

dr hab. Izabela Siebielska
Kierownik Centrum Badawczo-Rozwojowego
Kronospan Polska Sp. z o. o.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Tytuł rozprawy : **CHEMICZNA PRZERÓBKA OSADÓW ŚCIEKOWYCH
W CELU ICH ROLNICZEGO WYKORZYSTANIA**

Autor : **mgr inż. Sławomir Kaczmarek**
Afiliacja : **Wydział Chemii**
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Podstawa formalna
recenzji : **Pismo prodziekana Wydziału Chemii UAM**
prof. dr hab. Roberta Pietrzaka
z dnia 02.11.2022r.

1. Charakterystyka rozprawy

Recenzowana dysertacja wdrożeniowa porusza bardzo istotny dla środowiska naturalnego problem rolniczego zagospodarowania przetworzonych osadów ściekowych. Celem pracy było opracowanie technologii produkcji granulatu nawozowego z osadu ściekowego, charakteryzującego się niską zawartością wybranych mikrozanieczyszczeń. W pierwszym etapie osad ściekowy został przetworzony metodą higienizacji.

Biorąc pod uwagę formę recenzowanej dysertacji, w stosunku do przyjętego w tym względzie standardu, to pracę doktorską Pana mgr inż. Sławomira Kaczmarka można uznać za poprawną. Praca podzielona została na dwie części: teoretyczną i badawczą. Analiza struktury rozprawy wskazuje między innymi, że spośród 162 ponumerowanych stron, 71 stron zajmuje studium literatury, na 14. stronach przedstawiono metodykę analityczną, a wyniki badań wraz z ich analizą zajęły 39 stron. Bibliografia obejmuje 196 pozycji polsko- i anglojęzycznych, które zostały zebrane na 17. stronach. Rozdział 6 stanowiący podsumowanie oraz rozdział 7 zawierający wnioski zajmuje 5 stron.

Pracę napisano w czytelny sposób, a drobne błędy językowe i stylistyczne nie wpłynęły na jej jakość. W podrozdziale „*Ścieki. Definicja i podział ścieków na komunalne, przemysłowe i mieszane.*” rozdziału „*Stan wiedzy*” została kilkakrotnie powtórzona definicja i podział ścieków, ujęte w różnych przepisach prawnych (str. 8, 9 oraz 11).

Tekst pracy jest przystępny, a użyte terminy techniczne i naukowe są poprawne. Wykorzystane zostały prawidłowo akty prawne zarówno prawodawstwa unijnego jak i polskiego. Niestety na str. 53 wkradła się pewna nieścisłość. Zgodnie z Dz.U. 2022 poz. 89 § 1 pkt 1 i 3 oraz pkt 4 lit. a *Rozporządzenia Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 31 grudnia 2021 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie komunalnych osadów ściekowych* weszły w życie z dniem 29 stycznia 2022 r. Data wejścia w życie rozporządzenia to 2026-01-15. Zgodnie z treścią wspomnianego aktu prawnego nadal w katalogu ograniczeń w rolniczym wykorzystaniu osadów ściekowych nie zostały ujęte limity organicznych mikrozanieczyszczeń takich jak np. niektóre leki przeciwbólowe i przeciwzapalne czy wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne.

W pracy występują drobne błędy edytorskie. Sposób podpisywania tabel jest mało przejrzysty. W rozdziale 2.4.1 odwołanie w tekście do numeru tabeli jest błędne. Podpisy rysunków 16, 17 i 18 znajdują się na kolejnych stronach a nie bezpośrednio pod rysunkami. W przeciwieństwie do pozostałych zgłoszeń patentowych numer zgłoszenia pt. „*Sposób unieszkodliwiania borowiny pozabiegowej*” zapisany jest w kolejnej linii tekstu.

2. Ocena celowości podjęcia tematu

Tematyka recenzowanej dysertacji obejmuje zagadnienia związane z technologią zagospodarowania osadów ściekowych w aspekcie rolniczego ich wykorzystania. Poruszana problematyka doskonale wpisuje się w kierunki rozwoju unieszkodliwiania odpadu jakim jest nieprzetworzony osad ściekowy. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie stosowania komunalnych osadów ściekowych (dz. U. 2015, poz. 297) oraz Rozporządzenie Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 31 grudnia 2021 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie komunalnych osadów ściekowych (dz. U. 2022, poz. 89) są zgodne z dyrektywami UE i określają dopuszczalne limity stężeń zanieczyszczeń wraz z referencyjnymi metodykami ich oznaczenia. Niestety we wspomnianych aktach prawnych nadal nie uwzględniono dopuszczalnych zawartości mikrozanieczyszczeń takich jak niesterydowe leki przeciwbólowe i przeciwzapalne wraz z ich metabolitami, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne czy w końcu mikroplastiki. Obecność tych substancji w środowisku naturalnym negatywnie wpływa na ekosystemy, doprowadzając w dłuższym czasie nawet do ich degradacji. Z drugiej strony rolnicze wykorzystanie przetworzonego osadu ściekowego wydaje się być jedną z najlepszych metod unieszkodliwiania tego odpadu. Pozostawienie jednak poza kontrolą stężenia wspomnianych mikrozanieczyszczeń organicznych może doprowadzić do nieprzewidzianych konsekwencji. Propozycje obniżenia stężeń mikrozanieczyszczeń organicznych w osadzie ściekowym podczas jego higienizacji z wykorzystaniem dodatkowego silnego środka utleniającego jakim jest nadtlenodisiarczan IV potasu (PDS) stanowi wyjątkowo nowatorskie podejście, uwzględniające zarówno ochronę środowiska naturalnego jak i zrównoważone wykorzystanie dostępnych surowców.

3. Ocena merytoryczna rozprawy

Autor w swojej pracy postawił sobie dwa główne cele:

1. opracowanie technologii produkcji granulatu nawozowego powstałego na bazie komunalnych osadów ściekowych,
2. obniżenie stężenia wybranych mikrozanieczyszczeń przy zastosowaniu metody higienizacji osadów.

Wskazane cele zostały zrealizowane w oparciu o sześć problemów badawczych. W mojej opinii pierwszy problem nie wynikał z przeprowadzonych badań a raczej był konsekwencją przeglądu literaturowego i wytypowaniem mikrozanieczyszczeń, które są niebezpieczne nie tylko dla środowiska naturalnego ale także dla zdrowia człowieka. Niestety do dnia dzisiejszego nie zostały one uwzględnione w wymaganiach jakie powinien spełniać przetworzony osad ściekowy przeznaczony do użycia rolniczego.

Zakres badań został przedstawiony za pomocą siedmiu zadań badawczych i powiązanych z nimi szczegółowych celów. Ten sposób określenia zakresu bardzo korzystnie wpłynął na przejrzystość prezentowanej dysertacji.

Metodyka procesu higienizacji obejmowała badania zarówno w skali laboratoryjnej jak i póltechnicznej. Zaimplementowanie wyników badań do skali technicznej powinno uwzględniać między innymi problemy związane z równomiernym rozprowadzaniem dozowanych odczynników w całej objętości unieszkodliwianych osadów ściekowych.

Analizy mikrobiologiczne wykonane zostały według polskich norm badawczych lub procedur opracowanych w Zakładzie Parazytologii i Chorób Inwazyjnych PIWet-PIB w Puławach. Przeprowadzono analizy tylko przetworzonego osadu ściekowego wymienionymi w pracy metodami higienizacji. Brakuje informacji czy badano także osad ściekowy przed poddaniem procesowi higienizacji.

Przy oznaczaniu stężeń metali ciężkich wykorzystano technikę spektrometrii emisyjnej z plazmą sprzężoną o wysokiej rozdzielczości optycznej. Wcześniej próbki zmineralizowano w piecu mikrofalowym. W pracy zabrakło informacji czy do procesu mineralizacji także użyto „wody królewskiej” (mieszanki kwasu azotowego V i kwasu siarkowego VI). Według tej metodyki oznaczono stężenie wybranych metali ciężkich w próbkach nieprzetworzonego i przetworzonego osadu ściekowego. Nie zostało podane które dokładnie metale ciężkie analizowano.

Oznaczenie zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych wykonano w próbkach osadu ściekowego zarówno niepoddanego higienizacji jak i po higienizacji, przeprowadzonej według wcześniej opisanych metod. Końcowe oznaczenie wykonano techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej. Brakuje jednak wszystkich parametrów rozdziału chromatograficznego np. zastosowanego eluentu, sposób prowadzenia elucji, ewentualnie parametry gradientu.

Analizę zawartości diklofenaku jako przedstawiciela zanieczyszczeń farmaceutycznych wykonano w dwóch etapach: przygotowanie próbki – ekstrakcja do fazy stałej, końcowe oznaczenie na chromatografii HPLC. Analogicznie jak w przypadku analizy WWA zabrakło szczegółowej informacji o parametrach rozdziału. Doktorant przeprowadził rozeznanie dotyczące zawartości diklofenaku w osadach ściekowych. Niestety nie wyjaśnił czy w swoich badaniach użył osadu ściekowego o sprawdzonej zawartości interesującego analitu.

Do analizy mikroplastików wykorzystane zostały dwie techniki: mikroskopowa i spektroskopowa w zakresie podczerwieni z przystawką odbiciową ATR. Określenie stopnia degradacji mikroplastików w procesie higienizacji wykonano poprzez oznaczenie ilości wydzielonych jonów chlorkowych. W metodyce nie zostało wyjaśnione czy do próbek poddawanych higienizacji dodano także osad ściekowy. A jeżeli tak to czy oznaczano jony chlorkowe w próbce bez

dotatku PVC. I w końcu nie wiadomo czy zaaplikowano nadtlendiosiarczan VI potasu wspomagający proces degradacji, co w tym wypadku wydaje się niezbędne.

Ostatnim etapem opracowywania technologii produkcji nawozów z osadu ściekowego jest granulacja z higienizowanego materiału. Ze względu na różne uwodnienie przetworzonych osadów ściekowych w zależności od zastosowanej metody higienizacji użyto dwie odmienne metody granulacji.

Kolejnym rozdziałem dysertacji wdrożeniowej była analiza otrzymanych wyników badań. Została ona przeprowadzona w sposób dokładny i wnikliwy. Zgodnie z postawionymi na początku celami szczegółowymi. Zakradły się jednak pewne niedomówienia, których wyjaśnienie według mojej opinii jest konieczne.

- Analiza mikrobiologiczna przetworzonego osadu ściekowego potwierdziła stan mikrobiologiczny spełniający wymagania jakościowe. Jednak ze względu na brak wyników badań mikrobiologicznych w materiale wyjściowym trudno jest jednoznacznie wskazać, że prawidłowy stan mikrobiologiczny został osiągnięty dzięki procesowi higienizacji. Potwierdzeniem są tylko dane literaturowe a nie badania własne.
- Przeprowadzona analiza danych – stężeń 7 metali ciężkich (kadmu, rtęci, niklu, chromu, miedzi, cynku i ołowiu) w osadach ściekowych z 17 oczyszczalni ścieków, obsługujących różną liczbę mieszkańców, potwierdza niską zawartość tych metali, bezpieczną dla środowiska. Dodatek substratów w procesie higienizacji powoduje rozcieńczenie a co za tym idzie zmniejszenie stężenia metali ciężkich. Z badań wynika, że zależność ta nie jest jednak wprost proporcjonalna i dlatego niezbędne jest każdorazowe badanie uzyskanego produktu pod kątem zawartości metali ciężkich.
- Ocenę stopnia degradacji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych wykonano w oparciu o cztery związki: piren, antracen, fenantren i benzo(a)piren. Ponad 96% rozkład wspomnianych analitów zachodził jeżeli w procesie higienizacji użyto mieszaniny $MgO+H_2SO_4$. W tym wypadku użycie PDS nie było konieczne w przeciwieństwie do higienizacji tlenkiem wapnia. Zatem wybór metody higienizacji powinien być podyktowany względami ekonomicznymi.
- W oparciu o badania własne do oceny wpływu warunków higienizacji na rozkład leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych wytypowany został diklofenak, charakteryzujący się największą odpornością na degradację podczas higienizacji. Dodatkowo obecność diklofenaku w osadach ściekowych została potwierdzona w ponad 40% próbkach. Przeprowadzone zostały szczegółowe badania stopnia degradacji diklofenaku w zależności od różnych stężeń początkowych analitu i różnych stężeń dodatkowego odczynnika – PDS dla dwóch metod higienizacji. Analogicznie jak w przypadku wielopierścieniowych

węglowodorów aromatycznych najlepsze efekty degradacji diklofenaku obserwowano w czasie higienizacji przy użyciu mieszaniny $MgO+H_2SO_4$.

- Szczegółowe badania rozkładu mikroplastiku przeprowadzono dla polichlorku winylu. Brakuje jednak wyjaśnienia dlaczego jako związek modelowy użyto PVC. W przypadku diklofenaku przeprowadzona analiza danych z badań własnych potwierdziła wybór związku reprezentatywnego. Czy wybór PVC jako związku modelowego podyktowany był badaniami własnymi czy danymi literaturowymi? Na rysunkach 14-18 przedstawione zostały widma absorpcji FTIR (brak tej informacji w opisie analiz). W analizie wyników zwrócono uwagę na przesunięcia charakterystycznych pików widma PVC dla liczb falowych 690 cm^{-1} oraz 1250 cm^{-1} . Niestety nie wskazano ich na widmach przedstawionych na rysunkach. Technika spektrometrii w podczerwieni znajduje zastosowanie do analizy jakościowej pojedynczych związków. Jednakże w przypadku mieszanin, a do tego zalicza się osad ściekowy, analiza widm jest niejednoznaczna ze względu na duży wpływ różnych grup funkcyjnych na poszczególne wiązania. Z tego powodu rzadko jest wykorzystywana do analizy jakościowej mieszanin. Wykonane zostały także badania stopnia rozkładu PVC w warunkach dwóch różnych metod higienizacji. Z jakiego powodu w żadnym z tych przypadków nie użyto odczynnika PDS, który wspomaga proces utleniania?
- W celu implementacji badań laboratoryjnych do warunków w skali technicznej poddano procesom higienizacji odpowiednio 0.2, 15 oraz 40 kg wsadu do reaktorów. Zabrakło jednak wyjaśnienia dlaczego higienizacja tlenkiem wapnia została przeprowadzona tylko dla wsadu 0.2 oraz 40 kg. Zgodnie z danymi literaturowymi w największej masie wsadu procesy przebiegały najintensywniej. Silnie egzotermiczny przebieg reakcji w skali technicznej wspomagać może degradację analizowanych mikrozanieczyszczeń. Problem ten powinien zatem być przedmiotem dalszych badań.
- W ostatnim etapie badań oceniona została metoda otrzymywania granulatu. Z przeprowadzonych analiz wynika, że tak pozyskany produkt spełnia w pełni wymagania prawne i charakteryzuje się niskimi stężeniami mikrozanieczyszczeń stanowiących niebezpieczeństwo dla środowiska naturalnego.

Ostatnie rozdziały dysertacji to podsumowanie i wnioski z przeprowadzonych badań. Cele postawione pracy doktorskiej zostały osiągnięte. Opracowana została technologia produkcji granulatu nawozowego na bazie osadu ścieków. Wykazana została skuteczność procesu higienizacji mieszaniną $MgO+H_2SO_4$ z dodatkiem PDS szczególnie w przypadku degradacji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych oraz leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych. Ostatecznym efektem przeprowadzonych badań powinno być wdrożenie opracowanej technologii w zainteresowanych oczyszczalniach ścieków.

4. Dorobek naukowy doktoranta

Współautorstwo publikacji - 5 artykułów w czasopismach krajowych, 1 artykuł w czasopiśmie „Frontiers in Water-Energy-Nexus—Nature-Based Solutions, Advanced Technologies and Best Practices for Environmental Sustainability” - współczynnik H -1,

Współautorstwo patentów – 2 – tematyka związana z zagadnieniami poruszonymi w pracy doktorskiej

Współautorstwo zgłoszeń patentowych - 8 - tematyka związana z zagadnieniami poruszonymi w pracy doktorskiej

Udział w projekcie badawczo-rozwojowym przedsiębiorstw ukierunkowany na wdrożenie wyników prac B+R w działalności gospodarczej.

Udział w projekcie w ramach Badań celowych Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Lubelskiego.

5. Podsumowanie

Wymienione powyżej uwagi czasem mogą być dyskusyjne. Nie wyczerpują one również wszystkich, zwłaszcza drobniejszych usterek edycyjnych napotkanych w tekście recenzowanej pracy. Usterki te nie wpływają znacząco na generalnie bardzo pozytywną ocenę recenzowanej pracy.

Autor potwierdził, że potrafi dokonać analizy literatury, potrafi właściwie dobrać materiał badawczy i stosowne techniki oznaczeń oraz potrafi je zrealizować i przeanalizować uzyskane wyniki a na koniec wyciągać stosowne wnioski.

Powyżej opisane fakty potwierdzają, że Autor posiadał stosowną wiedzę i umiejętności z zakresu prowadzenia pracy naukowej, może zatem ubiegać się o nadanie stopnia naukowego doktora nauk chemicznych.

W związku z powyższym, biorąc pod uwagę formę, zakres oraz treść recenzowanej dysertacji wdrożeniowej pod kątem spełnienia wymogów formalnych stawianych rozprawie doktorskiej w *Ustawie z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*, pracę doktorską Pana mgr inż. Sławomira Kaczmarka opiniuję pozytywnie i rekomenduję do dalszego procedowania w przewodzie doktorskim.

Koszalin 15.12.2022 r.

dr hab. Izabela Siebielska

