

AUTOREFERAT

1. IMIĘ I NAZWISKO: **PRZEMYSŁAW ANDRZEJEWSKI**

2. POSIADANE DYPLOMY, STOPNIE NAUKOWE.

- dyplom ukończenia UNIwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu i uzyskania tytułu magistra chemii.....**28.02.1979**

- dyplom uzyskania stopnia naukowego doktora chemii na Wydziale Chemii UNIwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu.....**16.04.1999**

- tytuł rozprawy doktorskiej:

**ANALITYKA 3-CHLORO -4-(DICHLOROMETYLO)-5-HYDROKSY-2(5H)-
FURANONU (MX) – ZWIĄZKU O DUŻEJ AKTYWNOŚCI MUTAGENNEJ**

3. INFORMACJE O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH

- **INSTYTUT KSZTAŁTOWANIA ŚRODOWISKA ODDZIAŁ POZNAŃ....1978-1990**

CHEMIK- TECHNOLOG WODY.....**1978-1985**

ASYSTENT.....**1985-1990**

- **UNIwersytet im A.Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład**

Technologii Uzdatniania Wody.....1990-

ASYSTENT.....**1990-1999**

ADIUNKT.....**1999-**

4. WSKAZANIE OSIĄGNIĘCIA WYNIKAJĄCEGO Z ART. 16 UST. 2 USTAWY Z DNIA 14 MARCA 2003 R. O STOPNIACH NAUKOWYCH I TYTULE NAUKOWYM ORAZ O STOPNIACH I TYTULE W ZAKRESIE SZTUKI (DZ. U. NR 65, POZ. 595 ZE ZM.):

a) (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa),

**„N-NITROZODIMETYLOAMINA – PRODUKT UBOCZNY STOSOWANIA SILNYCH
UTLENIACZY W TECHNOLOGII UZDATNIANIA WODY.”**

Na ten jedno-tematyczny cykl publikacji poprzedzony wstępem autora złożyło się 12 publikacji, tekst jednego anglojęzycznego wystąpienia konferencyjnego i rozdział w anglojęzycznej pracy zbiorowej pod redakcją. Ich listę przedstawiono poniżej:

- H1. **Andrzejewski P.**, Kasprzyk-Hordern B., Nawrocki J. (2005). „The hazard of N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during water disinfection with strong oxidants”. *Desalination*, 176, 37-45.
- H2. **Andrzejewski P.**, Nawrocki J. (2005). “Analytics of MX and NDMA, two disinfection byproducts, in water” *Global NEST Journal*, 7, 27-42.
- H3. **Andrzejewski P.**, Kasprzyk-Hordern B., Nawrocki J. (2005). “N-nitrosomethylethylamine (NMEA) and N-nitrosodiethylamine (NDEA), two new potential disinfection byproducts; formation during water disinfection with chlorine” *Global NEST Journal*, 7, 17-26.
- H4. **Andrzejewski P.**, Kulik N.: The hazard of N-nitrosoamines formation during short chain secondary amines (DMA, MEA and DEA) reactions with catalyzed and non-catalyzed hydrogen peroxide. *Materiały konferencyjne: 10th International Conference on Environmental Science and Technology (CEST 2007), Kos Island, Greece, September 5-7 pp. 45-54*
- H5. **Andrzejewski P.**, Nawrocki J. (2007) N-nitrosodimethylamine formation during treatment with strong oxidants of dimethylamine containing water. *Water Science and Technology*, 56, 125–131.
- H6. **Andrzejewski P.**, Kasprzyk-Hordern B., Nawrocki J. (2008) N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during ozonation of dimethylamine-containing waters. *Water Research*, 42, 863-870
- H7. **P. Andrzejewski**, Nawrocki (2009) N-nitrosodimethylamine (NDMA) as a product of potassium permanganate reaction with aqueous solutions of dimethylamine (DMA). *Water Research*, 43, 1219-1228.
- H8. **Andrzejewski P.**, Nawrocki Ł., Nawrocki J. (2009) Rola tlenu manganu w procesie tworzenia się N-nitrozodimetyloaminy (NDMA) w reakcji wybranych silnych utleniaczy z obecną w wodzie DMA. *Ochrona Środowiska*, 31,4, 25-29
- H9. **Andrzejewski P.**, Nawrocki J. (2010). Mechanism of NDMA formation during ferrate or permanganate reactions with aqueous solutions of dimethylamine (DMA). *Desalination and Water Treatment*, 23, 101-109
- H10. **Andrzejewski P.** (2010) „Reaktywność reagentu Fentona z dimetyloaminą (DMA) w aspekcie tworzenia się nitrozodimetyloaminy (NDMA)”, w M. Sozański (pod redakcją): *Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód – zagadnienia współczesne T I*, 305-313
- H11. **Andrzejewski P.**, Dąbrowska A., Fijołek L., Szweda F. (2011) Dimetyloamina jako prekursor N-nitrozodimetyloaminy i formaldehydu w wodzie. *Ochrona Środowiska*, 33, 3, 25-28
- H12. Nawrocki J. **Andrzejewski P.**, (2011) Nitrosamines and water, Review. *Journal of Hazardous Materials*, 189, 1-18

H13. **Andrzejewski P.**, Fijołek L. (2012), Chapter 3: Role of manganese dioxide in N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during dimethylamine (DMA) or other NDMA precursors ozonation. w EMERGING CONTAMINANTS INTO THE ENVIRONMENT: CONTAMINATION PATHWAYS AND CONTROL: ISBN 978-1-4710-7606-0 Edition 1 – 2012, Eds: Luigi Rizzo and Vincenzo Belgiorno, ASTER Publisher.

H14. **Andrzejewski P.**, Fijołek L., Nawrocki J., (2012). An influence of hypothetical products of dimethylamine ozonation on N-nitrosodimethylamine formation, Journal of Hazardous Materials, doi:10.1016/j.jhazmat.2012.06.009

PONADTO W DOROBKU AUTORA ZNAJDUJĄ SIĘ PONIŻSZE POZYCJE ZWIĄZANE Z PROBLEMATYKĄ NITROZOAMIN:

- **współautorstwo 2 monografii anglojęzycznych oraz 1 polskojęzycznej**
- **2 dalsze publikacje**

NA PEŁNY DOROBEK AUTORA SKŁADAJĄ SIĘ:

- **26 publikacji, w tym 25 znajdujących się w bazie JOURNAL CITATION REPORTS**
- **dwa wzory użytkowe**
- **współautorstwo 4 monografii anglojęzycznych oraz 2 polskojęzycznych**
- **redakcja 3 prac zbiorowych w języku polskim**
- **kierownictwo, bądź uczestnictwo w 9 projektach krajowych (w tym grant habilitacyjny)**
- **udział w 40 konferencjach w tym 7 zagranicznych (zawsze z wystąpieniem lub posterem)**

Ich lista, jako część dorobku, stanowi załącznik do przedmiotowego autoreferatu

SUMARYCZNY *IMPACT FACTOR* PUBLIKACJI NAUKOWYCH WEDŁUG LISTY JOURNAL CITATION REPORTS (JCR), ZGODNIE Z ROKIEM OPUBLIKOWANIA:

SUMARYCZNY IF: 35,551 (51,637 wg IF na rok 2011)

LICZBA CYTOWAŃ PUBLIKACJI WEDŁUG BAZY WEB OF SCIENCE (WOS):

LICZBA CYTOWAŃ: 165 (BEZ AUTOCYTOWAŃ 126)

INDEKS HIRSCHA OPUBLIKOWANYCH PUBLIKACJI WEDŁUG BAZY WEB OF SCIENCE (WOS):

INDEKS HIRSCHA: 8 (9 wg bazy WEB OF KNOWLEDGE)

b) omówienie celu naukowego ww. pracy i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

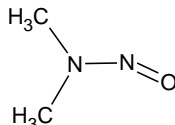
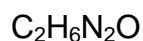
Wstęp

Zgodnie z tradycyjną definicją ryzyka zdrowotnego o ryzyku możemy mówić, gdy spełnione są wszystkie trzy jego aspekty tj: substancja/organizm niebezpieczny, ścieżka ekspozycji oraz organizm ekspozycyjny na zanieczyszczenie. System zasilania w wodę pitną, czyli system uzdatniania wody i jej przesyłu, jak żaden inny *a priori* spełnia dwa z trzech aspektów ryzyka tj. ścieżki ekspozycji (via sieć wodociągowa) oraz istnienia organizmów ekspozycyjnych tj. konsumentów wody.

Z drugiej strony skład chemiczny wód powierzchniowych i podziemnych przeważnie nie pozwala na bezpośrednie wykorzystanie ich w celach konsumpcyjnych. Niezbędne jest, więc stosowanie mniej lub bardziej rozbudowanych technologii uzdatniania celem uzyskania wody bezpiecznej zarówno pod względem chemicznym jak i biologicznym. Wymóg uzyskania pożądanego składu chemicznego wody przeznaczonej na cele gospodarcze i konsumpcyjne oraz utrzymania jej bezpieczeństwa biologicznego wymaga zastosowania silnych utleniaczy, zarówno do destrukcji wybranych zanieczyszczeń wody jak i do jej dezynfekcji. Sytuacja taka prowadzi jednak do tworzenia się ubocznych produktów dezynfekcji/utleniania, z których część może być nieobojętna lub wręcz szkodliwa dla zdrowia konsumenta, czyli może pojawić się trzeci aspekt ryzyka: substancja niebezpieczna.

Do tej grupy związków należy N-nitrozodimetyloamina (NDMA), jakkolwiek wcześniej tworzenie się nitrozoamin wiązano wyłącznie z reakcjami amin drugorzędowych z azotynami a ich obecność w wodzie pitnej tłumaczono ich przenikaniem wraz z wodą surową a nie tworzeniem się NDMA podczas procesu uzdatniania.

N-nitrozodimetyloamina (NDMA), której wzór strukturalny i sumaryczny przedstawiono na rys.1.



jest lotną, żółtą, oleistą cieczą o niskiej lepkości. Jest dobrze rozpuszczalna w wodzie, alkoholach, eterach, i innych rozpuszczalnikach organicznych oraz w tłuszczach. Związek ten jest wrażliwy na światło, szczególnie światło ultrafioletowe i ulega relatywnie szybko fotolitycznej degradacji. NDMA jest związkiem łatwopalnym. Masa cząsteczkowa NDMA wynosi 78,08 g/mol, a współczynnik podziału oktanol/woda ($\log K_{o/w}$) -0,57.

Nitrozoaminy, jako grupa związków chemicznych, znane są od ponad 100 lat, ale początkowo nie zajmowano się nimi szczegółowo. Dopiero w roku 1954 odkrycie Johna Barnes'a i Petera Magee przyczyniło się do szerszego zainteresowania tymi związkami. Wykazali oni wówczas kancerogenne działanie N-nitrozodimetyloaminy na szczurach [1]. Odkrycie to przyczyniło się do podjęcia dalszych badań nad nitrozoaminami, w trakcie których udowodniono, że 90% z 300 przebadanych związków ma właściwości kancerogenne. Obecnie wiadomo, że nitrozoaminy, a w szczególności N-nitrozodimetyloamina (NDMA) są związkami o wysokiej aktywności kancerogennej, mutagennej oraz teratogennej. Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (US EPA) zaliczyła je do grupy B2, czyli do grupy związków prawdopodobnie kancerogennych dla człowieka [2]. Zauważalną cechą drugorzędowych nitrozoamin jest spadek właściwości kancerogennych wraz ze wzrostem długości łańcucha alifatycznego. Wyjątek stanowi tylko N-nitrozodietyleamina, która charakteryzuje się wyższą kancerogennością niż N-nitrozodimetyloamina. Nitrozoaminy zostały zidentyfikowane w wielu produktach spożywczych, jak i w glebie, ściekach oraz wodach pitnych [H1 i prace tam cytowane].

W roku 2002 Mitch i Sedlak [3] oraz niezależnie Choi i Valentine [4] poinformowali, że N-nitrozodimetyloamina (NDMA) tworzy się podczas dezynfekcyjnego chloraminowania wody pitnej lub wód zrzutowych z oczyszczalni ścieków zawierających dimetyloaminę (DMA). Mechanizm tworzenia się NDMA wyjaśniono w oparciu o kilkietapową reakcję chloroaminy z dimetyloaminą. W trakcie dalszych badań wykazano, iż NDMA tworzy się również podczas chloraminowania szeregu innych prekursorów organicznych zawierających azot. Jakkolwiek wydajność reakcji chloraminowania prowadzącej do tworzenia się NDMA jest niewielka (poniżej 1%), to szkodliwość powstającej N-nitrozodimetyloaminy uzasadnia ograniczenia jej obecności w wodzie pitnej do poziomu od kilkunastu do 100 nanogramów na litr. Te wielkości są zbliżone do dotychczas zanotowanych stężeń NDMA w wodach przeznaczonych na cele komunalne: do 19 ng/L (Ontario, Kanada), do 100 ng/L (Alberta, Kanada) czy do 53 ng/L (USA) [H12 i prace tam cytowane].

Pamiętać jednak należy, że tworzenie się NDMA w trakcie stosowania silnych utleniaczy nie dotyczy wyłącznie technologii uzdatniania wody a również, jeśli nie w większej skali, problemu oczyszczania ścieków. Wszakże problem ten po raz pierwszy zaobserwowano poszukując przyczyn pojawiania się NDMA w studniach zasilanych wodami zrzutowymi z oczyszczalni ścieków dezynfekowanymi chloraminami [3,4]. Stężenie prekursorów NDMA, w tym DMA, w ściekach jest bowiem wyższe (np. DMA 50 – 120 µg/L) a stosowane technologie utleniania (bądź dezynfekcji) przewidują zastosowanie wyższych stężeń utleniaczy lub wysokoefektywnych technik łączonych znanych pod nazwą zaawansowane procesy utleniania

(AOP). W związku z tym notowane, w wodach zrzutowych z oczyszczalni ścieków, stężenia NDMA są wyższe, szczególnie gdy wody zrzutowe są poddawane dezynfekcyjnemu chloraminowaniu (w USA zanotowano stężenia NDMA nawet do 5000 ng/L [H12 i prace tam cytowane]). Z drugiej jednak strony, wody zrzutowe odprowadzane są głównie do zbiorników wodnych, gdzie zawarte w nich zanieczyszczenia ulegają znacznemu rozcieńczeniu.

Dokonania autora autoreferatu.

Wcześniejsze doniesienia literaturowe dotyczące tworzenia się NDMA w reakcji chloraminowania wody zawierającej prekursora NDMA wskazywały na wyjątkowość tej reakcji w procesie tworzenia się NDMA. Również stan wiedzy na temat reaktywności amin drugorzędowych z innymi utleniaczami, w tym ozonem czy dwutlenkiem chloru nie wskazywał na możliwość powstawania NDMA. Ponadto autor jednego z poważanych przeglądów literaturowych dotyczących ozonowania jednoznacznie wykazywał, w oparciu o dane literaturowe, że tworzenie się NDMA w reakcji ozonowania DMA jest niemożliwe [5]. Pomimo tego autor tego Autoreferatu zdecydował się zbadać produkty reakcji dimetyloaminy, pierwotnie z dwutlenkiem chloru a następnie z ozonem w obecności jak i braku jonów amonowych. Zarówno w przypadku utleniania DMA dwutlenkiem chloru jak i ozonem jednym z produktów reakcji była N-nitrozodimetyloamina, niezależnie czy reakcje przebiegały w obecności czy braku jonów amonowych. TAK WIĘC AUTOR, JAKO PIERWSZY W ŚWIECIE WYKAZAŁ, IŻ NIE TYLKO CHLORAMINOWANIE DMA PROWADZI DO TWORZENIA SIĘ NDMA. Inne zidentyfikowane produkty reakcji ozonowania jak i utleniania dwutlenkiem chloru dimetyloaminy (tj. azotyny, azotany, formaldehyd i kwas mrówkowy czyli produkty utlenienia DMA) sugerowały ponadto sekwencje reakcji biegnących do utworzenia się NDMA. Wstępne wyniki badań nad tworzeniem się NDMA w reakcji dwutlenku chloru z DMA autor przedstawił w 2005 r w swoim artykule opublikowanym w piśmie DESALINATION (H1: liczba cytowań, stan na 29 maja 2012, wg WOS równa **36**). W następnym, 2006 roku autor zaprezentował wyniki badań nad tworzeniem się NDMA w reakcjach dwutlenku chloru i ozonu na prestiżowej konferencji Gordon Research Conference (Gordon Research Conference Drinking Water Disinfection By-products, Holyoke Mountain College, South Hadley (MA) US, August 13-18, 2006) poświęconej ubocznym produktom dezynfekcji wzbudzając prezentowanymi wynikami bardzo duże zainteresowanie uczestników. Znalazło to swój wyraz w liczbie cytowań następných publikacji autora dotyczących reaktywności ozonu, dwutlenku chloru, nadtlenu wodoru i nadmanganianu potasu z DMA (H5: liczba cytowań, stan na 29 maja 2012, wg WOS równa **13** oraz H6: liczba cytowań, stan na 29 maja 2012, wg WOS równa **28**). Przedstawiona wyżej liczba cytowań wiązała się z pojawieniem się w następnych latach wielu artykułów dotyczących problemu tworzenia się NDMA w reakcji

ozonu i dwutlenku chloru z potencjalnymi prekursorami NDMA, w części których inni autorzy jednoznacznie potwierdzali m.in. tezy przedstawione przez autora Autoreferatu [6,7,8]

Wyniki dotyczące reaktywności DMA, ze wszystkimi testowanymi przez autora utleniaczami, przedstawiono w zbiorze publikacji będących załącznikiem do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego. W autoreferacie przedstawiono wybrane wyniki uzyskane podczas śledzenia reakcji DMA z ozonem.

Z uwagi na żywiłowy wzrost zainteresowania problemem reakcji ozonu i dwutlenku chloru z potencjalnymi prekursorami NDMA, autor ukierunkował swe badania na rozwiązanie czterech problemów związanych z tworzeniem się NDMA w reakcjach innych niż chlor utleniaczy z DMA.

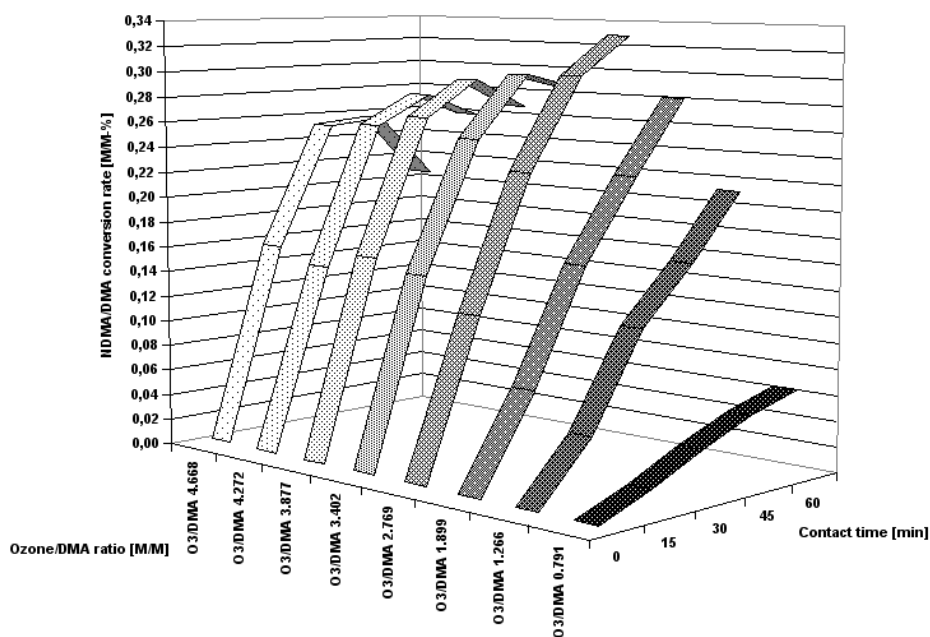
(1) Wskazanie utleniaczy oraz tzw. zaawansowanych procesów utleniania (AOP), które zastosowane do wód zawierających DMA prowadzą do tworzenia NDMA.

Podczas realizacji badań autor AUTOREFERATU wykazał, że utleniacze stosowane w technologii wody i oczyszczania ścieków, takie jak dwutlenek chloru, ozon, nadtlenek wodoru, żelazian potasowy lub nadmanganian potasowy generują NDMA, jeśli prekursorem jest obecna w wodzie dimetyloamina. W wyniku analizy mieszanin poreakcyjnych każdorazowo otrzymywano widmo masowe jednego z produktów reakcji utleniacza z DMA o czasie retencji i strukturze widma identycznym ze wzorcem NDMA.

Reaktywność ozonu i nadtlenu wodoru, jako oddzielnych utleniaczy, z aminami drugorzędowymi została, jak zaznaczono wyżej, wcześniej przebadana przez autora. Reaktywność ozonu i nadtlenu wodoru z DMA przebadano również jako system tzw. zaawansowanego procesu utleniania, tj. w procesie „peroxone” ($O_3 + H_2O_2$) wykazując, iż w tym procesie też tworzy się NDMA. Zastosowanie również innego zaawansowanego procesu utleniania, to jest reagentu Fentona, prowadziło do tworzenia się NDMA, jeśli w uzdatnionej wodzie znajdowały się DMA i azotyny. W przypadku zastosowania każdego z utleniaczy, bądź procesu wyznaczono pH oraz stosunek molowy utleniacz/dimetyloamina, przy którym konwersja DMA w NDMA osiąga maksimum. Określono też wpływ takich parametrów jak obecność materii organicznej czy azotynów i azotanów na ilość powstającej N-nitrozodimetyloaminy oraz zidentyfikowano, jak zaznaczono wyżej, inne produkty reakcji jak: kwas mrówkowy, formaldehyd, azotyny, azotany czy N-nitrodimetyloaminę.

Wyznaczone podczas tych eksperymentów wielkości molowych konwersji DMA w NDMA generalnie nie przekraczały 0,5%, przy czym najwyższe wartości konwersji zanotowano w przypadku stosowania ozonu a w drugiej kolejności zastosowania dwutlenku chloru. Wartości

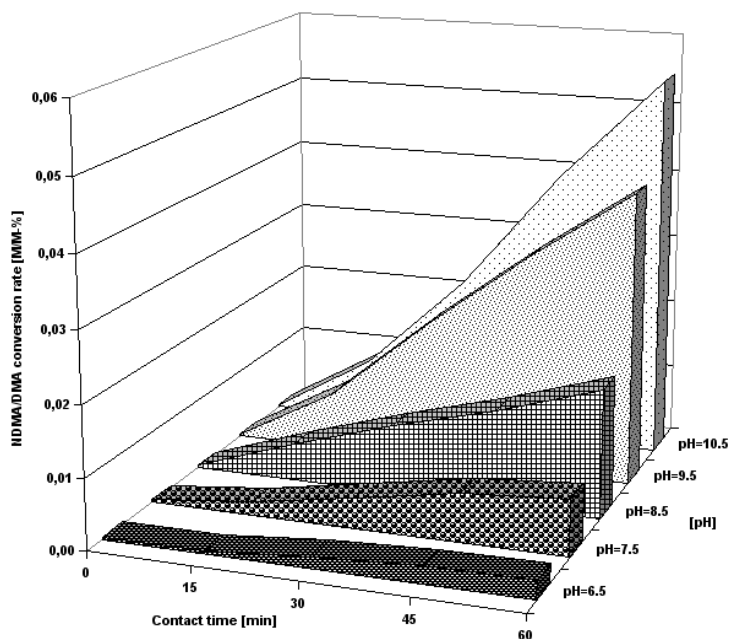
konwersji uzyskane dla pozostałych utleniaczy były albo zdecydowanie niższe, albo reakcje zachodziły w pH (np. reakcja nadtlenu wodoru z DMA) lub przy stosunkach molowych utleniacz/DMA mocno odbiegających od typowych stosowanych w technologii uzdatniania wody (np. nadmanganian potasowy). Również w przypadku ozonu i dwutlenku chloru, najwyższe molowe konwersje uzyskiwano dla niewielkiego, rzędu $0,5 \div 4,0$, molowego nadmiaru utleniacza w stosunku do DMA. Na rysunku 2 przedstawiono wpływ stosunku molowego ozonu do dimetyloaminy na ilość powstającej NDMA wyrażonej jako molowy procent konwersji DMA w NDMA.



Rys.2. Wpływ stosunku molowego ozonu do dimetyloaminy na ilość powstającej NDMA dla pH=10,5 w przedziale O_3/DMA od 0,791 do 4,668 (M/M) [H6]

Te stosunki molowe wydają się być dalekie od stosowanych w technologii uzdatniania wody, czy oczyszczaniu ścieków, dawek utleniaczy wyrażanych w miligramach na liter. Natomiast notowane stężenie DMA, finalnego prekursora NDMA, nie przekracza kilkudziesięciu do najwyżej kilkuset mikrogramów na liter. Pamiętać jednak należy, iż w tak skomplikowanej matrycy jaką jest woda, wraz ze swymi domieszkami i zanieczyszczeniami, wiele związków współzawodniczy w dostępie do cząsteczki utleniacza. Z tych przyczyn stosunek 'netto' utleniacz/DMA może być zdecydowanie niższy niż wynikałoby to z zestawienia dawki utleniacza i stężenia DMA w wodzie.

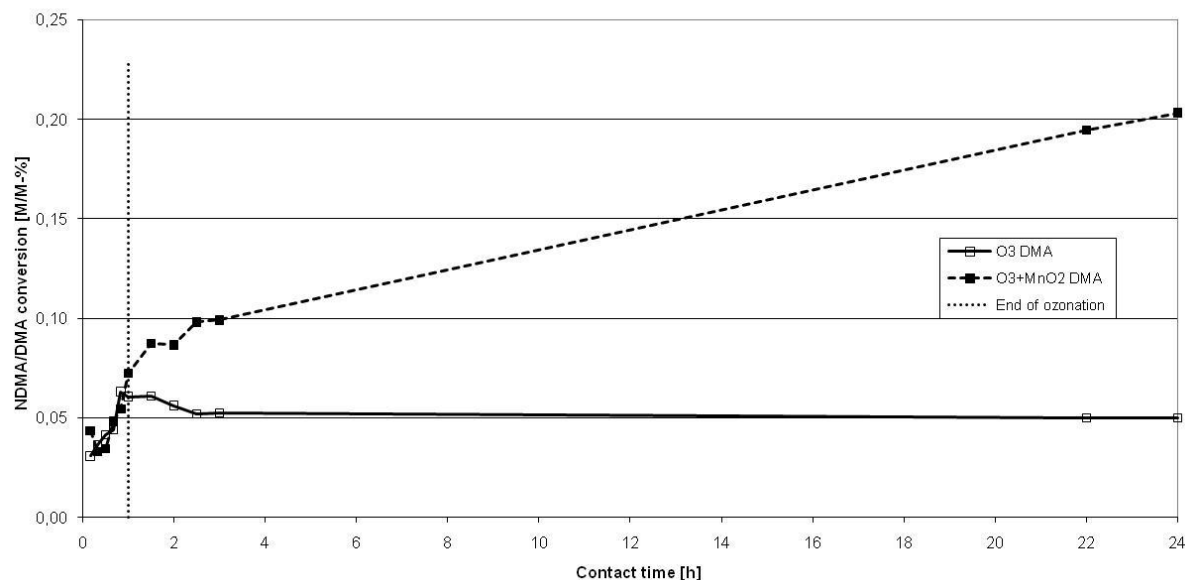
Jednak nie tylko stosunek molowy utleniacz/DMA wpływał na ilość powstającej NDMA. Również wzrost pH i czasu kontaktu wpływały na zwiększenie ilości powstającej NDMA, szczególnie w przypadku ozonu, gdzie wyższe pH stymuluje procesy rodnikowe. Na rysunku 3 przedstawiono wpływ pH i czasu kontaktu na ilość tworzącej się NDMA podczas ozonowania DMA, wyrażonej jako molowy procent konwersji DMA w NDMA.



Rys.3. Ilość powstającej NDMA (wyrażonej jako molowy procent konwersji DMA w NDMA) w funkcji pH i czasu kontaktu [H6].

Również obecność zawiesiny dwutlenku manganu ma wpływ na ilość powstającej NDMA. W przypadku zastosowania nadmanganianu potasu, jako utleniacza obecnej w wodzie DMA, jego obecność (jako efekt redukcji KMnO_4) warunkuje tworzenie się NDMA po zaniku utleniacza. Ten efekt zaobserwowano też w przypadku ozonu, lecz tylko wtedy, gdy zawiesina dwutlenku manganu obecna była w mieszaninie reakcyjnej przed ozonowaniem (np. jako efekt napowietrzania wód zawierających jony Mn^{+2}). Sytuacja taka ma miejsce gdy woda zawierająca jony Mn^{+2} poddana zostanie wstępnemu napowietrzeniu, lub gdy zawierająca ozon i DMA woda dotrze do filtrów piaskowych aktywowanych tlenkami żelaza i manganu. W przeciwnym wypadku ozon reagował wpiery z jonami Mn^{+2} , co powodowało spadek jego stężenia skutkujący spadkiem ilości powstającej NDMA. Sugestie autora dotyczące przyczyn dodatniego wpływu obecności zawiesiny MnO_2 na ilość powstającej NDMA podczas ozonowania DMA potwierdzili w 2011 Yang et al. publikując wyniki swoich badań nad adsorpcją DMA na zawieszynie dwutlenku

manganu [9]. Efekt wpływu obecności dwutlenku manganu na ilość powstającej NDMA w reakcji ozonowania DMA przedstawiono na rysunku 4



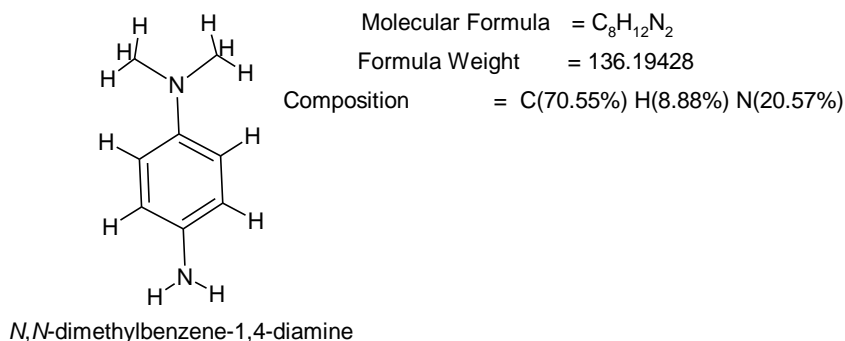
Rys.4. Efekt wpływu obecności zawiesiny dwutlenku manganu na ilość powstającej NDMA w reakcji ozonowania DMA [H8].

Chociaż wielkości konwersji DMA w NDMA są niewielkie, nie przekraczające 0,5%, jednak skojarzone z notowanymi stężeniami DMA w wodach przeznaczonych na cele konsumpcyjne, wahającymi się od setek nanogramów na litr do maksymalnie kilkudziesięciu mikrogramów na litr, mogą skutkować tworzeniem się NDMA w stężeniu nawet do kilkunastu/kilkuset nanogramów na litr.

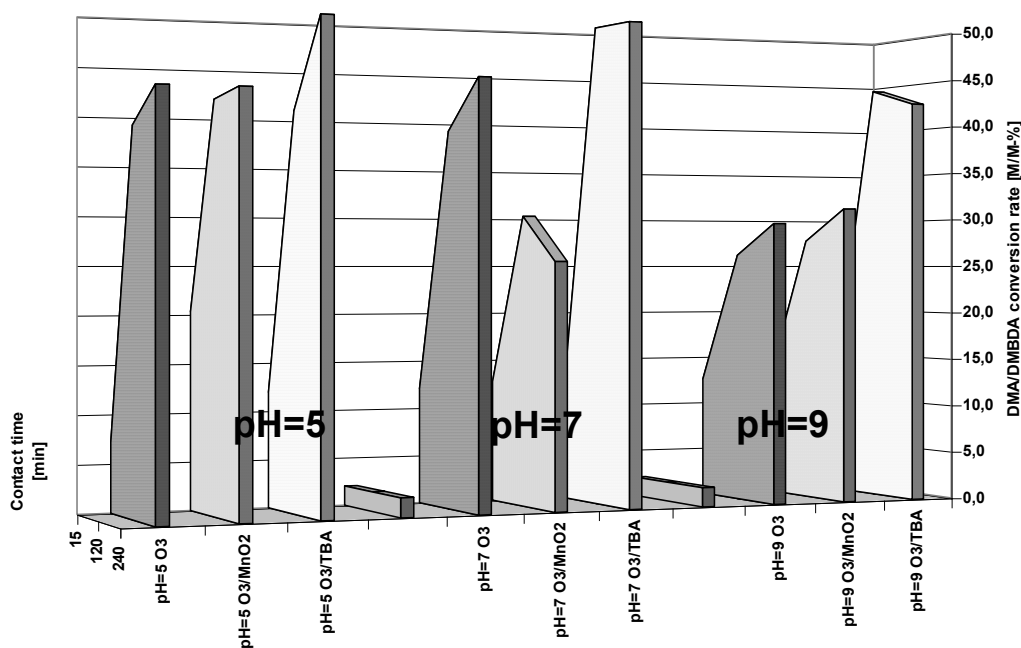
(2) Prekursory NDMA

Nadal prowadzone są badania nad problemem prekursorów NDMA. Dotychczas wskazano, że rolę tę pełnią dimetyloamina, aminy trzeciorzędowe oraz czwartorzędowe posiadające grupy dimetyloaminowe oraz nisko-molekularna frakcja naturalnej materii organicznej (< 500 Da). Wyniki badań kilku grup badawczych oraz autora wskazują, iż przynajmniej w przypadku reakcji ozonu lub dwutlenku chloru z wybranymi związkami zawierającymi grupy dimetyloaminowe oraz naturalną materią organiczną, tworzy się DMA. Wskazywałoby to na dimetyloaminę jako finalny prekursor NDMA. Na rysunku 5 przedstawiono strukturę N,N-dimetylobenzo-1,4-diaminy (DMBDA), jednego z badanych przez autora związków zawierających grupę dimetyloaminową. Natomiast na rysunku 6 przedstawiono wyniki badań

nad tworzeniem się dimetyloaminy podczas ozonowania tego związku oraz wpływ czasu kontaktu ozonu z DMBDA, pH, obecności zawiesiny dwutlenku manganu i alkoholu tert-butyłowego (TBA: tzw. wymiatacza wolnych rodników) na tworzenie się DMA.



Rys.5. Wzór strukturalny i sumaryczny *N,N*-dimetylobenzo-1,4-diaminy.

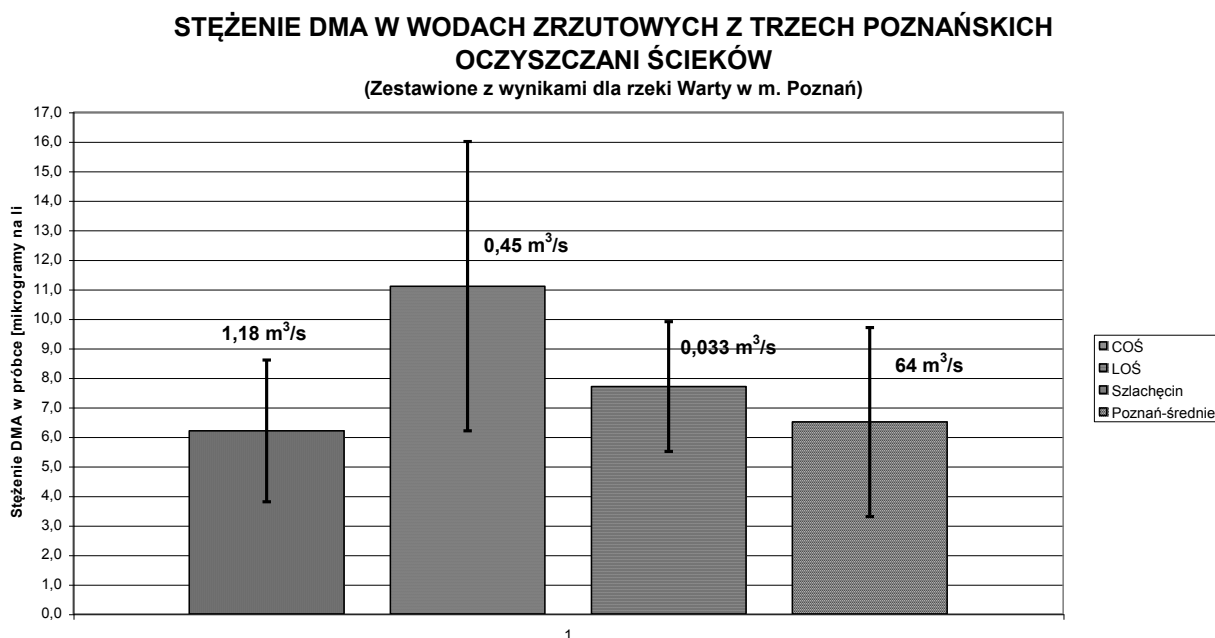


Rys.6. Tworzenie się dimetyloaminy podczas ozonowania *N,N*-dimetylobenzo-1,4-diaminy oraz wpływ czasu kontaktu ozonu z DMBDA, pH, obecności zawiesiny dwutlenku manganu i alkoholu tert-butyłowego na tworzenie się DMA w pH 5, 7 i 9 [H13].

Jeśli wpływ zawiesiny MnO₂ na ilość powstającej DMA zależał od pH reakcji to bezsporny wydaje się wpływ mechanizmu reakcji ozonowania na ten proces. W obecności TBA następuje wychwytywanie wolnych rodników i reakcja ozonowania biegnie tylko według mechanizmu cząsteczkowego

(3) Rozpoznanie występowania DMA w wodzie rzeki Warty będącej źródłem zaopatrzenia Poznania w wodę pitną

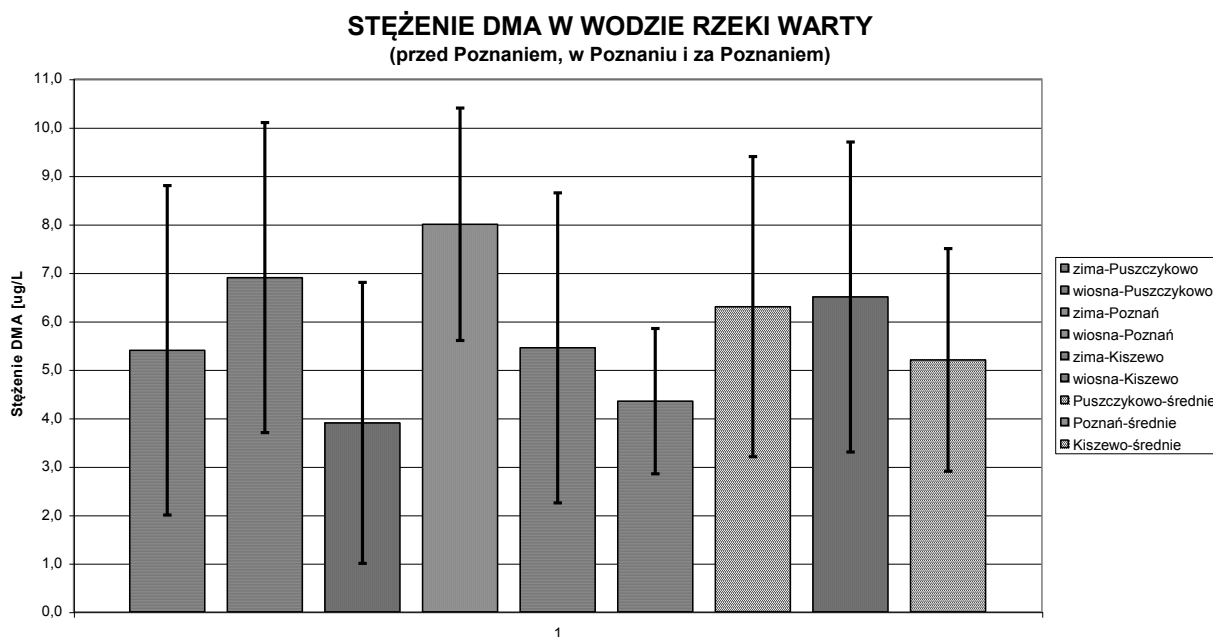
Autor zbadał również występowanie DMA (najbardziej znanego prekursora NDMA) w wodzie rzeki Warty w rejonie Poznania oraz trzech poznańskich oczyszczalni ścieków. Na rysunku 7 przedstawiono wyniki badań nad zawartością dimetyloaminy (finalnego prekursora NDMA) w wodach zrzutowych z trzech poznańskich oczyszczalni ścieków (COŚ – Centralna Oczyszczalnia Ścieków, LOŚ: Lewobrzeżna Oczyszczalnia Ścieków i Szlachęcín : Oczyszczalnia Ścieków Szlachęcín). Średnie notowane stężenia DMA w wodach zrzutowych porównano ze średnim stężeniem dimetyloaminy w wodzie rzeki Warty a w celu oceny wpływu poszczególnych oczyszczalni na bilans DMA, wykres uzupełniono o wartości jednostkowych objętości zrzucanych ścieków zestawione z przepływem rzeki Warty w rejonie Poznania.



Rys. 7. Stężenie dimetyloaminy w wodach zrzutowych z trzech poznańskich oczyszczalni ścieków (COŚ – Centralna Oczyszczalnia Ścieków, LOŚ: Lewobrzeżna Oczyszczalnia Ścieków i Szlachęcín) oraz wartości jednostkowych objętości zrzucanych ścieków zestawione z przepływem rzeki Warty w rejonie Poznania.

Przedstawiony wykres jednoznacznie wskazuje, iż trzy poznańskie oczyszczalnie ścieków zrzucają do Warty wody zawierające DMA w stężeniu nie przekraczającym kilkunastu mikrogramów na liter, a wpływ objętości zrzucanych ścieków jest niewielki.

Wyniki dotyczące stężenia dimetyloaminy w wodzie rzeki Warty w sezonach zimowym i wiosennym przed Poznaniem (Puszczykowo), w mieście oraz poza Poznaniem (Kiszewo) przedstawiono na rysunku 8.



Rys.8. Stężenia dimetyloaminy w wodzie rzeki Warty w sezonach zimowym i wiosennym przed Poznaniem (Puszczykowo), w centrum miasta oraz poza Poznaniem (Kiszewo) [H11]

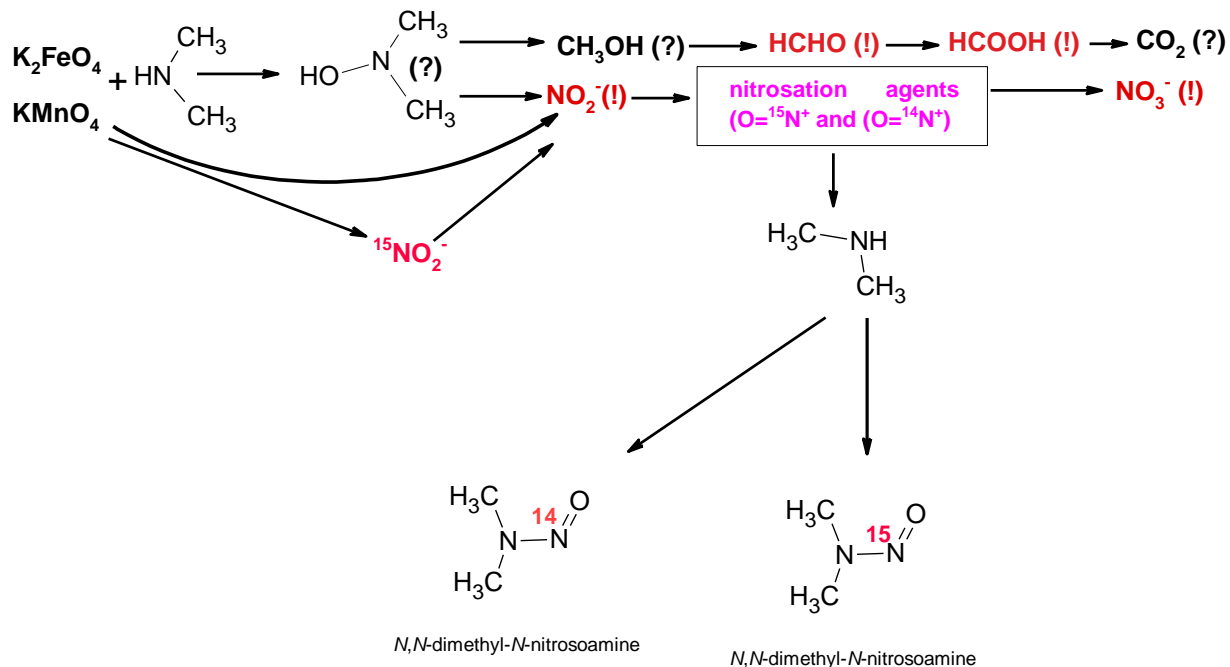
Sporządzony bilans DMA wskazuje, iż Poznań nie jest donorem netto DMA, niemniej stwierdzone stężenie dimetyloaminy (średnio 6,5 µg/l) może skutkować, w przypadku zastosowania silnych utleniaczy, utworzeniem nawet kilkudziesięciu nanogramów NDMA na litr.

(4) Wyjaśnienie mechanizmu tworzenia się NDMA w reakcji silnych utleniaczy z obecną w wodzie DMA.

Mechanizm tworzenia się NDMA w reakcji dwutlenku chloru jak i ozonu z DMA jest nadal nieznan, ale zdecydowanie inny od proponowanego dla chloraminowania, a tylko jego poznanie pozwala na racjonalne zapobieganie powstawaniu NDMA w trakcie procesów dezynfekcji/utleniania. Jak zaznaczono wyżej, autor rozprawy wykazał, iż inne niż chlor utleniacze stosowane w technologii wody, takie jak np. dwutlenek chloru czy ozon również generują NDMA, jeśli prekursorem jest obecna w wodzie dimetyloamina, proponując jednocześnie mechanizm wspomaganego nitrozowania jako odpowiedzialny za te reakcje. Stosując znaczone izotopem ¹⁵N substraty reakcji tworzenia się NDMA, autor wykazał, że za

tworzenie się NDMA w reakcji nadmanganianu potasowego i żelazianu potasowego z wodnymi roztworami DMA, jest odpowiedzialny mechanizm wspomaganego nitrozowania.

Ścieżkę tworzenia się NDMA w reakcji silnych utleniaczy z DMA (tzw. wspomagane nitrozowanie) zaproponowaną przez autora przedstawiono na rys. 9.



Rys. 9. Ścieżka tworzenia się NDMA w reakcji silnych utleniaczy z DMA (tzw. wspomagane nitrozowanie). (!) – produkty zidentyfikowane przez autora, (?) – produkty prawdopodobnie powstające lub zidentyfikowane przez innych autorów [H9].

Ostatnio dwa zespoły badawcze przedstawiły wyniki swoich badań, w całości potwierdzające fakt tworzenia się NDMA podczas ozonowania DMA, niemniej podważające sugerowany przez autora mechanizm wspomaganego nitrozowania DMA, jako odpowiedzialny za tworzenie się NDMA w reakcji ozonowania [8,10]. Wskazują one na hydroksyloaminę (tworząca się według niektórych danych literaturowych, jako produkt częściowego utlenienia DMA) jako drugi, (obok DMA) niezbędny czynnik tworzenia się NDMA w reakcji ozonowania. Badania autora wskazują natomiast, iż hydroksyloamina dodana do mieszaniny reakcyjnej tylko przed rozpoczęciem procesu ozonowania wpływa znacząco na ilość tworzącej się NDMA. Tak więc, jeśli nawet hydroksyloamina tworzy się w reakcji ozonowania DMA, nie bierze ona udziału w tej reakcji [H14]. Podważa to zaproponowany niedawno mechanizm tworzenia się NDMA via niesymetryczna dimetylohydrazyna (UMDH).

Wnioski z przeprowadzonych badań i kierunki ich wykorzystania:

Wyniki badań pozwoliły na sumaryczną ocenę stanu zagrożeń wynikających z zastosowania silnych utleniaczy w technologii uzdatniania wód, lub oczyszczania ścieków, zawierających aminy drugorzędowe i umożliwiły wysnuć poniższych wniosków dotyczących warunków tworzenia się NDMA w reakcji silnych utleniaczy z obecną w wodzie DMA:

a/ N-nitrozodimetyloamina nie tworzy się, jak informowały wcześniej doniesienia literaturowe, tylko podczas chloraminowania wody zawierającej dimetyloaminę lub związki zawierające grupy dimetyloaminowe. Autor jednoznacznie wykazał, że NDMA również powstaje podczas stosowania jakiegokolwiek innego utleniacza (bądź zaawansowanego procesu utleniania) stosowanego w technologii uzdatniania wody lub oczyszczania ścieków.

b/ z technologicznego punktu widzenia, oprócz chloraminowania, stosowanie ozonu i dwutlenku chloru może prowadzić do tworzenia się istotnych ze zdrowotnego punktu widzenia ilości NDMA. W tych przypadkach reakcję stymuluje wysokie pH oraz relatywnie niewielki, w stosunku do DMA, nadmiar utleniacza.

c/ W przypadku stosowania innych niż chlor utleniaczy, N-nitrozodimetyloamina jest produktem częściowego utlenienia obecnej w wodzie dimetyloaminy lub związków zawierających grupy dimetyloaminowe. Oznacza to, iż kontrolowane utrzymywanie dużego nadmiaru utleniacza podczas uzdatniania wody powinno spowodować całkowite utlenienie DMA niszcząc tym samym prekursor NDMA. Pamiętać jednak należy, iż duży nadmiar utleniacza może prowadzić do powstawania większych ilości ubocznych produktów utleniania materii organicznej takich jak aldehydy, ketony czy kwasy organiczne. Szczególnie te ostatnie stanowią łatwo przyswajalną przez mikroorganizmy materię organiczną sprzyjającą rozwojowi np. bakterii w sieciach przesyłowych wody. Rozsądną alternatywą wydaje się więc zastosowanie koagulacji lub filtrów węglowych do usuwania prekursorów NDMA z wody. Niemniej doniesienia literaturowe wskazują na katalizowanie reakcji tworzenia się NDMA z DMA przez węgiel aktywowany [11].

d/ Mechanizm tworzenia się NDMA w reakcji innych niż chlor utleniaczy jest nadal przedmiotem dyskusji, niemniej bezdyskusyjne jest to, iż grupa nitrozowa N-nitrozodimetyloaminy zawiera azot pochodzący głównie z dimetyloaminy. Wyjaśnia to niższą wydajność reakcji w stosunku do chloraminowania, gdzie źródłem azotu w grupie nitrozowej NDMA są obecne w wodzie jony amonowe czyli reakcja nie prowadzi równolegle do destrukcji finalnego prekursora NDMA czyli DMA.

ELEMENTY NOWOŚCI NAUKOWEJ PRAC AUTORA:

a/ AUTOR, JAKO PIERWSZY NA ŚWIECIE WYKAZAŁ, IŻ NIE TYLKO CHLORAMINOWANIE, ALE REAKCJE PRAKTYCZNIE WSZYSTKICH UTLENIACZY/ŚRODKÓW DEZYNFEKCYJNYCH (STOSOWANYCH W TECHNOLOGII UZDATNIANIA WODY LUB OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW) Z DMA PROWADZĄ DO TWORZENIA SIĘ NDMA

b/ AUTOR JAKO PIERWSZY WYKAZAŁ, ŻE NDMA TWORZĄCA SIĘ PODCZAS REAKCJI, INNYCH NIŻ CHLOR, SILNYCH UTLENIACZY Z DMA JEST PRODUKTEM CZĘŚCIOWEGO UTLENIEŃ DIMETYLOAMINY

c/ AUTOR JAKO PIERWSZY WSKAZAŁ, KTÓRE ZE STOSOWANYCH W TECHNOLOGII UZDATNIANIA WODY (INNYCH NIŻ CHLOR) UTLENIACZY MOGĄ W REAKCJI Z DMA TWORZYĆ POTENCJALNIE ISTOTNE DLA ZDROWIA KONSUMENTA ILOŚCI NDMA

d/ AUTOR JAKO PIERWSZY WSKAZAŁ PARAMETRY PROCESU UTLENIANIA TAKIE JAK STOSUNKI MOLOWE UTLENIACZ/DMA CZY pH, STWARZAJĄCE NAJWYŻSZE ZAGROŻENIE POWSTAWANIA NDMA

LITERATURA

(inni autorzy cytowani w Autoreferacie)

- [1] Barnes J.M., Magee P.N., Some toxic properties of dimethylnitrosamine, *Br. J. Ind. Med.* 11, 1954, 167–174.
- [2] USEPA (2007). www.epa.gov/iris/subst/index.html
- [3] Mitch W.A., Sedlak D.L. Formation of N-Nitrosodimethylamine (NDMA) from Dimethylamine during Chlorination. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36, 588-595
- [4] Choi J, Valentine R.L., Formation of N-Nitrosodimethylamine (NDMA) from reaction of monochloramine: a new disinfection by-product. *Water Research*, 2002, 36, 817-824
- [5] Von Gunten U. Review: Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, *Water Research*, 2003, 37, 1443-1467
- [6] Oya M., Kosaka K., Asami M., Kunikane S, Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) by ozonation of dyes and related compounds, *Chemosphere*, 2008, 73, 1724-1730
- [7] Zhao Y.-Y., Boyd J. M., Woodbeck M., Andrews R. C., Qin F., Hrudey S. E ., Li X.-F., Formation of N-Nitrosamines from Eleven Disinfection Treatments of Seven Different Surface Waters. *Environmental. Science & Technology.* 42, 2008, 4857–4862

- [8] Yang L., Chen Z. , Shen J., Xu Z., Liang H., Tian J., Ben Y., Zhai X., Shi W., Li G., Reinvestigation of the Nitrosamine-Formation Mechanism during Ozonation, *Environmental Science & Technology* 43, 2009, 5481–5487.
- [9] Yang L., Chen Z., Zhang D., Liu Y., Han Y., Shen J., Adsorption of dimethylamine from aqueous solution by manganese dioxide. *Water Science & Technology*, 2011, 63, 45-50
- [10] Padhye L., Luzinova Y., Cho M., Mizaikoff B., Kim J., Huang C.-H., PolyDADMAC and Dimethylamine as Precursors of N-Nitrosodimethylamine during Ozonation: Reaction Kinetics and Mechanisms, *Environmental Science & Technology* 45, 2011, 4353-4359.
- [11] Padhye L., Wang P., Karanfil T., Huang C., Unexpected role of activated carbon in promoting transformation of secondary amines to N-nitrosamines, *Environmental Science & Technology* 44, 2010, 4161–4168.

5. OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO – BADAWCZYCH.

Równolegle, z problematyką powstawania ubocznych produktów stosowania silnych utleniaczy w technologii uzdatniania wody, autor zajmuje się również problemami antropogenicznego zanieczyszczenia wód i gruntów związkami ropopochodnymi jak i pozostałościami materiałów wybuchowych w środowisku. Te ostatnie, w przeciwieństwie do zanieczyszczenia środowiska produktami przeróbki ropy naftowej, są typowym skażeniem typu specyficznego. Dotyczą one terenów w rejonie miejsc wytwarzania materiałów wybuchowych, miejsc elaboracji amunicji oraz terenów ich wykorzystania tj. pobojuwisk i poligonów.

Stężenia, w jakich występują te zanieczyszczenia w środowisku przeważnie nie stwarzają już zagrożenia wybuchem. Jednak z uwagi na wysokie ryzyko środowiskowe i zdrowotne związane z właściwościami kancerogennymi i toksycznymi pozostałości materiałów wybuchowych jak i ich metabolitów oraz zagrożeniem ich migracją wraz z wodami podziemnymi wymagany jest zarówno monitoring tych zanieczyszczeń jak i optymalizacja metod ich usuwania ze środowiska. W przypadku obu rodzajów zanieczyszczeń przedmiotem zainteresowania autora są zarówno doskonalenie metod analitycznych jak i badanie bezpieczeństwa stosowanych technik remediacyjnych, szczególnie w aspekcie tworzenia się ubocznych produktów ich stosowania.

6. DOROBEK DYDAKTYCZNY I POPULARYZATORSKI ORAZ WSPÓŁPRACA MIĘDZYNARODOWA

- 1) uczestnictwo w programach europejskich i innych programach międzynarodowych lub krajowych;

Autor jest aktywnym uczestnikiem programu ERASMUS jak i projektów pokrewnych, zarówno w części dotyczącej Teaching Staff Mobility (wymiana kadry naukowej) jak i Student Placement (praktyka zagranicznych studentów w zespołach badawczych UAM jak i studentów polskich w jednostkach zagranicznych).

1. W ramach wymiany naukowej (Teaching Staff Mobility) gościł i organizował cykle wykładowe nauczycieli akademickich z Aegean University (Grecja), University of Salerno (Włochy) i Tallinn University of Technology (Estonia)
2. W ramach powyższej wymiany podczas pobytów na University of Salerno (Włochy) i Tallinn University of Technology (Estonia) autor wygłosił cykle wykładów dotyczących stosowania silnych utleniaczy w technologiach uzdatniania wody i oczyszczania ścieków oraz problemu produktów ubocznych powstających podczas ich stosowania. We wrześniu br. na zaproszenie Namik Kemal University, N.K.Ü Çorlu autor wybiera się z cyklem wykładów się do Turcji.
3. Obecnie, tj. od stycznia br. autor jest opiekunem naukowym praktyki studentki z Hiszpanii przybyłej do Polski w ramach programu Erasmus. Temat wybrany przez praktykantkę brzmi: 'An occurrence of strong mutagenic disinfection by-product, called N-Nitrosodimethylamine (NDMA), in tap waters of Spain and Poland' i jest realizowany w Zakładzie Technologii Uzdatniania Wody, którego autor jest pracownikiem.

2) udział w międzynarodowych lub krajowych konferencjach naukowych lub udział w komitetach organizacyjnych tych konferencji;

2a/ udział w międzynarodowych lub krajowych konferencjach naukowych:

- autor brał aktywny udział w 40 konferencjach, seminariach lub warsztatach (wszystkie wystąpienia ze zgłoszonym referatem bądź posterem), w tym w 25 ze złożonym do druku pełnym tekstem wystąpienia, w tym 8 zagranicznych

2b/ udział w komitetach organizacyjnych tych konferencji:

- W latach 2003-2005 autor był przewodniczącym Komitetu Naukowego cyklu corocznych konferencji pod tytułem ogólnym tytułem: 'ZANIECZYSZCZENIE ŚRODOWISKA PRODUKTAMI NAFTOWYMI, ICH MONITORING I USUWANIE'
- Od roku 2006 jest członkiem komitetu naukowego 'INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (CEST)', organizowanej co dwa lata w Grecji.

- Od roku 2011 jest członkiem komitetu naukowego cyklu konferencji 'ZAOPATRZENIE W WODĘ, JAKOŚĆ I OCHRONA WÓD – ZAGADNIENIA WSPÓŁCZESNE' organizowanej co dwa lata w Polsce

3) otrzymane nagrody i wyróżnienia;

Dwukrotne pisemne podziękowania ACS Publisher, wydawcy m.in. czasopisma Environmental Science&Technology za poziom sporządzanych recenzji prac przeznaczonych do publikacji

4) kierowanie projektami realizowanymi we współpracy z naukowcami z innych ośrodków polskich i zagranicznych, a w przypadku badań stosowanych we współpracy z przedsiębiorcami;

1. Projekt badawczy nr 7TO9A 02121

Tytuł: „Analityka i rozpoznanie zagrożeń w Polsce związanych z występowaniem w środowisku wodno-gruntowym składnika paliw - eteru tert-butylo-metylowego (MTBE).”

Kierownik: dr Przemysław Andrzejewski

Czas trwania projektu: 2001 – 2003,.

2. Projekt badawczy MNII nr: 3TO9D 10128

Tytuł: „Potencjał tworzenia, analityka i występowanie w dezynfekowanych wodach nitrozoamin – nowych ubocznych produktów chlorowania wody”.

Kierownik dr Przemysław Andrzejewski

Czas trwania projektu: 2004-2007.

3. Projekt badawczy MNISzW (habilitacyjny) nr: NN 204 247335.

Tytuł: “NDMA jako produkt uboczny stosowania silnych utleniaczy w uzdatnianiu wody”,

Kierownik: dr Przemysław Andrzejewski

Czas trwania projektu: 2008 - 2010.

5) udział w komitetach redakcyjnych i radach naukowych czasopism;

Od 2005 roku autor jest członkiem komitetu redakcyjnego anglojęzycznego pisma **Global NEST Journal**

6) osiągnięcia dydaktyczne i w zakresie popularyzacji nauki lub sztuki;

Jest autorem kilkunastu ćwiczeń z zakresu hydrochemii, analityki mikrozanieczyszczeń organicznych wody oraz technologii jej uzdatniania realizowanych w macierzystym Zakładzie.

7) opiekę naukową nad studentami;

Autor jest lub był opiekunem naukowym 10 magistrantów oraz promotorem 6 dalszych prac magisterskich realizowanych na Wydziale Chemii UAM

8) staże w zagranicznych lub krajowych ośrodkach naukowych lub akademickich;

1. Podyplomowe Studium Technologii Wody, Ścieków i Odpadów.

Organizator: Politechnika Wrocławska 1984-1985

2. Zastosowanie chromatografii gazowej w analityce śladów i ochronie środowiska

Organizator: Politechnika Gdańska 1992

3. Training Programe in Water and Environmental Management

Organizator: Tampere University of Technology, Finlandia 1993-1994

4. Praktyka w Zakładzie Chemii Organicznej: opiekun Prof. Leif Kronberg

Organizator: Abo Akademi, Turku, Finlandia 1994

5. IRSA -Water Research Institute, Bari, Włochy.

Organizator: TEMPUS Project 1996

9) wykonanie ekspertyz lub innych opracowań na zamówienie organów władzy publicznej, samorządu terytorialnego, podmiotów realizujących zadania publiczne lub przedsiębiorców;

Autor wykonał szereg ekspertyz dotyczących wskazania źródeł oraz przyczyn zanieczyszczenia (głównie produktami ropopochodnymi) wód powierzchniowych i podziemnych jak i sieci wodociągowych oraz oceny skuteczności podjętych działań remediacyjnych.

10) recenzowanie projektów międzynarodowych lub krajowych oraz publikacji w czasopismach międzynarodowych i krajowych.

Autor jest recenzentem kilkunastu anglojęzycznych (głównie z grupy Elsevier) czasopism z dziedziny technologii wody i analityki mikrozanieczyszczeń w wodzie, w tym: **Water Science&Technology, Water Research, Ozone Science and Eng., Journal of Hazardous Materials, Environmental Science&Technology, Global Nest Journal, Journal of Total Enviroment,**

11) Zestawienie wkładu autorów w przygotowanie poszczególnych publikacji wchodzących w skład jedno-tematycznego cyklu publikacji poprzedzony wstępem autora AUTOREFERATU

Praca	AUTORZY*			
[H1]	Andrzejewski P. 70%	Kasprzyk-Hordern B. 15%	Nawrocki J. 15%	
[H2]	Andrzejewski P. 90%	Nawrocki J. 10%		
[H3]	Andrzejewski P. 80%	Kasprzyk-Hordern B. 10%	Nawrocki J. 10%	
[H4]	Andrzejewski P. średnio 71,7%	Kulik-Dulova N. średnio 28,3%		
[H5]	Andrzejewski P. 85%	Nawrocki J. 15%		
[H6]	Andrzejewski P. 70%	Kasprzyk-Hordern B. 15%	Nawrocki J. 15%	
[H7]	Andrzejewski P. 85%	Nawrocki J. 15%		
[H8]	Andrzejewski P. 75%	Nawrocki Ł. 15%	Nawrocki J. 10%	
[H9]	Andrzejewski P. 90%	Nawrocki J. 10%		
[H10]	Andrzejewski P. 100%			
[H11]	Andrzejewski P. 40%	Dąbrowska A. 35%	Fijołek L. 10%	Szweda F. 15%
[H12]	Andrzejewski P. 30%	Nawrocki J. 70%		
[H13]	Andrzejewski P. 85%	Fijołek L. 15%		
[H14]	Andrzejewski P. 70%	Nawrocki J. 15%	Fijołek L. 15%	

(*) Oświadczenia współautorów dołączono do jedno-tematycznego cykl publikacji poprzedzonego wstępem autora AUTOREFERATU.

