

prof. dr hab. Agnieszka Gałuszka
Zakład Geochemii i Ochrony Środowiska
Instytut Chemii
Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach
25-406 Kielce
ul. Świętokrzyska 15 G
tel: 041 349-70-26
e-mail: agnieszka.galuszka@ujk.edu.pl

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr Joanny Poluszyńskiej pt. „Badania wpływu stabilizacji komunalnych osadów ściekowych różnymi metodami na degradację wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych WWA” wykonanej w Katedrze Ochrony Środowiska na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Edeltraudy Helios-Rybickiej, prof. zw. AGH oraz dr inż. Elżbiety Jarosz-Krzemińskiej

Komunalne osady ściekowe stanowią stały produkt powstający na różnych etapach oczyszczania ścieków, posiadający swoiste właściwości, odróżniające je od typowych odpadów powstających w gospodarce komunalnej. Sposób postępowania z osadami ściekowymi jest zgodny z aktualnymi trendami w gospodarce odpadami, w których priorytetem jest ograniczenie ich składowania. W przypadku komunalnych osadów ściekowych składowanie będzie zakazane od 2016 roku. Termiczne przekształcanie tych osadów polegające na spalaniu i współspalaniu, mimo, że jest preferowaną metodą ich utylizacji, wiąże się z wysokimi kosztami i w obecnych uwarunkowaniach jej stosowalność jest ograniczona. Innym sposobem unieszkodliwiania osadów ściekowych, oprócz wspomnianych wcześniej składowania i termicznego przekształcania, jest ich przyrodnicze wykorzystanie. Rozwiązanie to jest ważne z praktycznego punktu widzenia, ponieważ osady ściekowe ze względu na wysokie zawartości materii organicznej oraz pierwiastków biogennych mogą poprawiać żyzność gleb. Jednakże, aby móc stosować je w rolnictwie konieczne jest ich stabilizowanie poprzez wapnowanie, kompostowanie lub suszenie. Niezbędna jest także kontrola analityczna przetworzonego osadu, który może zawierać podwyższone stężenia potencjalnie toksycznych metali i zanieczyszczeń organicznych. Ważne jest także określenie potencjalnej toksyczności dla roślin osadu, który ma być stosowany jako nawóz. Należy przy tym podkreślić, że spełnianie wymagań prawnych, takich jak dopuszczalne zawartości poszczególnych substancji zanieczyszczających nie wyklucza fitotoksyczności osadów, która może pojawić się na skutek interakcji między składnikami osadu i gleby, z którą osad będzie mieszany.

Biorąc pod uwagę powyższe aspekty, należy stwierdzić, że zagospodarowanie komunalnych osadów ściekowych jest obecnie jednym z najważniejszych problemów gospodarki odpadami w Polsce. Sądzę, że tą opinię podziela Pani mgr Joanna Poluszyńska, która przygotowała rozprawę doktorską ściśle związaną z tym zagadnieniem. Praca została przygotowana pod kierunkiem Pani prof. dr hab. inż. Edeltraudy Helios-Rybickiej, znanej specjalistki w zakresie geochemii i chemii środowiska, od wielu lat zajmującej się badaniem

zanieczyszczeń w różnych elementach środowiska przyrodniczego oraz Pani dr inż. Elżbiety Jarosz-Krzemińskiej, jako promotora pomocniczego.

Ocena redakcyjna rozprawy

Rozprawa doktorska Pani mgr Joanny Poluszyńskiej liczy 120 numerowanych stron. Tuż po stronie tytułowej znajdują się podziękowania, następnie umieszczony jest spis treści. Krótki wstęp, w którym zawarto opis najważniejszych zadań badawczych i przedstawiono najistotniejsze tezy, stanowi bardzo dobre wprowadzenie do części teoretycznej, która nie została wprawdzie wyraźnie oddzielona w spisie treści od części doświadczalnej, ale zgodnie z typową strukturą naukowych prac doświadczalnych, znajduje się ona w pierwszych rozdziałach. Charakter przeglądu literatury posiadają treści w rozdziałach 2-6. Dotyczą one kolejno:

1. charakterystyki osadów ściekowych wraz z ich klasyfikacją,
2. metod przetwarzania osadów ściekowych, w tym: zagęszczania, stabilizacji biochemicznej i odwadniania,
3. metod stabilizacji osadów ściekowych, z uwzględnieniem wapnowania, różnych rodzajów kompostowania oraz suszenia,
4. sposobów postępowania z osadami ściekowymi, takich jak: składowanie, termiczna utylizacja i wykorzystanie przyrodnicze.

W ostatnim rozdziale części opisowej zawarte są treści dotyczące wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) jako zanieczyszczeń. Rozdział ten jest podzielony na trzy podrozdziały, w których znajdują się podstawowe informacje o (1) występowaniu WWA w powietrzu, wodach, glebach i osadach ściekowych, (2) uregulowaniach prawnych ustalających dopuszczalne poziomy stężeń zanieczyszczeń z tej grupy oraz (3) wpływie WWA na organizmy żywe. Łącznie, część teoretyczna rozprawy wraz ze „Wstępem” zajmuje 23 strony, co stanowi około 20% objętości pracy.

Na część eksperymentalną rozprawy składają się rozdziały „Materiał badań”, „Metodyka badań”, „Wyniki badań – komunalne osady ściekowe”, „Zmiany zawartości WWA w komunalnych osadach ściekowych pod wpływem ich przetwarzania”, „Ocena parametrów fizykochemicznych przetworzonych komunalnych osadów ściekowych”, „Ocena fitotoksykologiczna przetworzonych komunalnych osadów ściekowych”, „Dyskusja wyników” i „Wnioski”. Po spisie literatury, zawierającym 170 pozycji bibliograficznych, wśród których dominują oryginalne artykuły naukowe w języku angielskim z ostatnich kilku lat, znajdują się spisy tabel (36 pozycji), rysunków (32 pozycje) oraz fotografii (6 pozycji).

Strukturę recenzowanej rozprawy doktorskiej oceniam jako poprawną. Z korzyścią dla odbioru rozprawy przez czytelnika byłyby trzy niewielkie zmiany:

1. dodanie spisu używanych skrótów i akronimów, które są często w pracy stosowane a nie wszystkie z nich są wyjaśnione (np. str. 5: „RMŚ”, „KPGO” (pełna nazwa podana dopiero na str. 18, str. 31 „laboratorium ICIMB oddział IPMB”, str. 71 „jaja pasożytów z rodzaju ATT”),
2. uzupełnienie pracy o streszczenie,
3. umieszczenie podrozdziałów: 4.3 „Wermikompostowanie” oraz 4.4. „Kompostowanie z dodatkiem masy roślinnej” jako części podrozdziału 4.2. „Kompostowanie”.

Zawartość pracy jest zgodna z jej tytułem a podział treści i kolejność rozdziałów są prawidłowe. Przedstawione tezy pracy są kompletne, choć nie przedstawiono szczegółów dotyczących oczyszczalni ścieków, z których pobrano osady do badań. Pewne ogólne dane na

temat tych obiektów można znaleźć podczas wnikliwej lektury, np. w opisie do rysunków 5-7 oraz w niektórych zdaniach w „Dyskusji wyników”, ale są to informacje rozproszone, które moim zdaniem należało w wersji poszerzonej o dane uzyskane z oczyszczalni i dotyczące np. ilości ścieków i osadów, stosowanych metod oczyszczania itp. zawrzeć w rozdziale 7 „Materiał badań”.

Mam pewne zastrzeżenia do sposobu cytowania literatury w tekście. Pierwsze z nich dotyczy stosowania odwołań do prac wieloautorskich, w których podawany jest tylko pierwszy autor i rok, np. na stronie 21: jest „Kranert 2009”, powinno być „Kranert i in. 2009”, jest „Polak 2009”, powinno być „Polak i in. 2009”, jest „Szymański 2011”, powinno być „Szymański i in. 2011”, jest „Lindberg 2013”, powinno być „Lindberg i in. 2013”. Podobnie, w przypadku prac, których jest dwóch autorów powinno się podać oba nazwiska, np. „Renkow 1998” powinno być „Renkow i Rubin 1998”, „Poluszyńska i in. 2000” powinno być „Poluszyńska i Pokorska 2000”. W kilku przypadkach zdarza się, że cytowanych jest kilka prac jednego autora, które ukazały się w tym samym roku (np. liczne artykuły Oleszczuk, dwie prace Walkowiak 2007, dwie prace Liu i in. 2013). Jest powszechnie przyjęte, że obok roku umieszcza się kolejne litery alfabetu dla odróżnienia, która z tych prac jest cytowana w konkretnym miejscu w pracy. Niestety, w rozprawie nie zastosowano tego podejścia.

Do mniej istotnych uchybień redakcyjnych należą:

1. brak w spisie literatury pozycji: Smith 2008 (cytowana na str. 19), Gałuszka 2000 (cytowana na str. 22, 24, 60),
2. brak cytowania w tekście pozycji literatury uwzględnionych w bibliografii: Haritash i Kaushik 2009, Styrişhava i in., 2012, Vardar i Noll 2003,
3. w pracy błędnie zapisywane są nazwy polskie i łacińskie roślin. W języku polskim nazwy roślin, zarówno gatunkowe, jak i rodzajowe zapisuje się małą literą, w języku łacińskim nazwy rodzaju zapisuje się dużą literą, a nazwę gatunku, małą, przy czym nazwy łacińskie pisane są kursywą.

W treści pracy znajdują się nieliczne błędy terminologiczne, sformułowania żargonowe oraz drobne błędy językowe. Poniżej przedstawię tylko kilka wybranych przykładów:

1. zdanie na str. 25 jest niezrozumiałe: „Z uwagi na różne właściwości tych związków wymagane są inne dopuszczalne stężenia środowiskowych zależności od typu matrycy środowiskowej”,
2. str. 26: nieprawidłowa nazwa związku: benzeno(gih)perylen w tabeli 2,
3. str. 27: brak jednostki stężenia WWA w glebie (powinno być mg/kg s.m.),
4. przykład sformułowania żargonowego, str. 28: „Z uwagi na swe właściwości hydrofobowe kumulują się w tkance tłuszczowej organizmów zwierzęcych i z łańcuchem pokarmowym trafiają do organizmów wyższych, także do człowieka”,
5. sformułowanie „zateżnienie próbek”, użyte na str. 31 jest niepoprawne. Powinno się je zamienić na „wzbogacanie analitu”,
6. zamiast „widma masowe” (str. 33) powinno być „widma mas”,
7. w tabeli 7 nieprawidłowo zatytułowano kolumnę, w której zestawiono parametry fizykochemiczne i pierwiastki oznaczane w próbkach osadów ściekowych. Zamiast „związki” powinno być „parametr/pierwiastek”,
8. w tabeli 24 zamiast „zawartość całkowitego” powinno być „zawartość całkowitego węgla organicznego”,
9. w zdaniu na str. 91 zastosowano skrót myślowy: „Pozwala to prognozować, iż dalszy proces suszenia solarnego może spowodować kolejną redukcję WWA...”,

10. na str. 92 często jest stosowany niepoprawny termin „limit” w znaczeniu maksymalnej dopuszczalnej zawartości.

Poza powyższymi uchybieniami praca jest zredagowana starannie i napisana poprawną polszczyzną. Moje uwagi, co do strony redakcyjnej nie obniżają oceny rozprawy jako wartościowego opracowania naukowego. Bardzo pozytywnie oceniam sposób prezentacji niektórych zestawień graficznych – fotografii i rysunków w postaci niestandardowego formatu, dzięki czemu czytelnik może łatwo porównać dane, które w tradycyjnym ujęciu musiałyby być umieszczone na odrębnych stronach.

Ocena merytoryczna rozprawy

W badaniach, które przeprowadzono na potrzeby recenzowanej rozprawy doktorskiej wykorzystano rzeczywiste próbki osadów pobrane w latach 2009-2010, z czterech oczyszczalni ścieków komunalnych w województwie opolskim. Dwie z oczyszczalni prowadziły stabilizację osadów z wykorzystaniem wapna palonego, w dwóch pozostałych stosowano kompostowanie. W próbkach osadów ściekowych oznaczano 16 związków z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych oraz parametry i pierwiastki ujęte w normach dotyczących możliwości stosowania tych odpadów w rolnictwie. Dodatkowo, zbadane zostały próbki ścieków surowych i oczyszczonych z jednej oczyszczalni. Ważnym aspektem badań było przeprowadzenie oceny fitotoksyczności ustabilizowanych osadów zmieszanych z glebą. Wyniki badań zostały porównane z danymi literaturowymi oraz odniesione do odpowiednich aktów prawnych regulujących stosowanie osadów ściekowych w celach rolniczych. Na podkreślenie zasługuje kompleksowość przeprowadzonych badań i praktyczne znaczenie ich wyników w kontekście zakazu składowania osadów ściekowych od 2016 roku.

Pokrótce przedstawię moje komentarze i uwagi do kolejnych części pracy zwracając uwagę na zagadnienia, które powinny być wyjaśnione podczas publicznej obrony.

Część teoretyczna pracy, mimo, że została opracowana w sposób bardzo zwięzły, zawiera najważniejsze treści, które dotyczą charakterystyki osadów ściekowych i sposobów postępowania z nimi. Doktorantka wykazała się bardzo dobrą znajomością tematycznego zagadnienia oraz dużą swobodą w powoływaniu się na przepisy prawne i opracowania branżowe z zakresu gospodarki odpadami. W części tej, w mojej opinii najslabszym podrozdziałem jest „*Wpływ WWA na organizmy żywe*”, który zawiera bardzo niepełne dane na temat toksyczności związków z tej grupy. Zagadnienie to jest jednak tak obszerne, że nie sposób byłoby go wyczerpująco przedstawić, a nie jest ono kluczowe dla treści recenzowanej rozprawy.

Część eksperymentalna świadczy o dobrej znajomości metod analitycznych stosowanych przez Doktorantkę. Na podkreślenie zasługuje, że metodyka oznaczania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych techniką chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym została opracowana jako procedura „wewnętrzna” wykorzystywana w laboratorium Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Opolu. Do metodyki analiz mam następujące uwagi, z prośbą o komentarz:

Na podstawie informacji przedstawionych w rozdziale „Metodyka badań” nie jest jasne czy wszystkie próbki, czy tylko wybrane były analizowane za pomocą techniki GC-MS. Powinno to być uszczegółowione w pracy. W metodyce analiz wykonanych metodą ICP-MS nie podano informacji o zastosowaniu materiałów odniesienia. Czy takie materiały były

stosowane? W jaki sposób eliminowano interferencje podczas oznaczania metali metodą ICP-MS? Na schemacie badań laboratoryjnych (rys. 4) jest podana informacja, że rtęć była oznaczana w osadach suszonych w temperaturze 105°C. Czy temperatura ta nie spowodowała częściowej utraty analitu związanej z lotnością oznaczanego metalu?

Wyniki badań zostały przedstawione w sposób przejrzysty i zestawione w postaci tabelarycznej. Dodatkowo, załączono wybrane chromatogramy uzyskane w analizach ekstraktów z próbek osadów surowych i ustabilizowanych. W rozdziale 10 pt. „Zmiany zawartości WWA w komunalnych osadach ściekowych pod wpływem ich przetwarzania” znajdują się liczne wykresy, na których porównano sumaryczne stężenia 16 lub 10 WWA w osadach surowych i stabilizowanych. W rozdziałach 11 i 12 przedstawiono wyniki badań uzupełniających – fizykochemicznych i fitotoksykologicznych, przy czym ten drugi z wymienionych zawiera omówienie wyników przeprowadzonych testów kiełkowania i wzrostu trzech gatunków roślin. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że osady ściekowe charakteryzują się dużym zróżnicowaniem stężeń związków z grupy WWA a tzw. surowe osady w większości przypadków nie spełniają norm, umożliwiających ich stosowanie w rolnictwie bez przetworzenia. W dyskusji wyników bardzo potrzebne byłyby dane na temat oczyszczalni, stosowanych przez nie technologii oraz informacje o tym czy oprócz ścieków komunalnych przyjmują one także ścieki pochodzące z innych źródeł. Sądzę, że dałoby to lepsze możliwości oceny przyczyn zmienności czasowej stężeń WWA w próbkach osadów pobieranych z tych samych obiektów. Uważam też, że nie do końca uzasadnione jest posługiwanie się normą dla 11 związków z grupy WWA (6 mg/kg s.m.) jeśli ilościowo zostało oznaczonych tylko 10 węglowodorów z tej grupy.

Podsumowanie

Mimo drobnych niedociągnięć redakcyjnych i wymienionych w recenzji, w istocie niewielkich uwag merytorycznych sądzą, że w rozprawie doktorskiej znajdują się wartościowe dane, które mogą być uznane za nowatorskie. W szczególności za taki element uważam wskazanie przez Doktorantkę tych metod postępowania z osadami ściekowymi, które umożliwiają osiągnięcie największego stopnia redukcji ilości związków z grupy WWA. Jak zostało to podkreślone w pracy, propozycje zmian w prawie Unii Europejskiej będą wymuszały wprowadzanie nowych rozwiązań w kwestii zagospodarowania osadów ściekowych. Jestem przekonana, że wyniki badań Pani mgr Joanny Poluszyńskiej mogą mieć duże znaczenie dla opracowania optymalnych sposobów postępowania z tymi odpadami.

Podsumowując, uważam, że rozprawa doktorska mgr Joanny Poluszyńskiej **spełnia wymogi formalne i merytoryczne** stawiane pracom doktorskim i wnioskuję o podjęcie uchwały o **dopuszczeniu Doktorantki** do dalszego etapu postępowania kwalifikacyjnego w celu uzyskania stopnia naukowego doktora Nauk o Ziemi w zakresie geologii.

.....
Prof. dr hab. Agnieszka Gałuszka