaturze 20 i 30°C. Doświadczenie w temperaturze 40°C powinno zostać powtórzone, nie można zamieszczać wyników otrzymanych w sposób błędny.

Analiza danych uzyskanych z badania składu izotopowego biogazu otrzymanego z biofermentacji różnych materiałów organicznych i ich mieszanin opiera się na równaniu bilansowym zapożyczonym z publikacji autorstwa Corbetta. Wstawiając do tego równania zamieszczone dane dotyczące $\delta^{13}(\text{substrat})$ i $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ i $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ otrzymuje się różnicę między prawą a lewą stroną równania bilansowego. Różnice te są różne dla różnych procesów i wynoszą 28,50 ‰ dla średnich wartości eksperymentu FJ4 i 25,55‰ dla średnich wartości w eksperymencie FJ5. Z czego wynikają takie różnice w bilansie?

Wykorzystanie metody śledzenia kinetyki zmian składu izotopowego produktów biodegradacji odpadów organicznych przez adaptację liniowej formy równania Rayleigh’a do ilościowego opisu frakcjonowania izotopów jest poprawna. Zastrzeżenia budzi proces aproksymacji a następnie interpretacja rezultatów bazujący na wartościach współczynników w przypadku, gdy taka interpolacja zrobiona jest na trzech punktach pomiarowych.

6. Końcowa ocena pracy.

Proces fermentacji metanowej jest procesem złożonym zależnym od wielu czynników, próba wykorzystania analizy izotopowej dla wyjaśnienia mechanizmu przebiegu procesu fermentacji należy uznać za innowacyjny i celowy. W oparciu



o zjawisko frakcjonowania izotopów można domniemywać jak realizowana jest fermentacja statyczna. Badania prowadzone przez Panią mgr Dominikę Kufkę stanowią ważny krok w poznaniu procesów metanogenezy. Czy wyniki tych badań mogą stanowić ważną wskazówkę dla technologów realizujących proces fermentacji w biogazowniach? Wydaje się że nie. Wnioski stanowiące podsumowanie pracy nie wskazują jednoznacznie, jaki materiał organiczny lub jaka mieszanka materiałów organicznych jest najlepsza dla uzyskania optymalnej wydajności w produkcji metanu. Brakuje także uściśleń dotyczących parametrów procesowych: takich jak pH, temperatura, ilość wody czy mikrobiologii procesu.

Pomimo tych niedociągnięć można uznać, że cel postawiony przez pracę doktorską został osiągnięty. Doktorantka starała się udowodnić postawioną tezę naukową, co częściowo zrealizowała. Niewątpliwie uzyskała dodatkową wiedzę dotyczącą procesu fermentacji metanowej a zwłaszcza w obszarze analizy izotopowej. Zdobyła doświadczenie laboratoryjne w prowadzeniu złożonych eksperymentów i analiz. W moim przekonaniu przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr Dominiki Kufki zatytułowana „ Fermentacja metanowa wybranych odpadów rolno-spożywczych w świetle analiz izotopowych węgla i wodoru” spełnia warunki, jakie nakłada na tego typu rozprawy **Ustawa z dnia 14 marca 2003 roku**. Zgodnie w powyższym stwierdzeniem, składałam wniosek do Rady Dyscyplin Naukowych Nauki o Ziemi i Środowisku oraz Geografia-Społeczno-Ekonomiczna i Gospodarki Przestrzennej Uniwersytetu Wrocławskiego o dopuszczenie mgr Dominiki Kufki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika Wrocławska

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614

NIP: 896-000-58-51

Nr konta:
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434