

dr hab. inż. Jacek Piekarski, prof. PK
Katedra Technologii Wody, Ścieków i Odpadów
Wydział Inżynierii Lądowej, Środowiska i Geodezji
Politechnika Koszalińska

R E C E N Z J A

rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Jakuba Szymona Łozowickiego pt.:

„Efektywność usuwania wybranych pestycydów ze ścieków z wykorzystaniem złóż hydrofitowych”

1. Podstawa formalna recenzji

Recenzję opracowano w związku z pismem Pana dr. Wacława Romana Strobela – Dyrektora Instytutu Technologiczno-Przyrodniczego w Falentach nr DITW-RN.20/2021 z dnia 17.05.2021 roku oraz na podstawie umowy o dzieło nr RN/13/2021 na opracowanie recenzji rozprawy doktorskiej mgr. inż. Jakuba Szymona Łozowickiego.

2. Charakterystyka rozprawy

Z uwagi na brak skutecznych rozwiązań technologicznych oczyszczania ścieków bytowo-gospodarczych zawierających różne rodzaje pestycydów po zabiegach chemicznej ochrony roślin w uprawach zlokalizowanych na terenach o rozproszonej zabudowie recenzowaną rozprawę poświęcono zagadnieniom możliwości zastosowania metody hydrofitowej do oczyszczania tego rodzaju ścieków.

Pracę stanowi tekst rozprawy zawarty w 9. głównych rozdziałach, w łącznej liczbie 177 stron. W rozprawie można wyróżnić w I części teoretycznej: wstęp (rozdział 1) oraz cel, tezę i zakres pracy (rozdział 2), charakterystykę pestycydów (rozdział 3), charakterystykę ścieków (rozdział 4) oraz metody usuwania pestycydów ze ścieków (rozdział 5). Następnie dysertacja szczegółowo charakteryzuje hydrofitowe oczyszczanie ścieków (rozdział 6) oraz biopreparaty (rozdział 7). II zasadnicza część badawcza przedstawia badania własne (rozdział 8), a w szczególności wyniki pomiarów (rozdział 8) i analizę wyników (rozdział 9). Zakończenie stanowi podsumowanie oraz wnioski. Ponadto praca zawiera bibliografię, wykaz zastosowanych skrótów, spis wykresów, tabel i fotografii.

3. Ocena celowości podjęcia tematu

Podjęcie przez Autora tematu rozprawy wydaje się uzasadnione i wynika głównie ze względów utylitarnych, odnoszących się do niezwykle istotnego problemu efektywności usuwania ze ścieków pochodzących z gospodarstw rolnych wybranych pestycydów (z grupy insektycydów, fungicydów i herbicydów) popularnie stosowanych w rolnictwie jako środków ochrony roślin, przy zastosowaniu metody hydrofitowej oraz ponadto określeniu wpływu biopreparatów na proces efektywności redukcji pestycydów.

Na terenach rolniczych, gdzie występuje rozproszona zabudowa, oczyszczanie ścieków bytowo-gospodarczych metodą hydrofitową jest znane i stosowane z uwagi na aspekt ekonomiczny. Dlatego większość prac naukowych skupia się przede wszystkim na kwestiach usuwania zawiesiny ogólnej, substancji organicznych oraz pierwiastków biogennych, a tylko nieliczne dotyczą efektywności usuwania jedynie pojedynczych pestycydów ze ścieków z wykorzystaniem metody hydrofitowej.

4. Merytoryczna ocena rozprawy

Uwzględniając wstęp (rozdział 1), tezę i sformułowane cele (rozdział 2), w pracy omówiono w poszczególnych rozdziałach następujące zagadnienia.

W konsekwencji w rozdziale 3 Doktorant przedstawił szczegółową charakterystykę i klasyfikację przedmiotu swoich badań – pestycydów (wg ich zastosowania, wg podziału na grupy chemiczne i mechanizm działania, wg parametrów ekotoksykologicznych i toksykologicznych oraz wg wpływu na zdrowie ludzi). Z jednej strony słusznie zwrócił uwagę, że tego typu środki ochrony roślin skutkują uzyskaniem obfitszych i lepszych jakościowo plonów, a z drugiej strony stanowią istotny problem ze względu na swoją toksyczność wobec organizmów żywych. Doktorant w kolejnym podrozdziale celnie wskazał źródła punktowe jako miejsca głównego skażenia cieczą roboczą sporządzaną ze środków ochrony roślin. Przedstawił klasyczny sposób ograniczenia skażenia wód i gleby przy wykorzystaniu myjni wyposażonej w oczyszczalnię lub osadnik do neutralizacji, i co interesujące zaprezentował stanowisko BIOBED do przygotowania cieczy użytkowej i napełniania opryskiwacza oraz jego mycia stosując małą objętością wody pod dużym ciśnieniem.

W rozdziale 4 Doktorant dokonał charakterystyki ścieków na podstawie zapisów odpowiednich ustaw. Przedstawił ogólną klasyfikację i opisał rodzaje ścieków ze względu na pochodzenie i skład chemiczny. Następnie w kolejnym podrozdziale (4.1), na podstawie literatury słusznie założył, że obecny stan wiedzy dotyczącej zagrożeń chemicznych występujących

w ściekach oraz ich wpływ na zdrowie ludzi i środowisko jest ograniczony. Na tej podstawie ogólnie przedstawił zanieczyszczenia chemiczne spotykane w ściekach. Finalnie odnosząc się do podstawy swoich badań, czyli zagrożenia skażenia pestycydami. W kolejnym podrozdziale (4.2) dokonał podstawowej klasyfikacji procesów jednostkowych spotykanych w inżynierii środowiska oraz oczyszczalni ścieków – ogólnie opisując wady i zalety poszczególnych metod.

W konsekwencji w rozdziale 5 Doktorant przedstawił metody usuwania pestycydów ze ścieków metodami biologicznymi i fizyko-chemicznymi. Na podstawie literatury opisał kilka wybranych procesów jednostkowych unieszkodliwiania ścieków zawierających pestycydy. Słusznie zwrócił uwagę, że najefektywniejszym rozwiązaniem jest jednak połączenie kilku metod oczyszczania tego typu ścieków, po czym przedstawił literaturowe przykłady, gdzie stosowano metody: osadu czynnego oraz adsorpcji, adsorpcji na materiałach odpadowych, elektrokoagulacji, reakcji Fentona oraz adsorpcji, procesów membranowych. Finalnie w tej części zasygnalizował, że dobre efekty uzyskuje się metodami biologicznymi, stosując oczyszczalnię hydrofitową.

Z uwagi na przedmiot badań własnych, w rozdziale 6 Doktorant przedstawił klasyfikację (6.1) oraz szczegółową charakterystykę biologicznej metody hydrofitowego oczyszczania ścieków bytowo-gospodarczych, zwracając uwagę na mechanizm przemian związków chemicznych w towarzyszących procesach jednostkowych (6.2) oraz zaprezentował w formie tabelarycznej wady i zalety stosowania oczyszczalni hydrofitowych (6.3). Z uwagi na to, że tego typu oczyszczalnie są odzwierciedleniem naturalnych warunków hydraulicznych i siedliskowych ekosystemów bagiennych, to logicznym następstwem jest kolejny podrozdział (6.4), w którym Doktorant scharakteryzował rośliny i procesy jednostkowe najczęściej spotykane w oczyszczaniu hydrofitowym. Najczęściej stosowanym gatunkiem w złożach hydrofitowych jest trzcina pospolita, dlatego Doktorant w podrozdziale (6.4.1) opisał tego typu oczyszczalnię, zwracając szczególną uwagę na zalety takiego wypełnienia.

Proces biologicznego oczyszczania zachodzi często przy współdziałaniu środków wspomagających. Dlatego w rozdziale 7 Doktorant przedstawił charakterystykę wybranych biopreparatów i ich wpływ na efektywność oczyszczania ścieków.

Zasadniczą część pracy doktorskiej rozpoczyna rozdział 8 dotyczący badań własnych. Zgodnie z zasadami metodyki badawczej, Doktorant na wstępie (8.1) przedstawił stanowisko badawcze, które opracował na bazie danych literaturowych krajowych i zagranicznych. Scharakteryzował ramy czasowe eksperymentu oraz wybrany biopreparat. Następnie uzasadnił wybór poszczególnych pestycydów z grupy insektycydów (Teppeki 50 WG, Cyperkill Max 500, Mospilan 20 SP), fungicydów (Signum 33 WG, Falcon 460 EC) i herbicydów (Boxer 800 EC,

Select Super 120, Apyros 75 WG). W kolejnych podrozdziałach dokładnie opisał przyjętą metodę badań technologicznych (8.3) oraz analitycznych (8.4). Pozytywnie zwracam uwagę na dużą liczbę pobranych prób oraz wykonanych analiz w akredytowanym laboratorium Instytutu Ochrony Roślin – Państwowym Instytucie Badawczym. W dalszej części przedstawił formuły na podstawie których obliczył efektywność usuwania pestycydów (8.5) oraz tzw. równania zanikania pestycydów i teoretyczny czas ich rozkładu (8.6). W sposób ogólny odniósł się również do zastosowanych metod statystycznych (8.7).

W rozdziale 9 zatytułowanym „Wyniki i ich dyskusja”, Doktorant na wstępie przedstawiając w postaci tabeli i krótkiego opisu rezultaty analiz fizyko-chemicznych (9.1). Być może zabrakło tu próby wyjaśnienia mechanizmu przyczynowo-skutkowego stwierdzonych zmian badanych parametrów zmiennych wynikowych. W celu porównania wyników unieszkodliwiania różnych pestycydów na złożu hydrofitowym, Doktorant słusznie przyjął podobną formę zapisu podrozdziałów 9.3 (insektycydy), 9.4 (fungicydy) i 9.5 (herbicydy). W podrozdziałach tych zastosował identyczny schemat, tj. na wstępie przedstawił czas dozowania i dawkę odpowiedniego pestycydu. Następnie prezentował tabele pomiarowe i odnosił się do przedziału czasowego spadku wartości stężenia badanego pestycydu w wariancie bez udziału i z udziałem biopreparatu. W dalszej części przedstawił tzw. wykresy efektywności usuwania pestycydów; w szczególności dotyczyło to procentowej zmiany wartości pozostałej masy rozpatrywanego środka ochrony roślin w zależności od zmiany czasu po jego aplikacji do ścieków. Parametr zmienny niezależny jakim (w tym przypadku) jest liczba dni po aplikacji zmienia się w zakresie od 10 (rys. 10) do 14 dni. Krzywe dynamiki zanikania pestycydów w ściekach przedstawił w formie dwóch wykresów obrazujących zmianę wartości stężenia rozpatrywanego środka ochrony roślin w zależności od czasu po jego aplikacji do ścieków, oczywiście konsekwentnie w wariancie bez udziału i z udziałem biopreparatu. Zdaniem recenzenta przedstawienie dwóch wykresów na jednym rysunku mogło zwiększyć czytelność efektu stosowania mikroorganizmów. Wymagająca wyjaśnienia jest kwestia zastosowanych zaokrągleń, ponieważ Doktorant wartość współczynnika R^2 zapisał z dokładnością do 4. miejsca po przecinku. Podobny problem dotyczy prezentacji współczynników „a” i „b” aproksymowanego równania. Doktorant w szczególności współczynnik „a” przedstawił w tabelach (np. 18) aż do 5. miejsca po przecinku. Każdy z wymienionych podrozdziałów kończy tabela i opis czasu połowicznego zaniku rozważanych pestycydów DT_{50} oraz teoretycznego czasu po którym stężenie pestycydów osiągnie wartości $0,05 \text{ mg/dm}^3$ oraz $0,01 \text{ mg/dm}^3$ w wariancie bez udziału i z udziałem biopreparatu. Doktorant w tej części dysertacji czas zaokrągla do 2. miejsca po przecinku. Z praktycznego punktu widzenia w zupełności wystarczy przybliżenie do najbliższej liczby całkowitej,

np. str. 89 – DT_{50} bez MIK=5 dni, DT_{50} z MIK=4 dni, $t_{0,05}$ bez MIK=42 dni, $t_{0,05}$ z MIK=37 dni, itd.

Podrozdział 9.6 stanowi pewnego rodzaju podsumowanie. Doktorant odnosi się do efektywności usuwania i zanikania pestycydów w ściekach. Z uwagi na złożony układ rzeczywisty i dużą liczbę parametrów zmiennych niezależnych, przedstawia uproszczone modele matematyczne rozpadu substancji w dwóch przedziałach środowiskowych, uzasadniając wybór kinetycznego modelu SFO (Simple First Order) opartego na zależności wykładniczej, otrzymanej z równania różniczkowego reakcji I rzędu, jako wystarczającego w tego typu badaniach. W tym miejscu, kolejny raz zwraca uwagę na problem braku literatury dotyczącej skuteczności usuwania pestycydów w złożach hydrofitowych. Dlatego zrealizowane badania idealnie wpisują się w problem, pokazując potencjał systemów hydrofitowych do oczyszczania ścieków zawierających pestycydy. W dalszej części Doktorant przedstawia wybrane przykłady literaturowe redukcji pestycydów. Dodatkowo uzasadnia wybrane elementy przyjętej metody badań. W oparciu o dane literaturowe oraz znane procesy jednostkowe, podejmuje próbę wyjaśnienia mechanizmu przyczynowo-skutkowego stwierdzonych zmian wartości stężenia pestycydów w ściekach. Procentową efektywność usuwania rozpatrywanych pestycydów ze ścieków bez dodatku mikroorganizmów i wzbogaconych mikroorganizmami na złożu hydrofitowym interesująco w formie podsumowania przedstawił na rysunkach 40÷42.

Zachowanie pestycydów w roślinach w okresie eksperymentu (lata 2019 i 2020) Doktorant przedstawił tabelarycznie oraz opisowo w podrozdziale 9.7. Na podstawie badań stwierdził istnienie zależności pomiędzy akumulacją wybranych pestycydów w roślinie i wspomaganie mikroorganizmami.

Doktorant w podsumowaniu przedstawił niebezpieczeństwo stosowania pestycydów z uwagi na stopień ich trwałości. Uzasadnił celowość realizacji badań w warunkach skali półtechnicznej, po raz kolejny podkreślając możliwość zastosowania złożów hydrofitowych do oczyszczania ścieków z różnych grup pestycydów, w szczególności przy wspomaganie mikroorganizmami, co zbiorczo – tabelarycznie zaprezentował w formie parametrów rozkładu pestycydów w ściekach bez dodatku mikroorganizmów i wzbogaconych mikroorganizmami przepuszczonych przez złożo hydrofitowe.

W ostatnim rozdziale Doktorant przedstawił precyzyjnie w punktach wnioski bezpośrednio wynikające z przeprowadzonej analizy wyników pomiarów.

W ocenie recenzenta Doktorant podjął się wykonania wielu czasochłonnych i trudnych metodycznie badań w warunkach rzeczywistych. Przeprowadzone eksperymenty oraz doko-

nana weryfikacja uzyskanych wyników w oparciu o literaturę, pozwoliły Doktorantowi na wyciągnięcie właściwych wniosków końcowych (rozdział 10), które przedstawił precyzyjnie w punktach. W konsekwencji można stwierdzić, że rezultaty badań i wynikające z nich wnioski szczegółowe, zaprezentowane w podsumowaniu, w pełni dowodzą słuszności tez przyjętych w niniejszej pracy.

Reasumując merytoryczną ocenę rozprawy stwierdzam, że Pan mgr. inż. Jakub Łozowicki udowodnił że możliwe jest oczyszczanie ścieków bytowo-gospodarczych zawierających pestycydy, stosowane w jednym sezonie wegetacyjnym do ochrony upraw rolniczych, w złożach hydrofitowych w zakresie sformułowanym w tezie rozprawy.

Zarysowane cele pracy zostały zrealizowane. Podejście do tematyki, znajomość metod badawczych świadczą o osiągnięciu przez Doktoranta poziomu dojrzałości naukowej i uzasadniają postawienie wniosku o opanowaniu umiejętności samodzielnego rozwiązywania problemów naukowych. Ponadto Doktorant wykazał, że korzystając z wiedzy teoretycznej w dyscyplinie badań jest zdolny do samodzielnej pracy naukowej, o czym świadczy rozwiązanie szeregu zagadnień związanych z analizą czynników, które warunkują oczyszczanie ścieków zawierających wybrane pestycydy.

Podczas czytania i analizowania treści rozprawy nasunęły się uwagi redakcyjne oraz dyskusyjne, które nie wpływają na obniżenie wartości merytorycznej rozprawy. Wybrane uwagi przedstawiam poniżej:

- Wybrana czcionka w niektórych miejscach powoduje problemy z odbiorem, w szczególności liczb, które mają różne położenie w wierszu.
- W rozprawie znajdują się błędy interpunkcyjne, które nie mają znaczącego wpływu na pozytywną ocenę pracy (między innymi: Doktorant dowolnie stosuje przecinki lub kropki w zapisie cyfrowym).
- Zbyt odległe odwołania do niektórych przedstawianych fotografii, tabel i rysunków.

W szczególności:

- str. 41 – „...im większa powierzchnia złoża adsorbentu tym metoda jest efektywniejsza”. Powierzchnia złoża wpływa na zwiększenie wydajności procesu, a nie na efektywność usunięcia pestycydu.
- str. 41 – proces adsorpcji z pewnością nie był realizowany w temperaturze 280°C.
- str. 114 – wartości w tekście nie odpowiadają wartościom w tabeli 31 (str. 115):
1) „... , a w 14-stym osiągnęła wartość **0,958** mg/l” (2. akapit od góry), w tabeli jest wartość **0,874** mg/l (bez udziału mikroorganizmów).

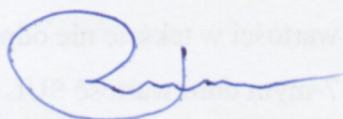
- 2) „... a w 14-stym osiągnęła wartość **0,733 mg/l**” (3. akapit od góry), w tabeli w tym dniu jest wartość **0,654 mg/l** (z udziałem mikroorganizmów).
- str. 118 – wartość w tekście nie odpowiada wartości w tabeli 33 (str. 119) – dotyczy opisu z udziałem mikroorganizmów: „... , a w 14-stym osiągnęła wartość **0,954 mg/l**” (2. akapit od góry), w tabeli jest wartość **0,127 mg/l**.
 - str. 122 – wartości w tekście nie odpowiadają wartościom w tabeli 35 (str. 123):
 - 1) „... W drugim dniu stężenie zmniejszyło się o ok. 20 jednostek (**18,164 mg/l**), w kolejnym o 4 jednostki, do wartości **10,024 mg/l**.” (2. akapit od góry), w tabeli jest wartość **21,164 mg/l**., a w kolejnym dniu jest **16,351 mg/l** (bez udziału mikroorganizmów).
 - 2) „... a w 14-stym osiągnęła **1,165 mg/l**” (2. akapit od góry), w tabeli w 14-stym dniu od aplikacji jest wartość **2,165 mg/l** (bez udziału mikroorganizmów).
 - 3) „...w dniu 2-gim o 72% (**14,325 mg/l**)” (3. akapit od góry), w tabeli w tym czasie jest wartość **15,325 mg/l**.
 - str. 126 – wartości w tekście nie odpowiadają wartościom w tabeli 37 (str. 127):
 - 1) „... , w 7-mym dniu wartość SUL wynosiła **0,542 mg/l**” (2. akapit od góry), w tabeli w tym miejscu jest wartość **0,742 mg/l**.
 - 2) „... a w 14-stym osiągnęła wartość **0,235 mg/l**” (3. akapit od góry), w tabeli jest wartość **0,135 mg/l**.
 - str. 123 – w tabeli 35 brak odpowiedniego nagłówka (brakuje tekstu: „Bez udziału mikroorganizmów” i „Z udziałem mikroorganizmów”).
 - str. 133 – komentarza wymaga stwierdzenie (na podstawie literatury): „...najwyższa wydajności otrzymali przy zastosowaniu najmniejszego przepływu”.
 - str. 136 (2 akapit od góry) – stężenie wyrażone mg/kg, a powinno być tak jak w przypadku innych pestycydów w mg/dm³.
 - str. 136 (2 akapit od góry) – czy to jest prawidłowe spostrzeżenie „... , że nie w przypadku FLO w pierwszy etapie 12 h nie odnotowano wpływu mikroorganizmów”?
 - str. 138 (rys. 40), str. 140 (rys. 41), str. 144 (rys. 42) – z uwagi na rozmiar mała czytelność.
 - str. 138 (1 akapit od dołu) – stężenie wyrażone mg/kg, a powinno być tak jak na stronach 71 oraz 122 w mg/dm³. Ponadto wartości stężenia tego samego pestycydu przedstawione z różną dokładnością (dwa lub trzy miejsca po przecinku).
 - str. 139 (2 akapit od góry) – stężenie wyrażone mg/kg, a powinno być w mg/dm³.
 - str. 140 – stężenie kletodymu wyrażone mg/kg, a powinno być w mg/dm³.
 - str. 142 (3 akapit od dołu) – na czym polegało „modelowanie komputerowe” w przypadku

spiroksaminy.

- str. 148 (2 akapit od góry) – „... zastosowanie trzech zróżnicowanych granulometrycznie warstw materiału filtracyjnego nieaktywnego chemicznie wpłynęło na wysoką skuteczność oczyszczania”. Doktorant nie badał procesu filtracji, która polega na zatrzymaniu frakcji stałej w wolnych przestrzeniach złoża, dlatego lepiej w takich sytuacjach używać zwrotu – „materiału porowatego”.

5. Wniosek

Przedstawiona przez Pana mgr. inż. Jakuba Łozowickiego rozprawa doktorska pt.: „Efektywność usuwania wybranych pestycydów ze ścieków z wykorzystaniem złóż hydrofitowych” – spełnia ustawowe i zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim. Wobec tego wnoszę o dopuszczenie Doktoranta do publicznej obrony.



Koszalin, czerwiec 2021 roku