

Poznań, 14.08. 2013 r.

Prof. dr hab. Zenon Foltynowicz, prof. zw. UEP  
Katedra Towaroznawstwa i Ekologii Produktów Przemysłowych  
Wydział Towaroznawstwa  
Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

### RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr Sylwii Lipieckiej pt. „*Oznaczanie azbestu w próbkach środowiskowych z wykorzystaniem mikroskopii optycznej*”

przygotowana

na zlecenie Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Azbest jest minerałem znanym ludzkości od tysięcy lat (w Europie Południowej znany jest od ponad 2500 lat) pod takimi nazwami jak: kamień bawełniany, len kamienny, płótno niepalne, amiantus i azbest, (pochodzenia greckiego), które odzwierciedlają jego cechy związane z odpornością na ogień. Azbest jest minerałem posiadającym wyjątkowe właściwości zarówno chemiczne, jak i fizyczne. Jedną z najważniejszych jest odporność na działanie wysokich temperatur, która to cecha spowodowała, że znalazł szerokie zastosowanie jako surowiec niepalny w wielu wyrobach. Zalety azbestu takie jak: właściwości termoizolacyjne i dźwiękochłonne, wytrzymałość na rozciąganie, elastyczność, spowodowały, że w latach 60 – tych XIX wieku zaczęto wykorzystywać azbest do wyrobu niepalnej papy i linoleum. W pierwszych latach naszego stulecia mieszaniny azbestu i cementu zaczęto wykorzystywać w przemyśle materiałów budowlanych w postaci płyt, znanych powszechnie, jako eternit (wieczny!). Niestety, po dziesiątkach lat wydobywania i użytkowania okazało się, że większość jego odmian może szkodliwie wpływać na organizmy ludzkie, m.in. działać rakotwórczo.

Na temat azbestu powstało wiele artykułów, monografii, prac doktorskich, itp. opracowań. Od wielu lat znaczące i istotne dla problematyki azbestowej prace powstają na Wydziale Chemii UAM w zespole Pana Profesora Włodzimierza Urbaniaka, uznanego specjalisty w zakresie zagospodarowania odpadów m.in. azbestowych, chociaż początkowo były to prace związane z wykorzystaniem azbestu jako nośnika katalizatorów. Wykorzystując dotychczasowe spore doświadczenie grupy badawczej prof. Urbaniaka, Pani mgr Lipiecka w swojej pracy podejmuje nowatorskie badania dotyczące oznaczania zawartości azbestu w próbkach środowiskowych z wykorzystaniem mikroskopii optycznej. Wprawdzie znane są znormalizowane metody oznaczania azbestu, ale dotyczą głównie próbek powietrza. Zatem podjęcie problematyki oznaczania azbestu w innych próbkach środowiskowych – wodzie i glebie, które również narażone są na skażenie azbestem, jest bardzo aktualne i uzasadnione zarówno od strony naukowej jak i aplikacyjnej.

Tytuł przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej Pani mgr Sylwii Lipieckiej „*Oznaczanie azbestu w próbkach środowiskowych z wykorzystaniem mikroskopii optycznej*” oddaje dokładnie treści rozprawy.

Praca składa się z 8 rozdziałów (plus Wstęp, Wnioski i Streszczenie i wykazy, m.in. dorobku naukowego doktorantki) zawartych na 291 stronach. Praca jest zatem niezwykle obszerna, mimo to, pewien niedosyt spowodowany jest brakiem końcowego rozdziału zawierającego powszechnie przyjęte spisy tabel i rysunków oraz objaśnienia stosowanych skrótów. Praca zredagowana jest w klasycznym układzie z podziałem na część literaturową i doświadczalną. Ta pierwsza stanowi ok. 32% pracy.

W dwóch pierwszych rozdziałach Autorka bardzo szeroko charakteryzuje w oparciu o dostępne materiały źródłowe azbest i jego wpływ na zdrowie człowieka. Przedstawiony materiał świadczy o dobrej znajomości problematyki przez Doktorantkę i mógłby stanowić niezależną monografię. Poruszonymi aspektami są m.in. klasyfikacje wyrobów zawierających azbest – szkoda, że nie zostały podane kody klasyfikacji PKWiU (Symbol PKWiU jest warunkiem zastosowania preferencyjnej stawki VAT) a w przypadku chorób wywoływanych przez azbest także brak numerów z polskiego wykazu chorób zawodowych.

Kolejne 18 stron poświęcone jest regulacjom prawnym dotyczącym różnych aspektów postępowania z azbestem. Omówienie jest wyczerpujące, chociaż warto byłoby poruszyć problematykę uwzględniania wyrobów azbestowych w systemie REACH.

Rozdział 4 poświęcony jest szeroko pojętej problematyce wpływu azbestu na zanieczyszczenie środowiska i związanymi z tym problemami z jego usuwaniem i unieszkodliwianiem. Szczegółowo omówione zostały stosowane metody unieszkodliwiania odpadów azbestowych.

Aby stwierdzić obecność azbestu w wyrobie, ocenić skuteczność jego unieszkodliwiania czy zidentyfikować i skwantyfikować w próbce środowiskowej, niezbędne są odpowiednie metody analityczne. Problematyce oznaczania azbestu poświęcony jest ostatni, 5 rozdział części literaturowej. W pierwszej kolejności dokonuje przeglądu analitycznych metod oznaczania azbestu z podziałem na metody mikroskopowe i inne instrumentalne, tym pierwszym poświęcając więcej miejsca. Wśród innych metod omawia m.in. technikę FT IR. Szkoda, że nie dotarła do prac sygnalizujących możliwość wykorzystania połączonych technik mikroskopii optycznej i spektrometrii w podczerwieni do identyfikacji i analizy włókien azbestowych.

Autorka dość pobieżnie potraktowała zagadnienie walidacji mikroskopowych metod oznaczeń zawartości azbestu. W zasadzie oparła się na jednej publikacji poświęconej oznaczaniu azbestu podając dość ogólnikową definicję walidacji („proces, który w sposób udokumentowany i zgodny z założeniami potwierdza, że przyjęte procedury i procesy prowadzi do wiarygodnych wyników”).

Walidacja jest niezwykle ważnym zagadnieniem związanym z procesem opracowywania procedury badawczej. Wg normy PN-EN ISO 9000:2005 *Systemy zarządzania jakością. Podstawy i terminologia*, walidacja to: potwierdzenie poprzez przedstawienie obiektywnego dowodu, że zostały spełnione wyspecyfikowane wymagania dotyczące konkretnego, zamierzonego użycia lub zastosowania. Walidacja metody to nadanie jej cech trafności, sprawdzenie tej trafności, ustalenie celowości metody i ustalenie dokładności narzędzia pomiarowego.

Norma PN-EN ISO/IEC 17025 (2005) *Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących*, mówi, że opracowana metoda powinna być przed zastosowaniem właściwie zwalidowana (p.5.4.4).

Walidację opisuje się głównie za pomocą różnych parametrów walidacyjnych, takich jak: powtarzalność, odtwarzalność, granicę powtarzalności, niepewność (standardowa i rozszerzona), zakres oznaczania, opis krzywej kalibracji. Autorka scharakteryzowała takie parametry walidacyjne jak: dokładność, precyzja, przedział ufności, budżet niepewności.

Rozdział kończą informacje na temat środowiskowych badań zawartości azbestu i związanymi z tym problemami.

Część literaturowa pracy świadczy o dobrej znajomości przez Doktorantkę problematyki azbestowej i stanowi dobre wprowadzenie do części doświadczalnej.

### **Cel pracy**

Tematyka i następstwo podrozdziałów części literaturowej w sposób logiczny prowadzi do sformułowania celu dysertacji. W zasadzie został on sformułowany poprawnie, chociaż w drugiej części zbyt szczegółowo; ciekawym aspektem jest odwołanie się do własnego zgłoszenia patentowego.

### **Część doświadczalna**

**Opisy metodyk** pracy stanowią początkowe podrozdziały Części doświadczalnej. Z uwagi na tematykę i cel recenzowanej pracy są one bardzo ważne, gdyż wprowadzają czytelnika w koncepcję metod i prowadzonych oznaczeń. Opisy procedur przedstawione są niezwykle szczegółowo z detalicznymi niuansami, przez co zajmują 32 strony opisu. Szkoda, że poszczególne procedury nie zostały zatytułowane, co ułatwiałoby zorientowanie się, jakie oznaczenie jest w nich opisane. Przykładem może być procedura 7.3.1A, która teoretycznie dotyczy próbek wodnych a wymieniana jest również gleba.

Procedura 7.3.1B – szkoda, że nie posłużono się normą PN-EN 1097-6: 2002+AC: 2004 +Ap1: 2005, A1: 2006, gdyż prawdopodobnie pozwoliłoby to uniknąć różnic między uzyskanymi wartościami a danymi literaturowymi.

Procedura 7.3.1D oraz 7.3.2F – 95% przedział ufności (dolna i górna granica) mają swoje nazwy w nomenklaturze statystycznej.

### **Opracowanie wyników.**

Doktorantka przeprowadziła szeroko zakrojone badania możliwości oznaczania azbestu przy zastosowaniu mikroskopii optycznej w innych środowiskach niż powietrze. Autorka bardzo szczegółowo omawia uzyskane wyniki badań starając się wyjaśnić niemal każdy detal uzyskanych danych empirycznych. Wyczerpujące omówienie wyników zawarte jest na 104 stronach. Uzyskane wyniki, poprawnie zinterpretowane, potwierdzają możliwość wykorzystania mikroskopii optycznej do oznaczania azbestu w środowisku wodnym i w glebie.

Z racji funkcji recenzenta chciałbym zwrócić uwagę na następujące kwestie:

- Autorka w wielu miejscach używa terminu „gęstość eksperymentalna” jako synonimu gęstości objętościowej, należy przypuszczać, że jest to skrót myślowy? Wyznaczone

doświadczalnie wartości gęstości objętościowej różnią się od danych literaturowych. Prawdopodobnie jest to wynikiem pewnego uproszczenia w procedurze oznaczania. Gęstość objętościowa próbek mineralnych zależy m.in. od ich porowatości i wilgotności/nasiąkliwości. W procedurze brak jest etapu odgazowania próbek, co być może spowodowało różnice między oznaczonymi wartościami a literaturowymi. Ponadto nasuwa się pytanie: czy podane na str. 145 stwierdzenia „Największa dokładność, z błędem otrzymanego wyniku rzędu 20%, „oraz „dokładność oznaczeń, na poziomie 30% dla gęstości..” są akceptowalne?

- sposób przedstawiania wyników oznaczeń z uwzględnieniem miejsc znaczących:
  - a) Tab. 15: jeżeli masy (próbki, kolbek) oznaczono z dokładnością do tysięcznych to dlaczego gęstość podano z dokładnością do 4 miejsc po przecinku?
  - b) Tab. 20, 27, 30, 39: % z dokładnością do %%% ?;
- z Tab. 31 wynika, że przy 0% zawartości azbestu w glebie zliczono 32 włókna – jak to wyjaśnić w kontekście ostatniego zdania na str. 192?
- czy dolna i górna gr. 95% p.u. (Tab.32, 34, 36,) nie powinny być podawane w liczbach całkowitych, przecież dotyczą włókien;
- tytuły tabel i opisy rysunków w podrozdziale 8.3.5 mają po kilka linii – gdyby Autorka stosowała odpowiednie słownictwo z zakresu statystyki/walidacji, to znacznie skróciłoby te wersety;

Cennym uzupełnieniem badań jest przeprowadzenie oznaczeń azbestu w próbkach przemysłowych czy pobranych ze środowiska naturalnego. Porównanie wyników oznaczeń azbestu w glebie zaproponowanym sposobem oraz przy wykorzystaniu zalecanej w normach siatki okularowej Wolton-Becketta wskazuje na znacznie większe możliwości opracowanej metody!

Oznaczanie azbestu w środowisku wodnym wydaje się nie stwarzać większych problemów. Natomiast w przypadku gleby problemem jest ustalenie, które z włókien należą do respirabilnych oraz jak wyeliminować te, które nie są azbestowymi. Stąd zastosowana obróbka cieplna, która nie zawsze pozwala wyeliminować inne włókna nie naruszając struktury/iłości włókien azbestowych. Stąd moja sugestia, aby w dalszych badaniach rozważyć możliwość wykorzystania mikroskopu optycznego z przystawką IR, która umożliwiłaby identyfikację włókien azbestowych w próbkach gleby i wyeliminowała konieczność wstępnej obróbki termicznej.

## **Wnioski**

Na podstawie uzyskanych wyników badań i obserwacji Doktorantka podejmuje trud sformułowania wniosków. Autorka zastosowała metodę wnioskowania rozproszonego. Umiejętność nie tylko poprawnego, ale i syntetycznego wnioskowania powinna cechować kandydata do stopnia doktora. O ile nie można kwestionować poprawności wnioskowania, to sformułowanie 27 wniosków jest raczej mało spotykane w rozprawach doktorskich i świadczy o umiarkowanym wnioskowaniu syntetycznym. Proponuję, aby Doktorantka przeprowadziła ich analizę dyskryminacyjną i przedstawiła jej wyniki na obronie rozprawy w kilku punktach, np. podając silne i słabe strony proponowanej metody oznaczania oraz jej możliwości i ograniczenia (np. w wielu miejscach pracy padają sformułowania o mniejszych lub większych kosztach oznaczeń, jednakże nie są one poparte żadnymi danymi liczbowymi!)

Praca od strony technicznej jest poprawna, chociaż chyba zbyt pobieżnie dokonano korekty końcowej, gdyż np. w spisie literatury występują luki: po p.122 -125, 147-150, 178-181, 202-207, 231-235 oraz szereg powtórzeń (na szczęście brakujące pozycje można zidentyfikować w załączonej e-wersji). Autorka cytuje łącznie 241 pozycji co świadczy o bardzo dobrej orientacji w literaturze zagadnienia.

Za nowość naukową recenzowanej rozprawy uważam wykazanie, że możliwe jest oznaczanie azbestu w próbkach środowiskowych, zwłaszcza w glebie, przy wykorzystaniu mikroskopii optycznej. Wyniki badań zostały zaprezentowane na 40 konferencjach naukowych, co zapewne pozwoliło dobrze rozpropagować metodę w środowisku zainteresowanym problematyką azbestową. Uzyskane wyniki stanowiły również podstawę szeregu publikacji.

Biorąc pod uwagę ogrom wykonanej pracy doświadczalnej, przedstawioną do recenzji rozprawę doktorską oceniam pozytywnie. Poczynione przeze mnie uwagi nie naruszają podstawowych wartości pracy i pozytywnej jej oceny. Praca ma niewątpliwie znaczenie poznawcze wzbogacające naszą wiedzę z zakresu metod oznaczania azbestu w próbkach środowiskowych innych niż powietrze, dotychczas nie ujętych w stosownych normach.

**Podsumowując** stwierdzam, że rozprawa doktorska pt. „*Oznaczanie azbestu w próbkach środowiskowych z wykorzystaniem mikroskopii optycznej*” spełnia ustawowe (Ustawa o tytule i stopniach naukowych oraz o tytule i stopniach w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku) wymagania stawiane rozprawom doktorskim.

Uwzględniając powyższe aspekty wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Sylwii Lipieckiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wyróżniającym aspektem pracy doktorskiej jest potencjalne znaczenie aplikacyjne opracowanej metody, a uzyskany patent jest potwierdzeniem jej innowacyjności i praktycznego znaczenia. Z tego powodu recenzent występuje o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

