

Warszawa 15.10.2016r.

prof. dr hab. Wiesław Szulc
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie
Katedra Nauk o Środowisku Glebowym
Zakład Chemii Rolniczej

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Marleny Szumskiej

pt.

„Ocena biodostępności metali ciężkich w osadach ściekowych”

**wykonanej w Szkole Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie
Wydział Rolnictwa i Biologii**

1. Ocena problematyki badawczej pracy

Dynamiczny rozwój cywilizacji skutkuje coraz większym wytwarzaniem odpadów w tym między innymi ścieków i osadów ściekowych. Po wejściu Polski do Unii Europejskiej przepisy unijne wymusiły na naszym kraju budowę nowych i rozbudowę dotychczas istniejących oczyszczalni ścieków tak, aby uzyskały one III stopień oczyszczania. Taka decyzja spowodowała, że w okresie tym nastąpił wzrost ilości wytwarzanych osadów ściekowych. Zmiany te spowodowały, że po roku 2011 ilość osadów wzrosła z 916 800 Mg s.m. do 967 400 Mg s.m. w roku 2014. Powstałe w procesie oczyszczania osady ściekowe w myśl ustawy stanowią odpad [Dz. U. 2013 Nr 0, poz. 21] i nie mogą być magazynowane na terenie oczyszczalni. Jednocześnie Rozporządzenie Ministra Gospodarki [Dz.U. 2015, poz. 1277] zabrania wywożenia odpadów organicznych zawierających powyżej 5% s.m. całkowitego węgla organicznego na składowiska odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne.

Istnieje wiele możliwości zagospodarowania komunalnych osadów ściekowych, między innymi wykorzystuje się je na cele rolnicze (19%), rekultywacyjne (9,4%), do produkcji mieszanek osadowych, kompostów, podlegają termicznej utylizacji (15%) itp. Jednak dalej potencjalnie do wykorzystania jest aż 40% komunalnych osadów ściekowych, które zalegają w oczyszczalniach ścieków [GUS 2015].

Osady ściekowe ze względu na wysoką zawartość związków organicznych są szczególnie cenne ponieważ odgrywają istotną rolę w stabilizacji węgla organicznego w glebie. Ponad to zawierają duże ilości makroelementów niezbędnych do prawidłowego wzrostu i rozwoju roślin. Jednak oprócz korzystnych biologicznie związków, osady zawierają mogą związki szkodliwe i toksyczne. Do nieorganicznych zanieczyszczeń osadów ściekowych zaliczyć można metale ciężkie, spośród trwałych zanieczyszczeń organicznych wyróżnia się przede wszystkim: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), polichlorowane bifenylole (PCB), związki chloroorganiczne (AOX) i inne. Poprzez nieumiejętne stosowanie osadów ściekowych można doprowadzić do zanieczyszczenia gleb między innymi metalami ciężkimi. Do oceny stanu środowiska pod względem zawartości tych metali wykorzystywać można różne metody pozwalające na oznaczanie form całkowitych lub przyswajalnych. W świetle współczesnych światowych badań prowadzonych w ramach szeroko pojętej chemii gleby i monitoringu środowiska przyrodniczego, dużo dokładniejszą metodą oceny ryzyka zanieczyszczenia gleb i produktów rolnych metalami

ciężkimi jest analiza chemiczna ukierunkowana na specjację metali ciężkich czy to w glebie, czy w roztworze glebowym, czy też w samych odpadach. Tak podany skład chemiczny odpadów organicznych, w tym osadów ściekowych, może być wykorzystywany do prognozowania w przypadku ich rolniczego wykorzystania potencjalnego zanieczyszczenia roślin uprawnych przeznaczonych do spożycia przez ludzi i zwierzęta. Zważając na ilość i zróżnicowanie form chemicznych, w jakich mogą występować metale ciężkie w odpadach, szczególną uwagę należy poświęcić metodzie chemicznej analizy specjacyjnej tych pierwiastków. Celem tej metody jest ilościowa ocena stężenia/zawartości różnych form badanego pierwiastka, pozwalająca na prognozowanie potencjalnej jego rozpuszczalności, mobilności i przyswajalności dla organizmów żywych. Całkowita zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych nie informuje nas bowiem, jaka ich ilość jest dostępna dla roślin, a zatem jaka ilość metali wejdzie do obiegu biologicznego.

W tym kontekście problematyka rozprawy doktorskiej Pani mgr Marleny Szumskiej została trafnie dobrana i stanowi próbę udowodnienia hipotezy, że pobieranie metali ciężkich przez rośliny zależy od form ich występowania i połączeń w jakich występują w osadzie ściekowym oraz ich udziału w całkowitej zawartości.

Celem pracy była ocena biodostępności metali ciężkich z komunalnych i przemysłowych osadów ściekowych na podstawie wskaźników chemicznych i biologicznych. Cel główny dysertacji realizowano poprzez cele cząstkowe:

- porównanie osadów ściekowych pochodzenia komunalnego i przemysłowego pod względem zawartości w nich form metali ciężkich,
- określenie wpływu czasu składowania osadów na biodostępność metali ciężkich,
- ocenę selektywności akumulacji metali ciężkich przez wybrane gatunki roślin z klasy jedno- i dwuliściennych.

Dokonany wybór tematyki rozprawy oceniam jako trafny i ambitny, choć zakłada on konieczność pokonania wielu trudności natury metodycznej i interpretacyjnej.

2. Formalna analiza rozprawy

Rozprawa doktorska Pani mgr Marleny Szumskiej została przedstawiona na 208 stronach tekstu, łącznie z bibliografią, która obejmuje 273 pozycje w tym 133 stanowią opracowania obcojęzyczne. Na uwagę zasługuje fakt, że Autorka cytuje najważniejsze prace dotyczące badań nad specjacją metali rozpoczynając od połowy XX wieku, a kończąc na roku 2016.

Integralną część rozprawy stanowi 38 tabel oraz 52 rysunki, które ilustrują wyniki przeprowadzonych badań. Tytuł pracy jest czytelny, komunikatywny i adekwatny do treści dysertacji dotyczącej oceny biodostępności metali ciężkich w osadach ściekowych. Układ pracy został opracowany w sposób logiczny, a praca odpowiada wymaganiom stawianym rozprawom doktorskim. Treść rozprawy została szczegółowo podzielona na rozdziały i liczne podrozdziały wyodrębnione w spisie, co nadaje rozprawie dużą przejrzystość. Układ pracy jest zbliżony do klasycznego schematu. Zasadniczą treść opracowania przedstawiono w ośmiu następujących rozdziałach: **1. Wstęp, 2. Cel pracy, 3. Przegląd literatury, 4. Badania własne, 5. Wyniki badań, 6. Dyskusja wyników, 7. Wnioski, 8. Spis literatury.**

Poszczególne rozdziały ściśle się zazębiają i stanowią ciekawe kompendium wiedzy na temat specjacji metali ciężkich w osadach ściekowych. Przedstawione w pracy zagadnienia zostały omówione w sposób logiczny i zrozumiały.

3. Merytoryczna analiza pracy

Doktorantka do badań wytypowała dwie oczyszczalnie komunalne (w Białymstoku i Rykach) oraz jedną oczyszczalnię przemysłową należącą do ORLEN EKO (w Płocku). Próbkę pobrano z lagun osadowych w okresie kwitnienia roślin, na przełomie lipca i sierpnia,

w trzech cyklach badawczych – w roku 2004, 2008 i 2009. Odwodnione próbki osadu pobierano za pomocą laski Egnera, natomiast próbki o dużym uwodnieniu za pomocą czerpaka. Oprócz osadów ściekowych z każdej laguny osobno pobierano również próbki roślin. Przedmiotem porównania selektywności pobierania metali ciężkich były dwie klasy roślin: jednoliścienne i dwuliścienne. Dla celów dysertacji wykonano zdjęcia fitosocjologiczne, które pozwoliły wyodrębnić roślinność dominującą, porastającą osady ściekowe. W lagunach z **Białegostoku** (z wyjątkiem laguny 2003) roślinnością dominującą była trzcina pospolita (*Phragmites australis*). Towarzyszyły jej w większej ilości rdest plamisty (*Polygonum persicaria*), uczepek trójlistkowy (*Bidens tripartita*) oraz komosa biała (*Chenopodium album*). W lagunach osadowych oczyszczalni w **Rykach** gatunkiem dominującym była trzcina pospolita (*Phragmites australis*), natomiast gatunkami towarzyszącymi był rdest plamisty (*Polygonum persicaria*) i komosa biała (*Chenopodium album*). Na lagunie nr 3 dominowały rdest plamisty (*Polygonum persicaria*) oraz uczepek trójlistkowy (*Bidens tripartita*). Natomiast w lagunach osadowych w **Płocku** roślinnością dominującą była: nawłóć późna (*Solidago gigantea*), krwawnik pospolity (*Achillea millefolium*), perz właściwy (*Elymus regens*) oraz wierzba (*Salix sp.*)

Próbki osadów ściekowych do badań pobrano zgodnie z normą PN – EN ISO 5667 – 13: 2011, a następnie suszono je w temperaturze pokojowej (około 20°C), rozdrabniano w moździerzu i przesiewano przez sito o średnicy oka 1 mm. Próbki materiału roślinnego po uprzednim wysuszeniu poddawano rozdrobnieniu w młynku laboratoryjnym.

W osadach ściekowych oznaczono:

- Odczyn – metodą potencjometryczną w 1 mol KCl·dm⁻³ wg PN – EN 12176: 2004
- Zawartość suchej masy i substancji organicznej – metodą wagową zgodnie z normą PN – EN 12880: 2004 i PN – EN 12879: 2004
- Zawartość azotu ogólnego – metodą Kjeldahla PN – EN 16169: 2012
- Zawartość fosforu, potasu, wapnia i magnezu – techniką ICP – OES po uprzedniej mineralizacji HNO₃ + H₂O₂ według normy PN – EN ISO 11885: 2009
- Zawartość frakcji metali ciężkich w osadach ściekowych badano techniką ICP – OES, po zastosowaniu metody analizy sekwencyjnej wg procedury Tessiera i in. [1979]

W materiale roślinnym oznaczono:

- Zawartość azotu ogólnego – metodą Kjeldahla PN – EN 16169: 2012
- Zawartość fosforu, potasu, wapnia i magnezu – techniką ICP – OES po uprzedniej mineralizacji HNO₃ + H₂O₂ według normy PN – EN ISO 11885: 2009
- zawartość ogólną metali ciężkich – techniką ICP – OES po uprzedniej mineralizacji HNO₃ + H₂O₂ według normy PN – EN ISO 11885: 2009

W celu opracowania uzyskanych wyników badań wykonano analizy statystyczne z wykorzystaniem pakietów Statistica 6, Statgraphics 5.1. oraz MS Excel. W pracy zastosowano analizę korelacji prostej oraz wyznaczono współczynniki korelacji (r). Istotność związku testowana była za pomocą testu t- studenta w przedziałach ufności 0,99; 0,95 oraz 0,90 przy poziomach istotności (p) mniejszych odpowiednio od 0,01; 0,05 oraz 0,1 (pakiet Statistica 6 oraz MS Excel). W pracy wykonano analizę wariancji popartą testem a *posteriori* Tukey'a z wykorzystaniem pakietu Statgraphics 5.1. Jej celem było porównanie zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych, w zależności od czasu ich składowania. Natomiast zobrazowanie różnych relacji między zawartością metali ciężkich w osadach, a ich zawartością w roślinach zostało wykonane (oprócz wspomnianej wyżej analizy korelacji) z wykorzystaniem analizy regresji prostej (MS Excel).

Przeprowadzone wyniki analiz zostały poprawnie opracowane. Generalnie opis przeprowadzonych badań oraz postępowania analitycznego jest przejrzysty i szczegółowy. Wyniki badań Autorka omawia w rozbiciu na sześć podrozdziałów odpowiadających

wcześniej postawionym celom badawczym. Takie uporządkowanie pracy, gdzie wyniki przedstawia się zgodnie z postawionymi celami badawczymi, oceniam jako bardzo trafne, bowiem czyni ono pracę bardziej komunikatywną i przejrzystą. Wyniki badań zawarte w rozdziałach od 5.1 do 5.7, od strony formalnej są poprawnie omówione. Autorka zestawiając dane eksperymentalne dokonała ich właściwej interpretacji. Praca zawiera bardzo duży materiał doświadczalny, wyniki zostały opracowane wszechstronnie z zastosowaniem dobrze dobranych metod statystycznych i nie budzą zastrzeżeń ani od strony merytorycznej ani pod względem metodyki wykonanych badań. Przeprowadzona w pracy dyskusja wyników (rozdział 6) jest bardzo dobrze napisaną częścią pracy. Autorka wykazała się w niej dużą umiejętnością powiązania wyników własnych badań z danymi literaturowymi co wskazuje na dużą jej wiedzę w zakresie problematyki będącej przedmiotem rozprawy.

Wyniki badań zaprezentowane w recenzowanej pracy:

dowodzą, że w osadach ściekowych z petrochemii Płock stwierdzono wyższe średnie całkowite zawartości niklu (19-krotnie), kadmu (1,8-krotnie) i ołowiu (1,3-krotnie) natomiast niższe cynku (1,5-krotnie), miedzi (1,6-krotnie) i chromu (1,8-krotnie) w porównaniu do komunalnych osadów ściekowych

wskazują, że badane metale ciężkie w osadach występowały głównie w połączeniu z tlenkami oraz wodorotlenkami Fe i Mn (frakcja F3), z materią organiczną (frakcja F4) oraz we frakcji pozostałości (F5). Udział metali związanych we frakcjach bezpośrednio dostępnych (F1 i F2) dla roślin był niewielki i nie przekraczał na ogół 10% całkowitej ich zawartości w osadach ściekowych

świadczą, że najbardziej mobilnym metalem ciężkim niezależnie od rodzaju osadu był kadm, a następnie cynk i nikiel. Najmniej mobilnym metalem był chrom

pozwalają określić, że bez względu na rodzaj osadu ściekowego większą zdolność do akumulacji badanych metali ciężkich wykazały rośliny dwuliścienne w porównaniu do roślin jednoliściennych

pokazują, że nie zaobserwowano różnicującego wpływu wieku osadów ściekowych na zawartość badanych metali ciężkich oraz na ich mobilność.

Pracę podsumowano 9 syntetycznymi wnioskami, które opowiadają postawionemu celowi badań. Po przestudiowaniu tej interesującej rozprawy nasuwają się jednak pewne sugestie. Pragnę w tym miejscu podkreślić, że mają one jedynie charakter porządkujący i nie dotyczą strony merytorycznej oraz nie umniejszają wartości tej pracy.

- W tabeli 4.1. należałoby podać ilość produkowanych osadów ściekowych przez poszczególne oczyszczalnie ścieków z tą samą dokładnością tzn. zaokrąglić je do pełnych Mg.
- W metodyce badań nieprecyzyjnie napisano w jaki sposób i jak długo suszono próbki osadu ściekowego oraz roślin. Czy temperatura 20⁰C dotyczy suszenia zarówno osadu jak i próbek roślinnych? W jakim celu pobraną próbkę osadu najpierw schładzano, a potem suszono w wyższej temperaturze?
- W tabeli 5.1. zawartości makroelementów powinny być podane w g·kg⁻¹, a nie w %.
- Przy podawaniu wyników trzeba się zdecydować, czy podawać je w formie tabelarycznej, czy też na wykresach. Np. rysunek 5.1. jest dublowaniem wyników zawartych już w tabeli 5.2.
- W tabelach 5.20, 5.21 i 5.22 uważam podawanie poziomu istotności p za zbędne. W tym przypadku wystarczy wyjaśnienie jakie znajduje się pod tabelą przy jakim poziomie p korelacja jest istotna. Po uwzględnieniu takiej poprawki tabela staje się o połowę mniejsza, co zwiększa jej czytelność. W obecnej wersji w tabeli znajduje się aż 588 liczb.

- W pracy dokonałbym numeracji tabel i wykresów chronologicznie do ich występowania w tekście. Zaproponowana numeracja książkowa prowadzi bowiem często do błędów i tak np. na stronie 109 mamy rysunek opisany numerem 5.21 (średni procentowy udział frakcji niklu w osadach ściekowych z Ryk – lata 2004, 2008, 2009), a na stronie 138 również rysunek opisany tym samym numerem 5.21 (średnia zawartość metali ciężkich w wybranych rodzinach roślin), który dotyczący zupełnie innego zagadnienia.
- Czy był sens dokonywać analizę regresji pomiędzy wiekiem osadów ściekowych, a zawartością poszczególnych metali w roślinach? Doktorantka na stronie 151 sama pisze, że ilość dokonanych obserwacji w tym zakresie jest bardzo ograniczona, a mimo to podejmuje taką próbę. Stąd w pracy czasami zależności opisane funkcją prostoliniową nie są zgodne z ogólnym trendem danej zmienności. Np. na rysunku 5.22 (strona 150) dla roślin dwuliściennych w fazie 2 liścia powinna zostać opisana krzywą stopnia trzeciego tak jak układają się wartości zawartości cynku w roślinach w zależności od zawartości cynku w osadach.
Generalnie, analiza regresji powinna być wykonywana na większej liczbie wyników.
- Podsumowania z rozdziału „Dyskusja wyników” powinny zostać przeniesione do rozdziału „Wyniki badań”.
- Wnioski są na ogół poprawnie sformułowane. Wniosek jest konkretnym stwierdzeniem danego faktu. We wnioskach powinno się unikać takich stwierdzeń, jakie Doktorantka zaproponowała we wniosku nr 1 „Podwyższona zawartość niklu w osadach petrochemicznych wynika prawdopodobnie ze stosowania związków tego pierwiastka, jako katalizatorów syntez organicznych w procesach przeróbki ropy naftowej. Wyższa zawartość kadmu może natomiast wynikać z zanieczyszczenia samych paliw kopalnych tym pierwiastkiem” tym bardziej, że w pracy tego nie badano.
- W pracy znaleziono nieścisłości dotyczące cytowania literatury.
W spisie literatury znajduje się 8 pozycji, które nie zostały zacytowane w tekście (Bonanno 2013, Karczewska 2008, Keshavarzi i in. 2015, Kowalkowski i Buszewski 2002, Ma i Rao 1997, Nadal i in. 2011, Snyman 2001, Wang 1997).
W tekście pracy cytowano 7 pozycji, których nie ujęto w spisie literatury (Wilk i Gworek 2009, Czekala i Jakubus 1999, Kacperska 2002, Waclawek 2006, Iżewska 2009, Bień 2011, Mięka i Indeka 1997).
W pracy znaleziono również kilka błędów w cytowaniu literatury:
jest Qiao, H 1996, a powinno być Qiao i Ho 1996
jest Adam, Kley, Simon 2007, a powinno być Adam i in. 2007
jest Alloway, Ayres 1999, a powinno być Alloway i in. 1999
jest Perkowska 2005, a powinno być Perkowska i in. 2005
- Pozostałe drobne uwagi redakcyjne naniesiono na maszynopisie.

4. Wniosek końcowy

W podsumowaniu pragnę podkreślić, że praca zawiera bardzo duży materiał eksperymentalny. Uzyskane wyniki są bardzo wartościowe pod względem naukowym, a wykazane uchybienia są stosunkowo łatwe do usunięcia w toku procesu redakcyjnego przygotowującego pracę do publikacji. Należy zaznaczyć, że przygotowanie ocenianej rozprawy wymagało bardzo dużego nakładu pracy w trakcie procesu badawczego. Autorka wykazała dużą aktywność w realizowaniu badań, bardzo dobrze opanowała metodykę badań oraz technikę pracy badawczej a w szczególności wykazała się doskonałą znajomością analizy specjacyjnej.

Stwierdzam, że przedstawiona do oceny praca spełnia wymagania stawiane w ustawie z dnia 14 marca 2004 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami). W związku z powyższym wnioskuję, zatem do Rady Wydziału Rolnictwa i Biologii Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie o dopuszczenie mgr Marleny Szumskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Przeprowadzone badania są bardzo cenne, ponieważ obrazują bezpośredni wpływ osadów ściekowych na rośliny, bez buforujących właściwości gleby. Mało prac opisuje bezpośredni wpływ osadów ściekowych na wzrost i rozwój szaty roślinnej. W związku z powyższym prezentowane wyniki badań mogą stanowić cenną wiedzę praktyczną dla eksploatatorów oczyszczalni ścieków na temat gatunkowej preferencji i zdolności pobierania przez rośliny oraz akumulacji metali ciężkich pochodzących z osadów ściekowych. Dzięki temu możliwe jest wykorzystanie określonych gatunków roślin w technikach remediacyjnych lub komponowanie mieszanek roślin do rekultywacji powierzchni lagun. Ponadto, nowatorskim zagadnieniem poruszonym w pracy jest wpływ wieku osadów ściekowych na biodostępność metali ciężkich dla roślin. Badania takie są bardzo rzadko prezentowane w literaturze.

Z uwagi na oryginalność pracy stawiam wniosek o jej wyróżnienie stosowną nagrodą.



prof. dr hab. Wiesław Szulc