

prof. dr hab. Agnieszka Gałuszka, prof. zw. UJK
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 Anny Zielińskiej „*Biowęgle z osadów ściekowych – właściwości fizykochemiczne i ekotoksykologiczne oraz zastosowanie w ochronie środowiska*” wykonanej pod kierunkiem dr hab. Patryka Oleszczuka prof. nadzw. UMCS w Zakładzie Chemii Środowiskowej, na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

Zagospodarowanie osadów ściekowych będących ubocznym produktem oczyszczania ścieków komunalnych jest obecnie jednym z najważniejszych problemów gospodarki odpadami w Polsce. Brak możliwości składowania nieprzetworzonych osadów ściekowych, zgodnie z obowiązującymi od początku bieżącego roku wytycznymi prawa, wymusza poszukiwanie alternatywnych sposobów postępowania z tymi odpadami.

Osady ściekowe można wykorzystywać do rekultywacji lub jako zamiennik nawozów w rolnictwie ponieważ zawierają one dużo materii organicznej oraz pierwiastków biogennych, które poprawiają żyzność gleb. Jednak przed przyrodniczym wykorzystaniem osadów ściekowych konieczne jest ich stabilizowanie poprzez wapnowanie, kompostowanie lub suszenie. Innym sposobem utylizacji osadów ściekowych jest ich termiczne przekształcanie. Produktem pirolizy osadów ściekowych w zakresie temperatur od 300°C do 700°C jest tzw. biowęgiel, produkt przypominający węgiel drzewny, który zyskał w ostatnich latach duże zainteresowanie jako przedmiot badań różnych dziedzin nauk o środowisku.

Wykorzystanie węgla drzewnego do poprawy żyzności gleb nie jest nowym rozwiązaniem, czego przykładem mogą być bardzo urodzajne gleby antropogeniczne *terra preta* w Amazonii, których powstanie przypisuje się działalności rolniczej Indian prekolumbijskich. Badania nad biowęglem wytworzonym z osadów ściekowych i możliwościami jego wykorzystania mają znacznie krótszą historię, liczącą niecałą dekadę, a najwięcej publikacji na ten temat ukazało się w ciągu ostatnich pięciu lat. W tematyce tej od początku jej rozwoju, duży wkład i znaczący dorobek posiada Pan dr hab. prof. UMCS Patryk Oleszczuk, pod którego kierunkiem została przygotowana rozprawa doktorska Pani mgr Anny Zielińskiej.

Rozprawa doktorska stanowi cykl sześciu spójnych tematycznie artykułów naukowych, z których cztery zostały opublikowane w latach 2015-16 a dwa są złożone do druku. Cykl ten został uzupełniony kilkudziesięciostronicowym opisem w języku polskim i streszczeniem w języku angielskim. Osobną częścią pracy są oświadczenia współautorów publikacji o ich wkładzie procentowym i zadaniach, które realizowali w trakcie przygotowania artykułów. Wszystkie opublikowane prace ukazały się w renomowanych czasopiśmie międzynarodowych indeksowanych w bazie Web of Science, posiadających wartości współczynnika IF w zakresie 3,34–4,494 (Σ IF=14,792). We wszystkich artykułach Pani mgr Anna Zielińska jest pierwszym autorem a Jej wkład w powstanie publikacji jest dominujący i wynosi 65%, poza pierwszą, wieloautorską pracą, w której wkład ten oszacowano na 50%. W tej publikacji, zespół autorski składa się z pięciu osób, a autorami pozostałych publikacji są Doktorantka wraz z promotorem. Na wyróżnienie zasługuje duża cytowalność artykułów opublikowanych w 2015 roku, które według bazy Web of Science Core Collection były cytowane 14 razy. Przytoczone powyżej informacje świadczą o znaczącej wartości naukowej publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej Pani mgr Anny Zielińskiej.

Badania, które zostały przeprowadzone w ramach pracy doktorskiej mają charakter interdyscyplinarny i dotyczą:

1. Uzyskania biowęgla na drodze pirolizy osadów ściekowych w temperaturach 500°C, 600°C i 700°C pochodzących z czterech oczyszczalni ścieków komunalnych z różnym udziałem ścieków przemysłowych.
2. Charakterystyki osadów ściekowych oraz wytworzonych z nich biowęgla.
3. Oceny ekotoksyczności osadów ściekowych i biowęgla.
4. Oznaczania wybranych zanieczyszczeń w osadach ściekowych i biowęglach.
5. Analizy zdolności sorpcyjnych biowęgla względem fenantrenu i pirenu.
6. Oceny możliwości wykorzystania biowęgla do unieruchomienia WWA w glebach zanieczyszczonych tymi związkami.

Jako cel pracy określono: „ocenę zasadności konwersji osadu ściekowego do biowęgla pod kątem jego rolniczego wykorzystania”.

W próbkach osadów ściekowych i biowęgla porównano pH ekstraktów wodnych, zawartości pierwiastków, skład mineralny i powierzchnię właściwą. Wykazano różnice pomiędzy składem chemicznym i mineralnym biowęgla otrzymanych z osadów ściekowych pochodzących z różnych oczyszczalni oraz uzyskanych w trzech temperaturach procesu pirolizy. Spośród wykonanych badań najbardziej przydatnymi do wykorzystania w celu oceny właściwości biowęgla na podstawie właściwości osadów ściekowych, okazały się analizy rentgenostrukturalne. Udowodniono również, że wzrost temperatury podczas pirolizy skutkuje wzrostem wartości pH, ilości popiołu, stężeń pierwiastków i zwiększeniem udziału aromatycznych struktur węgla w biowęglu. Wyniki tego etapu badań przedstawiono w publikacji: **Zielińska A., Oleszczuk P., Charmas B., Skubiszewska-Zięba J., Pasieczna-Patkowska S. 2015. Effect of sewage sludge properties on the biochar characteristic. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 112: 201–213.**

Kolejnym zadaniem badawczym było określenie toksyczności osadów ściekowych i biowęgla. Zrealizowano je oznaczając stężenia sześciu pierwiastków śladowych (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb i Zn) oraz 16 związków z grupy WWA, jak również wykonując testy toksyczności dla wybranych organizmów. Uzyskane wyniki analiz chemicznych odniesiono do norm niemieckich i szwajcarskich dotyczących dopuszczalnych zawartości metali i WWA w biowęglu. Najważniejszym wnioskiem z tego etapu badań

było stwierdzenie, że piroliza osadów ściekowych przyczynia się do zmniejszenia stężeń WWA (poza naftalenem) i zwiększenia zawartości metali. Wyniki testów toksyczności odcieków uzyskanych z osadów ściekowych i biowęgla nie były jednoznaczne, choć niższa temperatura pirolizy skutkowała uzyskaniem biowęgla, z którego odcieki powodowały mniejszą śmiertelność rozwielitki niż odcieki z osadów nieprzetworzonych. Na skutek pirolizy tych osadów zmniejszyła się ich fitotoksyczność. Wyniki badań przedstawiono w artykule: **Zielińska A., Oleszczuk P. 2015. The conversion of sewage sludge into biochar reduces polycyclic aromatic hydrocarbon content and ecotoxicity but increases trace metal content. Biomass & Bioenergy 75: 235–244.**

Wykazano, że mniejsza sumaryczna zawartość biodostępnych związków z grupy WWA w biowęglach uzyskanych z osadów ściekowych w porównaniu z niezmiennymi termicznie osadami może sprzyjać wykorzystaniu biowęgla do celów rolniczych. Wśród biodostępnych związków z grupy WWA w osadach ściekowych dominowały te o 3 pierścieniach benzenowych w cząsteczce, kolejno naftalen i związki 4-pierścieniowe. Najmniejsze stężenia w próbkach osadów wykazywały związki 5- i 6-pierścieniowe. W biowęglach nie tylko zanotowano mniejsze sumaryczne stężenia związków z grupy WWA, ale także nie stwierdzono występowania związków posiadających 5 i 6 pierścieni w cząsteczkach. Sumaryczna zawartość biodostępnych WWA malała wraz ze wzrostem temperatury, w której prowadzono pirolizę. Wyniki tych badań opisane zostały w publikacji: **Zielińska A., Oleszczuk P. 2016. Effect of pyrolysis temperatures on freely dissolved polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) concentrations in sewage sludge-derived biochars. Chemosphere 153: 68–74.**

Na dalszym etapie badań oceniono możliwości wykorzystania osadów ściekowych z dwóch oczyszczalni ścieków i uzyskanych z nich biowęgla do adsorpcji fenantrenu i pirenu. Udowodniono, że biowęgla charakteryzują się lepszymi właściwościami sorpcyjnymi w stosunku do tych dwóch związków, przy czym właściwości sorpcyjne biowęgla zależą od temperatury, w jakiej była prowadzona piroliza. Dane eksperymentalne dobrze opisuje model Freundlicha. Wyniki badań zostały opublikowane w artykule: **Zielińska A., Oleszczuk P. 2015. Evaluation of sewage sludge and slow pyrolyzed sewage sludge-derived biochar for adsorption of phenanthrene and pyrene. Bioresource Technology 192: 618–626.**

Dwie prace, które zostały wysłane do druku w wysoko cenionych czasopismach z zakresu chemii środowiska: *Environmental Science and Pollution Research* (**Zielińska A., Oleszczuk P. Attenuation of phenanthrene and pyrene adsorption by sewage sludge-derived biochars in biochar-amended soils**) oraz *Chemosphere* (**Zielińska A., Oleszczuk P. Bioavailability and bioaccessibility of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) in historically contaminated soils after application of sewage sludge-derived biochars**) dotyczą badania adsorpcji fenantrenu i pirenu przez biowęgla powstały w temperaturze 500°C i 700°C z osadów ściekowych pochodzących z dwóch oczyszczalni ścieków po zmieszaniu go z glebami zanieczyszczonymi WWA (publikacja 1) oraz badania biodostępności WWA wykonane w analogicznych warunkach (publikacja 2). Eksperyment prowadzono w warunkach laboratoryjnych przez 60 dni. Na podstawie uzyskanych wyników potwierdzono skuteczność biowęgla w adsorpcji fenantrenu i pirenu, przy czym czysty biowęgiel okazał się być lepszym sorbentem tych związków niż biowęgiel w mieszaninie z glebami pobranymi z okolic koksowni i wytwórni mas bitumicznych. Ważnym wnioskiem z badań jest stwierdzenie korelacji między zawartością minerałów glebowych frakcji ilastej oraz zawartości

rozpuszczalnego węgla organicznego w glebie a zdolnościami sorpcyjnymi w stosunku do fenantrenu i pirenu biowęgla zmieszanego z glebą. Dodatek biowęgla do gleb obniżał również sumaryczną ilość biodostępnych związków z grupy WWA. Skuteczniejszym sorbentem biodostępnych WWA był biowęgiel uzyskany w wyższej temperaturze. Na sorpcję tych związków wpływał także rodzaj gleby. Skuteczniej były one unieruchamiane w glebie pobranej z okolic wytwórni mas bitumicznych niż w glebie z okolic koksowni.

Badania opisane w publikacjach przedstawionych jako rozprawa doktorska zawierają elementy nowości naukowej. Zwracają one uwagę na różnice występujące w składzie i właściwościach biowęgla uzyskanych z osadów ściekowych pochodzących z różnych oczyszczalni. Bardzo wartościowe okazały się wyniki analiz rentgenostrukturalnych osadów ściekowych, dzięki którym można przewidzieć skład wytworzonych z nich biowęgla. Zrealizowane badania charakteryzują się dużą różnorodnością zastosowanych metod badawczych wykraczających poza metodykę jednej dyscypliny naukowej. Większość badań została zrealizowana przez Doktorantkę, a te, które były prowadzone przez współautorów pierwszej publikacji dały możliwość zdobycia nowej wiedzy i uzyskania nowych danych o analizowanych materiałach. Publikacje zostały przygotowane bardzo dobrze i świadczą o wysokim poziomie merytorycznym prowadzonych badań i o doskonałym warsztacie naukowym zespołu autorów, wśród których Doktorantka ma wiodący udział.

Trudno jest w przedstawionym do oceny materiale znaleźć słabe strony, ale wnikliwa lektura rozprawy doktorskiej Pani mgr Anny Zielińskiej skłania do postawienia kilku pytań. Pierwsze z nich dotyczy informacji przedstawionych przez Doktorantkę na str. 5 opracowania, gdzie można przeczytać, że osad ściekowy charakteryzuje się wysoką zawartością „*polichlorowanych bifenyli (PCB) czy chlorowcopochodnych związków organicznych (AOX), obecnością innych trwałych zanieczyszczeń organicznych, jak dioksyn, furanów, pestycydów chloroorganicznych oraz innych związków nieobjętych normami*”. Czy podczas pirolizy osadów w temperaturze do 700°C związki te będą ulegać pełnemu rozkładowi? Sądzę, że Doktorantce znana jest publikacja Kima i in. z 2015 r. pt. „Residual perfluorochemicals in the biochar from sewage sludge” opublikowana w czasopiśmie Chemosphere. Czy obecność związków perfluorowanych w stężeniu ng/g w osadach ściekowych i wytworzonych z nich biowęglach może być ograniczeniem w ich stosowalności? Jakie były kryteria wyboru do badań związków z grupy WWA jako przedstawicieli zanieczyszczeń organicznych? Bardzo proszę również o odpowiedź na pytanie czemu do badań opisanych w publikacji na temat sorpcji fenantrenu i pirenu przez osady ściekowe i wytworzone z nich biowęgla (publikacja 4) wykorzystano osady tylko z dwóch oczyszczalni.

W części wprowadzającej do cyklu publikacji znajduje się dużo określeń żargonowych i kalek z języka angielskiego. Przykładowe niefortunne sformułowania to: „gospodarka osadowa” zamiast „zagospodarowanie osadów ściekowych” (str. 5), „okres czasu” zamiast „czas” (str. 9), „nastrzyknięto” zamiast „dodano” (str. 13), „standard wewnętrzny” zamiast „wzorzec wewnętrzny” (str. 13), „zateżanie próbek” zamiast „wzbogacenie analitów” (str. 13), „standard odzysku” zamiast „wzorzec użyty do wyznaczenia wartości odzysku” (str. 14), „wialka” zamiast „naczynko” (str. 16), „silicone rod” zamiast „pręt silikonowy” (str. 17), „efekt toksyczny” zamiast „wpływ toksyczny” (str. 24), „koncentracja” zamiast „stężenie” (str. 28), „wymiały molekuly” zamiast „wielkość cząsteczki” (str. 31), „fouling” zamiast „blokowanie miejsc sorpcyjnych” (str. 32). Doktorantka bardzo dobrze radzi sobie z przygotowaniem tekstu w języku

angielskim natomiast powinna jeszcze popracować nad właściwym użyciem terminologii naukowej w opracowaniach w języku polskim.

W części opisu metodyki w pierwszej publikacji (podrozdział 2.4. *Mineral fraction*) jest zawarta informacja o oznaczeniu w badanych próbkach 29 pierwiastków metodą fluorescencyjnej spektroskopii rentgenowskiej, podczas gdy w dalszej części artykułu są omówione wyniki oznaczeń 8 pierwiastków. Bardzo proszę o komentarz Doktorantki w tej kwestii. W publikacji nr 5 oraz jej opisie we wprowadzeniu do rozprawy użyto niewłaściwie określenia „minerały ilaste” w odniesieniu do frakcji ilastej gleby. W skład tej frakcji granulometrycznej oprócz minerałów ilastych wchodzi także kwarc detrytyczny, koloidy próchnicy, połączenia organiczno-mineralne oraz tlenki i wodorotlenki Fe, Mn i Al. Traktowanie frakcji ilastej jako synonimu minerałów ilastych jest błędne.

Pomimo tych nielicznych niedociągnięć, rozprawa doktorska świadczy o gotowości Doktorantki do realizacji badań naukowych na wysokim poziomie, a Jej wkład do światowej Nauki został już doceniony opublikowaniem wyników badań w bardzo dobrych czasopismach i pierwszymi cytowaniami publikacji, które ukazały się przed rokiem.

Podsumowanie

Rozprawa doktorska Pani mgr Anny Zielińskiej dotyczy aktualnego zagadnienia a otrzymane wyniki badań są oryginalnym rozwiązaniem problemu naukowego, jakim jest zasadność pirolizy osadów ściekowych jako sposobu zagospodarowania tych odpadów. Użycie biowęgli uzyskanych z osadów ściekowych do celów rolniczych lub rekultywacji gleb wydaje się być pod wieloma względami korzystne, ale, jak wykazała w swoich badaniach Doktorantka, nie wszystkie osady ściekowe są substratem, z którego biowęgiel będzie w pełni bezpieczny dla środowiska. W zaplanowaniu, przeprowadzeniu badań i interpretacji wyników oraz ich rozpowszechnieniu Pani mgr Anna Zielińska odniosła pełny sukces.

Podsumowując, uważam, że rozprawa doktorska mgr Anny Zielińskiej **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 chemicznych w dyscyplinie chemia. Ze względu na wysoki poziom naukowy badań, ich nowatorski charakter i interdyscyplinarność, stawiam również wniosek o wyróżnienie rozprawy.



Prof. dr hab. Agnieszka Gałuszka, prof. zw. UJK