

Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Katedra Inżynierii Wody i Ścieków

prof. dr hab. inż.
Mariusz Dudziak

Gliwice, 31.05.2021 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Jakuba Szymona Łozowickiego
pt. „Efektywność usuwania wybranych pestycydów ze ścieków
z wykorzystaniem złóż hydrofitowych”
wykonanej pod kierunkiem
prof. dr hab. inż. Katarzyny Ignatowicz (promotor)
dr inż. Moniki Puchlik (promotor pomocniczy)

Podstawa opracowania

Niniejsza recenzja została opracowana na zlecenie Dyrektora Instytutu Technologiczno-Przyrodniczego – PIB w Felentach dr Wacława Romana Strobla, a poparta jest Uchwałą nr 905-2021 Rady Naukowej ITP w sprawie wyznaczenia recenzentów w przewodzie doktorskim podpisaną przez Przewodniczącą prof. dr hab. Bohdana Dobrzańskiego Jr. z dnia 13 maja 2021 roku.

Celowość podjęcia tematu

Na terenach wiejskich wciąż występuje wiele problemów dotyczących gospodarki wodno-ściekowej, w tym zakresie poszukiwane są np. skuteczne metody i technologie oczyszczania ścieków pochodzących z gospodarstw rolnych zajmujących się produkcją roślinną. W tego typu ściekach mogą występować m.in. małowcząsteczkowe pestycydy, które stanowią poważne zagrożenie dla środowiska jak i zdrowia człowieka. Z uwagi na różne właściwości fizyko-chemiczne związków z tej licznej grupy stanowią one wyzwanie pod względem doboru skutecznej metody ich eliminacji.

Autor przedstawionej do oceny rozprawy podjął badania nad oceną skutecznością usuwania pestycydów ze ścieków bytowo-gospodarczych pochodzących z gospodarstw rolnych w metodzie hydrofitowej. Celowość podjęcia pracy doktorskiej o tej tematyce jest uzasadniona.

Ogólna charakterystyka rozprawy

Przedstawiona do recenzji praca liczy 177 stron i zawiera 42 rysunki, 40 tabel, 2 fotografie, spis 214 cytowanych pozycji bibliograficznych.

Rozprawę podzielono na 11 podstawowych rozdziałów zawierających m.in. wstęp, cel, tezę i zakres pracy, przegląd literaturowy, opis badań własnych Doktoranta, prezentację i analizę wyników badań, podsumowanie i wnioski.

Wstęp jest uzasadnieniem wyboru tematyki badawczej wynikającym z potrzeby ograniczenia w środowisku człowieka występowania pestycydów z uwagi na ich aktywność biologiczną. Doktorant stwierdził, że pewne możliwości w tym zakresie daje zastosowanie złóż hydrofitowych. Jednak informacje na ten temat są bardzo ograniczone i dotyczą zazwyczaj badań nad pojedynczymi pestycydami.

W kolejnym rozdziale przedstawiony został cel naukowy i praktyczny, teza oraz zakres pracy. Celem naukowym pracy była ocena skuteczności usuwania pestycydów stosowanych w rolnictwie, a zróżnicowanych właściwościami fizyko-chemicznymi należących do różnych grup preparatów tj. insektycydy, fungicydy i herbicydy ze ścieków bytowo-gospodarczych pochodzącymi z gospodarstw rolnych metodą hydrofitową. Badany był również wpływ mikroorganizmów obecnych w biopreparatach na skuteczność eliminacji pestycydów ze ścieków. Z kolei cel praktyczny pracy to określenie koncepcji budowy oczyszczalni ścieków w gospodarstwach rolnych zajmujących się produkcją roślinną w oparciu o przebudowę biobedów w kierunku dodania złóż hydrofitowych z podpowierzchniowym pionowym przepływem ścieków.

W tezie pracy Doktorant założył, że jest możliwe oczyszczanie ścieków bytowo-gospodarczych zawierających pestycydy, stosowane w jednym sezonie wegetacyjnym do ochrony upraw rolniczych w oczyszczalniach hydrofitowych oraz zwiększenie efektywności tego procesu, szybkości degradacji i skrócenie czasu połowicznego rozkładu przez zastosowanie biopreparatu.

Do realizacji celu pracy Doktorant zaplanował realizację 4 głównych etapów badawczych tj.:

- Ocena stężeń związków z trzech grup pestycydów techniką chromatografii cieczowej połączoną ze spektrometrią mas w próbkach ścieków.
- Ocena stężeń związków z trzech grup pestycydów techniką chromatografii cieczowej połączoną ze spektrometrią mas w próbkach roślin.
- Badania efektywności oczyszczania ścieków pod kątem eliminacji związków z trzech grup pestycydów.
- Modelowanie matematyczne dynamiki rozkładu, czasu półtrwania i teoretycznego czasu osiągnięcia stężenia $0,01 \text{ mg/dm}^3$ związków z trzech grup pestycydów.

Przegląd literaturowy przedstawia piśmiennictwo dotyczące kilku wspólnych tematów tj. źródła i klasyfikacja pestycydów, skażenia punktowe powstające wskutek kumulacji środków ochrony roślin w glebie oraz metody usuwania pestycydów ze ścieków. Przedstawiona została również charakterystyka biopreparatów. Doktorant stwierdził, że ścieki z gospodarstw rolnych stanowią dodatkowe źródło pestycydów w środowisku. Zwrócił szczególną uwagę na niekontrolowane zrzuty cieczy roboczej środków ochrony roślin przed i po wykonanych zabiegach chemicznych, w tym mycie opryskiwaczy. Opisał też stanowiska biobed.

Część badawcza zawiera opis eksperymentalnych badań terenowych. Obiekt badawczy był zlokalizowany w województwie podlaskim, w powiecie białostockim, w gminie Zabłudów. Były to trzy identyczne układy składające się ze zbiornika retencyjnego oraz dwóch równoległych układów złoż hydrofitowych z nasadzeniem trzciny pospolitej *Phragmites australis* pracujące porównawczo bez i z dodatkiem biopreparatu. Złoża hydrofitowe o kształcie cylindra i wymiarach średnicy 0,50 m i głębokości 0,70 m, umieszczono w 120 dm³ zbiornikach wykonanych ze specjalnego rodzaju plastiku PE, który cechuje się wytrzymałością, zaopatrzonego w kran spustowy, drenaż i wentylację. Złoża hydrofitowe zbudowane zostały w systemie z podpowierzchniowym pionowym przepływem ścieków. Wszystkie złoża posiadały trzy warstwy wypełnienia od góry, o zróżnicowanych parametrach granulometrycznych. Do badań wytypowano najczęściej stosowane w polskim rolnictwie pestycydy z grupy fungicydów, insektycydów i herbicydów. Dawkowano biopreparat o nazwie handlowej Bio Aqua Pur kod 106 firmy EKOB-TBA spółka z o.o. Po rocznym okresie wpracowania złoż (w 2018 roku), do trzech zbiorników retencyjnych dodano przygotowaną uprzednio mieszaninę ścieków bytowo-gospodarczych i środków ochrony roślin. Następnie ścieki dawkowano w ilości 20 dm³ raz na dobę na każde złoż. Raz w tygodniu dawkowano biopreparat. Badania właściwe prowadzone w okresie lat 2019-2020. Jak podaje Doktorant łącznie pobrano w każdym sezonie badawczym 66 próbek ścieków surowych, 132 próbki ścieków oczyszczonych i 12 próbek roślin. Pestycydy w próbkach ścieków oznaczano stosując metodę ekstrakcji ciecz-ciecz do ich wydzielenia oraz chromatografię cieczową do oznaczenia analitów. W przypadku próbek roślinnych stosowano ekstrakcję ciecz-ciecz do wydzielenia pestycydów, ekstrakcję do fazy stałej do oczyszczania ekstraktów oraz chromatografię cieczową do oznaczenia związków. W części badawczej Doktorant przedstawił również tok obliczeń poszczególnych zależności jak i opis zastosowanych metod statystycznych.

Prezentację i analizę wyników badań rozpoczyna opis wartości parametrów ogólnych z analiz fizyko-chemicznych próbek ścieków surowych i oczyszczonych (pH, zawiesina ogólna, BZT₅, ChZT, azot ogólny i jego formy, fosfor ogólny, fosforany) na złożach hydrofitowych w okresie wpracowania układu jak i jego właściwej pracy.

Następnie w pracy przedstawiono warunki pracy układu chromatograficznego jak i wyniki walidacji metody oznaczeń pestycydów opartej na ekstrakcji ciecz-ciecz. Doktorant wyznaczył odpowiednio granicę wykrywalności i oznaczalności, odzysk analitów oraz zbadał liniowość odpowiedzi detektora w szerokim zakresie stężeń związków tj. od 0,0001-0,30 mg/dm³. Do opisu badanych parametrów zastosował zwyczajowo przyjęte statystyki. Odzysk analitów wynosił od 84 do 118%, a granica wykrywalności i oznaczalności odpowiednio 0,00003 mg/dm³ i 0,001 mg/dm³. Doktorant stwierdził, że efekt matrycy ścieków jak i tej pochodzącej z roślinności nie wpływał na sygnał odpowiedzi detektora chromatograficznego.

Kolejne, w sumie cztery rozdziały pracy zawierają wyniki badań skuteczności usuwania pestycydów w zależności od grupy związków, czasu procesu jak i dodatku biopreparatu. Doktorant wyznaczył dwadzieścia dwie dynamiki rozkładu pestycydów. Dla każdego cyklu badawczego wyznaczone zostały również czasy półtrwania związków oraz czasy osiągnięcia stężenia progowego, które zostało określone na poziomie 0,01 mg/dm³. Doktorant stwierdził, że spośród trzech grup pestycydów najwyższą skuteczność usuwania uzyskano dla insektycydów, a najniższą dla fungicydów. W każdym przypadku oczyszczania ścieków proces był skuteczniejszy, gdy dodano biopreparat. Czasy półtrwania pestycydów w ściekach wynosiły od ok. 2 do ok 9 dni w zależności od rodzaju związku. Wartość tego parametru została zmniejszona w przypadku oczyszczania ścieków wspomaganego biopreparatem. Z kolei, aby osiągnąć stężenie progowe wymagany był czas oczyszczania wynoszący od 20 do 99 dni w zależności od związku.

Analizę wyników kończą rezultaty badań bioakumulacji pestycydów w roślinach. Doktorant udokumentował obecność każdego z badanych związków w próbkach badanych roślin. Bardzo ważną obserwacją jest fakt, że stężenie pestycydów było wyższe w roślinach pochodzących z układów oczyszczania ścieków bez dodatku biopreparatu. Chociaż mechanizm ten wymaga jeszcze wyjaśnienia.

Przedostatni rozdział pracy to podsumowanie, a ostatni zawiera zestawienia najważniejszych osiągnięć Doktoranta, które zostały wskazane w 14-punktowych wnioskach szczegółowych.

Merytoryczna ocena rozprawy

Zdaniem recenzenta tematyka pracy jest oryginalna, aktualna i interesująca. Praca jest napisana poprawnie oraz została podzielona na logicznie ułożone rozdziały. Na uwagę zasługuje zrealizowanie obszernego programu badań eksperymentalnych o charakterze terenowych.

Za główne osiągnięcia Autora pracy uważam:

- propozycję koncepcji oczyszczalni ścieków w gospodarstwach rolnych zajmujących się produkcją roślinną w oparciu o przebudowę biobedów,
- określenie możliwości i skuteczności oczyszczania ścieków bytowo-gospodarczych zawierających pestycydy w złożu hydrofitowym,
- udokumentowanie wpływu dodatku biopreparatu do ścieków na skuteczność ich oczyszczania, w tym rozkład pestycydów,
- badania bioakumulacji pestycydów w roślinach,
- wykorzystanie różnych zaawansowanych instrumentalnych metod analitycznych w ocenie technologii oczyszczania ścieków bytowo-gospodarczych zawierających pestycydy.

Uwagi dyskusyjne

W pracy dostrzeżono pojedyncze przypadki błędów redakcyjnych. Doktorant ma tendencję do nadawania cech ludzkich opisom swoich obserwacji badawczych, co można np. zaobserwować w tytułach niektórych rozdziałów pracy. Warto na to zwrócić uwagę przy pisaniu publikacji z rezultatów pracy doktorskiej.

W dalszej części recenzji przedstawię kilka uwag jakie nasunęły mi się podczas lektury pracy, a które umożliwią dalszą dyskusję podczas publicznej obrony:

- Skąd pochodzą zastosowane metodyki oznaczania pestycydów w próbkach ścieków i roślin?
- W jaki sposób przygotowywano próbki ścieków do badań stopnia odzysku poszczególnych pestycydów?
- Czy określona w ramach pracy skuteczność oczyszczania ścieków pod kątem eliminacji pestycydów pochodzących z poszczególnych grup preparatów będzie taka sama w przypadku, gdy będą oczyszczane łącznie w jednym układzie? Czy takie rozwiązanie jest zalecane?
- Proszę podać kierunki, czy też możliwości dalszego zagospodarowania rośliny stosowanych w oczyszczalniach hydrofitowych.

Podsumowanie i wniosek końcowy

W podsumowaniu chciałbym podkreślić, że bardzo dobrze oceniam przedstawioną do recenzji pracę doktorską. Na tę ocenę zasługuje teoretyczny i doświadczalny wkład Doktoranta. Zamieszczone w recenzji uwagi mają charakter dyskusyjny. Uważam, że mgr inż. Jakub Szymon Łozowicki rozważył oryginalny problem naukowy mający istotne znaczenie w dyscyplinie naukowej Inżynieria środowiska, Górnictwo i Energetyka, który został jasno sformułowany w przedłożonej rozprawie doktorskiej pt. „Efektywność usuwania wybranych pestycydów ze ścieków z wykorzystaniem złóż hydrofitowych”.

W swojej pracy Doktorant wykazał wiedzę zarówno w zakresie technologii oczyszczania ścieków jak i instrumentalnych metod analitycznych oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Podwaliny do badań stanowiły liczne pozycje literaturowe innych naukowców.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca mgr inż. Jakuba Szymona Łozowickiego spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące ustawowe przepisy. Wnioskuje o przyjęcie pracy przez Radę Naukową Instytutu Technologiczno-Przyrodniczego - PIB w Falentach oraz dopuszczenie jej Autora do publicznej obrony.

