

Prof. dr hab. inż. Małgorzata Kacprzak
Instytut Inżynierii Środowiska
Politechnika Częstochowska

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Magdaleny Stefaniuk

„Charakterystyka i zastosowanie stałych pozostałości z zakładu wytwarzania biogazu w kontekście zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i toksyczności”

Promotor dr hab. Patryk Oleszczuk prof. nadzw. UMCS

Recenzowana rozprawa została przygotowana w Zakładzie Chemii Środowiskowej na Wydziale Chemii UMCS w Lublinie. Przedmiotem recenzji jest szczegółowa ocena, czy rozprawa spełnia warunki określone w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r. Nr 65, poz. 595; z późn.zm). Wymogiem ww. artykułu jest, aby rozprawa doktorska spełniała następujące warunki: stanowiła oryginalne rozwiązanie problemu naukowego lub oryginalne dokonanie artystyczne oraz wykazywała ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w danej dyscyplinie naukowej lub artystycznej, a także pokazała umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej lub artystycznej. Recenzja została napisana pod kątem sprawdzenia powyższych wymogów Ustawy na podstawie pisma z dnia 26.04.2016.

1. Celowość podjęcia tematu

Podjęcie tematu **„Charakterystyka i zastosowanie stałych pozostałości z zakładu wytwarzania biogazu w kontekście zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i toksyczności”** jest ważne i celowe przede wszystkim z punktu widzenia użyteczności. W Polsce liczba biogazowni w ostatnich latach gwałtownie wzrosła. Głównie są to zakłady przetwarzające odpady pochodzące z produkcji rolnej; biodegradowalną frakcję odpadów komunalnych czy osady ściekowe. Najważniejszym celem pracy biogazowni jest wytworzenie jak największej ilości biogazu, zawierającego odpowiedni udział procentowy metanu i na tym skupiają się zarówno technolodzy-praktycy, jak i naukowcy zajmujący się tą problematyką. Jednak nie jest to technologia bezodpadowa. Poferment np. z biogazowni rolniczych według obowiązującego prawa to odpad. Biorąc pod uwagę możliwości jego zagospodarowania należy ustalić czy będzie on rozdzielony na frakcję stałą i ciekłą (kody odpowiednio 19 06 06 i 19 06 05). Jego zastosowanie w środowisku jako nawozu lub środka wspomagającego wzrost roślin jest regulowane przez ustawę o nawozach i nawożeniu oraz rozporządzenia Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi. Pofermenty z biogazowni odpadowych (przetwarzające odpady komunalne, osady ściekowe) powinny zostać przetworzone i dopiero wówczas należy występować o pozwolenie na wprowadzenie do obrotu jako nawozów czy też środków wspomagających uprawę roślin. Z punktu widzenia polskiego

prawa jest to jednak bardziej skomplikowana procedura niż w przypadku biogazowni rolniczych. W pracy zaproponowano przetwarzanie termiczne pofermentatu do biowęgla. Sam biowęgiel nie jest oczywiście rozwiązaniem nowym, bowiem ten karbonat otrzymywany z biomasy roślinnej czy też odpadów jest stosowany w rolnictwie tradycyjnym od wielu wieków. Warto jednak podkreślić, że w ostatnich latach jest „odkrywany” na nowo i jego właściwości badane są nie tylko pod kątem nawożenia, ale także (a może przede wszystkim) jako materiału aznego w remediacji czy też rekultywacji: poprawiającego właściwości fizyczne gleb czy też sorbenta zanieczyszczeń występujących w środowisku gruntowym. Autorka idzie dalej, ponieważ stara się ustalić czy istnieje możliwość wykorzystania sorpcyjnych właściwości biowęgla jako „stabilizatora” zanieczyszczeń obecnych w innych substratach wykorzystywanych przyrodniczo – np. osadach ściekowych. Dokonany przez Doktorantkę wybór problemu badawczego ma także znaczenie dla nauki, gdyż jako modelowe zanieczyszczenie do badań posłużyły wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Jest to ważne zanieczyszczenie, choćby dlatego, że nie wypracowano na poziomie UE dopuszczalnych norm WWA w odpadach wprowadzanych do gleb. Ponadto główny nurt badań w zakresie zanieczyszczeń w odpadach jest kierowany w stronę zawartości i zmian poszczególnych frakcji metali ciężkich. W związku z tym podjęte badania mają charakter innowacyjny.

Stąd też uważam tematykę rozprawy doktorskiej za aktualną i ważną zarówno dla osiągnięcia zamierzonego celu naukowego jak i użytecznego.

2. Struktura formalna dysertacji

Formalna strona pracy nie budzi zastrzeżeń. Zasadniczą część recenzowanej rozprawy stanowi 5 artykułów: 3 z nich zostały opublikowane kolejno w wysoko punktowanych czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej: *Journal of Hazardous Materials* (2015), *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2015), *Environmental Pollution* (2016); natomiast dwa pozostałe znajdują się recenzji w czasopismach *Journal of Hazardous Materials* i *Environmental Pollution*. We wszystkich publikacjach doktorantka znajduje się na pierwszym miejscu w składzie autorów, a jej znaczny udział procentowy w przygotowaniu poszczególnych publikacji potwierdzili pozostali autorzy.

Publikacje poprzedza 30-stronnicowy „wstęp” w którym zawarto opis aktualnego stanu wiedzy, sformułowano cel badań, dokonano ogólnego opisu metod zastosowanych w badaniach opisano badania własne, które zostały umieszczone w poszczególnych publikacjach oraz sformułowano ogólne wnioski.

3. Krytyczne omówienie zawartości merytorycznej pracy

Doktorantka rozpoczyna swoją rozprawę od rozdziału *Aktualny stan wiedzy* gdzie w pierwszym podrozdziale określa Cel badań. I tutaj niestety cel został pomyłony przez doktorantkę z zakresem. Trudno jako cel pracy uważać analizy fizykochemiczne czy ekotoksykologiczne. Ponieważ zakres badań został opisany i przedstawiony schematycznie proponowałabym uzupełnienie rozprawy o sformułowanie przede wszystkim celu naukowego (a być może kilku tak jak określono to w kolejnych publikacjach). Praca ma też wymiar praktyczny więc bardzo potrzebny jest także cel użyteczny.

Doktorantka określa istotę swych badań jako „całościowe spojrzenie na problem charakterystyki oraz zagospodarowania pozostałości pochodzącej z zakładu wytwarzania

biogazu w kontekście zawartości zanieczyszczeń, takich jak wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne czy metale ciężkie oraz toksyczności...” Jest tu jednak pewien dysonans w stosunku do tytułu pracy gdzie określono WWA jako te zanieczyszczenia których praca dotyczy.

Kolejnym mankamentem tego rozdziału jest brak sformułowanych hipotez badawczych.

W kolejnym podrozdziale 2.2 *Wprowadzenie* doktorantka starała się omówić przyczyny podjęcia tematu badawczego – prawidłowo wykazała istotną rolę biogazowni, zagadnienia dotyczące biodostępności takich zanieczyszczeń jak WWA, omówiła metody badań ekotoksykologicznych, koncepcję przetwarzania pofermentatu do biowęgla oraz wykorzystania biowęgla jako stabilizatora zanieczyszczeń obecnych np. w osadach ściekowych.

Natomiast w rozdziale 3 ogólnie omówiono metody zastosowane w badaniach tzn. ocena całkowitej zawartości i frakcji biodostępnej WWA; jakościowa i ilościowa identyfikacja WWA za pomocą spektrometru GC-MS; ogólna zawartość metali ciężkich oraz ocena toksyczności badanych matryc z zastosowaniem różnych testów biologicznych. Rozumiem, że starano wybrać się oznaczenia najbardziej istotne w odniesieniu do tematyki pracy. Doktorantka powinna jednak (choć schematycznie) przedstawić zakres zastosowanych metod badawczych, tym bardziej że w kolejnych publikacjach metodyka jest znacznie poszerzona. Podobnie analizy statystyczne o których właściwie w opisie metod się nie wspomina. Nie mam uwag to merytorycznej strony tego rozdziału, zastanawia mnie tylko dlaczego przy oznaczaniu zawartości metali ciężkich jako materiał odniesienia zastosowano ciężka glebę gliniastą.

Rozdział 4 to opis badań własnych odzwierciedlających poszczególne etapy opisane w podrozdziale 2.1 i powiązane z poszczególnymi publikacjami:

Podrozdział 4.1 to *Ekotoksykologiczna ocena pozostałości z zakładu wytwarzania biogazu* odnoszący się do publikacji autorstwa Stefaniuk M., Bartmiński P., Różyło K., Debicki R i Oleszczuk P. „*Ecotoxicological assesment of residues from different biogas production plants used as fertilizer for soil*” opublikowany w czasopiśmie *Journal of Hazardous Materials* w 2015 (pięcioletni IF 5,277). Przeprowadzono ocenę stałej pozostałości (ang. RBP) z zakładu wytwarzania biogazu obejmująca zarówno właściwości fizycznochemiczne (m.in. zawartość metali ciężkich) jak i toksykologiczne. Wykazano, że zawartość metali zależy od rodzaju frakcji odpadu a toksyczność zarówno od badanej frakcji jak i wykonywanego testu. Jako odpad o potencjalnie największej przydatności rolniczej (czy też jako substytut poprawiający właściwości gleb) wskazano frakcje stałą po separacji.

Podrozdział 4.2 to *Określenie całkowitej oraz biodostępnej frakcji WWA w stałych pozostałościach z zakładu wytwarzania biogazu* odnoszący się do publikacji autorstwa Stefaniuk M., Oleszczuk P. „*The total and freely dissolved polycyclic aromatic hydrocarbons content in residues from biogas production*” opublikowany w czasopiśmie *Environmental Pollution* w 2016 (IF 4,143). W pracy określono całkowitą (C_{tot}) oraz biodostępną (C_{free}) zawartość 16 WWA w RBP. Wykazano, że zawartość frakcji biodostępnej WWA w RBP pochodzących z 6 zakładów przetwarzających odpady i wytwarzających biogaz zależała zarówno od pochodzenia RBP jak i rodzaju frakcji odpadu. Zawartość C_{free} WWA była ponad dwukrotnie wyższa we frakcji stałej odpadu w porównaniu z separowanej frakcji ciekłej.

Bardzo cenne w tej pracy są analiza jakościowa 16 WWA oraz analiza źródeł pochodzenia grup WWA.

Podrozdział 4.3 to *Fizykochemiczna charakterystyka biowęgla wyprodukowanych z wybranych stałych pozostałości z zakładu wytwarzania biogazu* odnoszący się do publikacji autorstwa Stefaniuk M., Oleszczuk P. „*Characterization of biochars produced from residues from biogas production*” opublikowany w czasopiśmie *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* w 2015 (pięcioletni IF 3.898). W pracy dokonano charakterystyki właściwości fizyczno-chemicznych biowęgla wytworzonych z RBP pozyskanych z różnych zakładów przetwarzania odpadów. Wykazano, że ważnym czynnikiem jest temperatura pirolizy; która warunkuje wartość pH; przewodności elektrycznej (EC), zawartość popiołu, makro i mikroelementów oraz aromatyczności biowęgla.

Podrozdział 4.4 to *Ekotoksykologiczna ocena wybranych biowęgla wyprodukowanych ze stałych pozostałości z zakładu wytwarzania biogazu* odnoszący się do manuskryptu autorstwa Stefaniuk M., Oleszczuk P. Bartmiński P. „*Chemical and ecotoxicological evaluation of biochar produced from residues from biogas production*” po I recenzji w czasopiśmie *Journal of Hazardous Materials* w 2015 (pięcioletni IF 5,277). W pracy skupiono się na określeniu zawartości WWA, metali ciężkich oraz poziomu toksyczności biowęgla wyprodukowanych z RBP w różnych temperaturach. Wykazano, iż zawartość sumy 16 WWA zależała od temperatury pirolizy i rodzaju odpadu, natomiast zawartość metali ciężkich głównie z rodzajem odpadu. Podobne zależności odnotowano dla efektu ekotoksykologicznego biowęgla. Zastanawia mnie z czego wynikał wybór metali ciężkich których wyniki przedstawiono – dlaczego akurat Cr, Zn, Ni, Cu i Mn?

Podrozdział 4.5 *Zastosowanie biowęgla wraz z osadem ściekowym jako dodatek do gleb* odnoszący się do manuskryptu autorstwa Stefaniuk M., Oleszczuk P. „*Addition of biochar to sewage sludge decreases freely dissolved PAHs content and toxicity in soil*” wysłanego do recenzji do czasopisma *Environmental Pollution* w 2016 (IF 4,143). W pracy określono zawartość całkowitą (C_{tot}) oraz biodostępnej (C_{free}) frakcji WWA w glebie do której dodano osady ściekowe wraz z bioweglem. Stwierdzono, że dodatek biowęgla do osadów przed ich wprowadzeniem do gleby nie miał istotnego wpływu na zawartość C_{tot} WWA, natomiast obniżał zawartość C_{free} WWA. Natomiast biowęgla mają wpływ na obniżenie toksyczności osadów ściekowych. Mam kilka uwag/pytań do tej pracy:

- 1) w opisie eksperymentu batch-testów wskazano, że udział biowęgla w stosunku do osadów wynosił 10%. Jakich wagowych, objętościowych?
- 2) Mieszanina osadów i biowęgla w stosunku do gleby wynosiła 1%. I znów moje pytanie dotyczy czy w przeliczeniu na suchą masę. Dlaczego wybrano taką dawkę 30t (s.m.?) na hektar?
- 3) dlaczego wybrano 90 dni jako czas trwania eksperymentu? Jaka była wilgotność mieszanin? Czy wobec tego te wyniki mogą być adekwatne z ewentualnie uzyskanymi w naturalnych warunkach?

W rozdziale 5 umieszczono wnioski, które zostały sformułowane na podstawie uzyskanych wyników. Wykazano w nich m.in. rolę separacji pofermentatu w celu uzyskania materiału odpowiedniej jakości ze względu na zawartość WWA. Cenne są też wnioski dotyczące wartości takich czynników jak temperatura pirolizy, która to bezpośrednio przekłada się na

właściwości sorpcyjne uzyskanych biowęgli. Poza tym Doktorantka wykazała zmienność odpadów z biogazowni pod względem ich toksyczności w środowisku. Mam tutaj tylko jedną uwagę, że momentami wnioski są bardzo uogólnione i powtarzają swoje treści np. wniosek 1: „Pod względem właściwości fizykochemicznych (jakich?) oraz ekotoksykologicznych najlepszym materiałem były RBP po separacji. Separacja RBP na fazę stałą i ciekłą jest dobrym rozwiązaniem gdyż pozwala na otrzymanie materiału (frakcja stała) o bardzo dobrych właściwościach fizykochemicznych i niskiej lub braku toksyczności” (drugie zdanie jest powtórzeniem pierwszego). Dalej wniosek 3: „Najbardziej pożądanymi parametrami materiału (ale o jakie parametry chodzi?), potencjalnie wykorzystywanego w rolnictwie oraz oczyszczaniu środowiska, wykazał się biowęgiel uzyskany z separowanych stałych RBP”.

4. Charakterystyka formalna pracy

Praca jest napisana poprawnie z formalnego punktu widzenia. Nie mam istotnych zastrzeżeń redakcyjnych do tekstu, tym bardziej że główna część pracy to już opublikowane artykuły wielokrotnie sprawdzane zarówno pod kątem edycyjnym jak i językowym.

Wyniki swych prac badawczych Doktorantka przedstawiła w postaci tabel i wykresów, a w części wstępnej także schematów mających przybliżyć czytelnikowi tematykę i zakres pracy. I znakomicie spełniają swoją rolę. Natomiast zastanawia mnie dlaczego Doktorantka w rozdziale 4. Badania własne umieściła wykresy czy też tabele w bardzo małym rozmiarze (momentami są nieczytelne, nie zawierają też opisów skrótów). Oczywiście są one powtórzone w kolejnych publikacjach, jednak powoduje to pewien dyskomfort u czytającego.

W części wstępnej pracy znalazło się kilka drobnych dosyć niefortunnych, stylistycznie błędów, jak np. „...w Europie ilość biogazowni zwiększa się...” (str. 7), lub „...roczna produkcja (RBP) z jednej biogazowni może wynosić nawet 2500 t/rok...” (str. 7), czy też „...badania dotyczące odpadowych materiałów takich jak osad ściekowy czy kompost...” (str.9); „...dodanie do osadu ściekowego adsorbentów węglowych (węgiel aktywny, biowęgiel obniża frakcję biodostępną WWA...” (str 13). Nie są to oczywiście błędy merytoryczne i są bardzo łatwe do poprawy.

Doktorantka starała się starannie przygotować spis literatury. Zwracam tylko uwagę, że obecnie w Polsce obowiązuje Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz.U. 2015 nr 0 poz. 257 2015.03.12) a nie obowiązuje już cytowane przez Doktorantkę Rozporządzenie z 2010 roku.

5. Ocena dysertacji pod kątem wymogów art. 13 Ustawy

Na podstawie art. 13 Ustawy stwierdzam, że Doktorantka w pełni udowodniła, że rozprawa doktorska stanowi odzwierciedlenie jej kompetencji badawczych oraz, że potrafi w sposób oryginalny rozwiązać problem naukowy, posiada ogólną wiedzę teoretyczną w danej dyscyplinie naukowej, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Moim zdaniem praca stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego związanego z charakterystyką toksykologiczną i zastosowaniem pofermentatu z zakładu wytwarzania biogazu w kontekście zawartości takich zanieczyszczeń jak wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. Jak wspomniałam wcześniej pewną trudność napotyka brak jasno sformułowanych celów jakie chciałaby Doktorantka w swej rozprawie osiągnąć. W trakcie postępu pracy naukowej Autorka powinna przeprowadzić weryfikację przyjętych hipotez (a tych brak). Jednak są to drobne uchybienia i nie wpływają w istotny sposób na moją ocenę

pracy. Stanowi ona bowiem logiczną całość posiada przy tym oczywiste walory poznawcze i aplikacyjne, widoczne jest naukowe zaawansowanie Doktorantki. Jakość i aktualność prowadzonych badań oraz ich poziom naukowy potwierdzają artykuły opublikowane w czasopismach o wysokich wartościach IF (tzw. lista Q₁), co potwierdza zarówno dużą wiedzę teoretyczną Doktorantki jak i jej umiejętności pracy badawczej, a przede wszystkim umiejętności prowadzenia dyskusji z wynikami znanymi z literatury przedmiotu.

7. Podsumowanie

Rozprawa doktorska Pani mgr Magdaleny Stefaniuk spełnia warunki określone w art. 13 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). W tym przekonaniu w oparciu o Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30 października 2015 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora stawiam wniosek skierowany do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej o dopuszczenie rozprawy mgr. Magdaleny Stefaniuk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Stawiam jednocześnie wniosek do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie o wyróżnienie niniejszej rozprawy.



Prof. dr hab. inż. Małgorzata Kacprzak