

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Barbary Klaudii Klik

pt. „**Wykorzystanie substancji o właściwościach myjących pozyskiwanych z komunalnych osadów ściekowych do remediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi**”

wykonanej pod kierunkiem Promotora dr hab. inż. Doroty Kulikowskiej, prof. UWM

i Promotora pomocniczego dr hab. inż. Mariusza Gusiatina, prof. UWM

na Wydziale Geoinżynierii Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego

1. Podstawa prawna recenzji

Podstawą wykonania recenzji było powierzenie, przez Radę Naukową dyscypliny inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka, obowiązku recenzenta w postępowaniu o nadanie stopnia doktora Pani mgr inż. Barbarze Klaudii Klik. Informacja została przekazana pismem Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynierii Środowiska, Górnictwa i Energetyki Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego prof. dr hab. inż. Marcina Dębowskiego pismem WNoŚ-Dz.53.1.2022 z dnia 2 czerwca 2022r.

2. Ogólna charakterystyka

Rozprawa doktorska mgr inż. Barbary Klaudii Klik pt. „**Wykorzystanie substancji o właściwościach myjących pozyskiwanych z komunalnych osadów ściekowych do remediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi**” jest zbiorem pięciu artykułów spójnych tematycznie. Rozprawa doktorska przekazana do recenzji obejmuje 35 strony opisu badań oraz 5 załączników, którymi są kserokopie artykułów, w których Doktorantka występuje we współautorstwie. Należy podkreślić, że we wszystkich pięciu pracach zaliczonych do rozprawy doktorskiej, Doktorantka występuje jako pierwsza Autorka. Publikacje włączone do rozprawy doktorskiej zawierające wyniki przeprowadzonych badań to następujące prace:

- **Klik Barbara**, Dorota Kulikowska, Zygmunt M. Gusiatin, Sylwia Pasieczna-Patkowska "Washing agents from sewage sludge: Efficiency of Cd removal from highly contaminated soils and effect on soil organic balance" Journal of Soils and Sediments, 20, 2020, 284-296,
- **Klik Barbara**, Dorota Kulikowska, Zygmunt M. Gusiatin „Flushing of soils highly contaminated with Cd using various washing agents derived from sewage sludge”, Energies, 15, 2021, 349.
- **Klik Barbara**, Zygmunt M. Gusiatin, Dorota Kulikowska "A holistic approach to remediation of soil contaminated with Cu, Pb and Zn with sewage sludge-derived washing agents and synthetic chelator" Journal of Cleaner Production, 311, 2021, 127664

- **Klik Barbara**, Zygmunt M. Gusiatin, Dorota Kulikowska "Kinetics of Cu, Pb and Zn removal during soil flushing with washing agents derived from sewage sludge" Scientific Reports, 11, 2021,10067
- **Klik Barbara**, Zygmunt M. Gusiatin, Dorota Kulikowska "Quality of heavy metal-contaminated soil before and after column flushing with washing agents derived from municipal sewage sludge" Scientific Reports, 11, 2021, 15773

Na podstawie opisu publikacji zaliczonych do pracy doktorskiej można stwierdzić, że wyniki przeprowadzonych badań opublikowano w ostatnich dwóch latach (2020-2021) w znaczących czasopismach o obiegu międzynarodowym. Są to czasopisma przypisane do dyscypliny inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka. Sumaryczna wartość współczynnika wpływu IF tych pięciu publikacji wynosi 24,367. Punktacja publikacji według MNiSW z uwzględnieniem udziału procentowego Doktorantki, który wynosił 60% (pierwszy artykuł) lub 51% (pozostałe prace) była na poziomie 345,60.

3. Ocena szczegółowa

Kopie artykułów naukowych wchodzących w skład pracy doktorskiej zostały poprzedzone autoreferatem. Autoreferat obejmuje 4 rozdziały. Na początku umieszczono streszczenie w języku polskim i angielskim oraz przedstawiono listę artykułów zaliczonych do rozprawy.

Kolejnym rozdziałem jest *Wprowadzenie do tematyki badań*. W tej części autoreferatu nakreślono problem zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi, prawne uwarunkowania oraz metody remediacji. Opisano dwie metody remediacji: immobilizację metali w glebie oraz wymywanie tych zanieczyszczeń z gleby. Uwzględniając tematykę rozprawy szczególnie szeroko opisano płukanie gleby z wykorzystaniem roztworów o zróżnicowanej charakterystyce. Wskazano na dotychczasowe badania płukania z wykorzystaniem wodnych roztworów kwasów, EDTA, roztworów chelatujących, biosurfaktantów roślinnych i mikrobiologicznych oraz substancji humusowych. Te ostatnie ze względu na grupy funkcyjne kwasów huminowych i fulwowych charakteryzują się zdolnością kompleksowania metali i tym samym zapewniają warunki do usuwania ich z gleb. Jednak oprócz usuwania metali z gleb ważnym czynnikiem decydującym o zastosowaniu przemywania jest zastosowanie takich roztworów, które nie zmniejszają, a mogą zwiększyć wartość nawozową gleb. Uzasadnia to podjęcie badań opisanych w publikacjach zaliczonych do rozprawy doktorskiej. Nowatorskie podejście do tematu remediacji gleb w procesie przemywania polega na pozyskiwaniu roztworów myjących zawierających substancje humusowe RSH lub rozpuszczalne związki organiczne RMO z osadów ściekowych. Ze względu na dostępność osadów ściekowych oraz właściwości związków zawartych w ekstraktach przyjęto, że tematem badań będzie sprawdzenie czy związki te mogą być sorbentem dla wybranych metali

ciężkich obecnych w glebie oraz czy, lub w jakim stopniu, mogą zwiększać właściwości nawozowe gleby.

W autoreferacie w punkcie 2. sformułowano cel i hipotezy badawcze. Celem badań było określenie efektywności remediacji gleb zanieczyszczonych Cd oraz mieszaniną Cu, Pb, Zn z wykorzystaniem środków myjących pozyskanych z komunalnych osadów ściekowych. Zakres badań obejmował następujące zagadnienia: charakterystykę fizyczno-chemiczną gleb zanieczyszczonych metalami, ekstrakcję roztworów myjących z osadów ściekowych, usuwanie metali ciężkich z gleb w warunkach statycznych oraz w warunkach dynamicznych i określenie efektywności usuwania kadmu, miedzi, ołowiu i cynku z tych gleb. Efektywność usuwania metali w warunkach statycznych określono w zależności od środka myjącego, odczynu, czasu trwania procesu przemywania i liczby płukań. W warunkach dynamicznych natomiast wyznaczono zależność efektywności usuwania w/w metali od rodzaju i natężenia przepływu środka myjącego. Ponadto dla obu przypadków (badania w warunkach statycznych i dynamicznych) określono wskaźniki mobilności i trwałości wiązania metali, właściwości fizyczno-chemiczne gleb a także sporządzono bilans materii organicznej i makroskładników w glebach. Uwzględniając wyniki badań, które znajdują się w publikacjach można stwierdzić, że prowadzono także inne badania tj. fitotoksyczności i aktywności mikrobiologicznej gleb, które nie zostały umieszczone w autoreferacie a stanowią ważny aspekt środowiskowy. Uwzględniając planowany zakres badań sformułowano następujące hipotezy badawcze:

- Środki myjące pozyskiwane z osadów ściekowych mogą być stosowane w remediacji gleb zanieczyszczonych metalami.
- Dystrybucja metali, bilans materii organicznej i makroskładników w oczyszczanych glebach zależy od rodzaju środka myjącego oraz metody płukania.

W części autoreferatu zatytułowanej *Etapy badań* opisano poszczególne eksperymenty, które podzielono na trzy etapy: przygotowawczy, technologiczny oraz analityczny.

Pierwszy etap polegał na przygotowaniu gleb modelowych zanieczyszczonych metalami oraz roztworów do przemywania. Badania prowadzono z wykorzystaniem gleb o zróżnicowanej charakterystyce pobranych z terenów rolniczych (głina piaszczysto-ilasta, ilt zwykły, glina piaszczysta), do których wprowadzono wybrane metale w stężeniach odpowiadających glebom silnie zanieczyszczonym. Gleby scharakteryzowano pod względem składu granulometrycznego, pojemności wodnej, odczynu pH, zawartości materii organicznej, stężenia substancji humusowych (kwasy huminowe, frakcja fulwowa), pojemności sorpcyjnej, stężenia makroskładników takich jak azot, fosfor, potas, magnez, wapń i sód oraz form wybranych metali ciężkich (kadm, miedź, ołów i cynk). Osady ściekowe wstępnie scharakteryzowano wykonując pomiar wartości pH, oznaczenia zawartości substancji organicznych, humusowych oraz ich frakcji, pojemności sorpcyjnej, stężenia makroskładników (wyżej wymienione), metali ciężkich (oprócz wyżej wymienionych także chromu, rtęci i niklu). W ramach pierwszego etapu przygotowano także trzy roztwory myjące z osadów ściekowych: zawierających rozpuszczoną

materię organiczną RMO, roztwór substancji humuso-podobnych RSHP oraz roztwór substancji humusowych RSH. Także te roztwory poddano badaniom właściwości fizyczno-chemicznych określając odczyn, zasolenie, napięcie powierzchniowo-czynne, lepkość, stężenie węgla organicznego TOC, stężenie makroskładników oraz metali ciężkich. Ponadto wykonano także identyfikację grup funkcyjnych poprzez analizę widm FT-IR/ATR w liofilizowanych roztworach przygotowanych do przemywania gleb.

Drugi etap polegał na badaniach remediacji gleb z wykorzystaniem przygotowanych roztworów myjących, przyjmując stałe stężenie związków organicznych na poziomie 5 g/L. Badania przemywania w warunkach statycznych prowadzono przy stałej proporcji masy gleby do objętości roztworu (1:40), różnym odczynie (pH w granicach 4-9), różnym czasie płukania (0,08 – 3 godz. lub 0,5 – 48 godz.). Badania w warunkach dynamicznych prowadzono metodą kolumnową przy dwóch różnych natężeniach przepływu roztworów myjących przez okres 24 godz.

W etapie trzecim prowadzono analizy określające właściwości gleby takie jak: zasobność w materię organiczną (w tym substancje humusowe) i makroskładniki. W dalszej części autoreferatu przedstawiono wyniki badań w kontekście hipotez badawczych podsumowując kolejne eksperymenty i wyniki badań. Autoreferat kończy spis literatury.

Po zapoznaniu się z przedstawionym przeglądem danych literaturowych, można stwierdzić, że główne aspekty zagadnienia ściśle związanego z przedmiotem badań własnych zostały rozpoznane i opisane. Przegląd literatury w autoreferacie oparty został na 58 źródłach, w tym 90% stanowią angielskojęzyczne materiały. Wśród cytowanych prac znajdują się 3 artykuły współautorskie, spoza listy artykułów będących podstawą rozprawy doktorskiej i opublikowane w czasopiśmie o obiegu międzynarodowym. Przegląd literatury, który jest zamieszczony w opisie uzupełnia części wstępne (wprowadzenia literaturowe) zamieszczone w poszczególnych artykułach. Uwzględniając całość zacytowanej literatury można stwierdzić, że przegląd opublikowanych prac związanych z tematyką badań został wykonany i przedstawiony ze szczególną starannością. Świadczy to o dobrych predyspozycjach Autorki do zgłębiania tematu.

Uwzględniając treść artykułów, które zaliczono do rozprawy doktorskiej można stwierdzić, że dwa pierwsze artykuły z listy, będącej podstawą rozprawy doktorskiej dotyczą usuwania kadmu.

Celem badań opisanych w pierwszym artykule było określenie efektywności i warunków usunięcia Cd z gleb (głina piaszczysto-ilasta, ił) podczas przemywania roztworami uzyskanymi z osadów ściekowych zawierającymi rozpuszczoną materię organiczną lub rozpuszczalne substancje humuso-podobne lub rozpuszczalne substancje humusowe. Analiza widm FT-IR/ATR potwierdziła występowanie grup karboksylowych i aminowych w związkach organicznych zawartych w roztworach myjących. W warunkach statycznych przy jednokrotnym wymywaniu, efektywność usunięcia tego metalu w przyjętych warunkach doświadczenia sięgała 67%. Drugie płukanie pozwoliło na zwiększenie sumarycznej efektywności usunięcia kadmu do 82-87% w

zależności od charakterystyki gleby i roztworu przemywającego. Ustalono najkorzystniejsze warunki procesowe: wartość pH (pH 4), czas płukania (30 lub 60 minut) oraz krotność (2) płukania. Analizowano także formy występowania kadmu w glebach przed i po remediacji. Największą efektywność usuwania frakcji mobilnej Cd odnotowano po zastosowaniu roztworu RMO. Jednak wzrost zawartości materii organicznej w glebach odnotowano po płukaniu roztworem zawierającym głównie substancje humusowe RSH.

W drugiej publikacji płukanie gleb prowadzono w warunkach dynamicznych przy natężeniu przepływu środków myjących $0,5 \text{ cm}^3/\text{min}$ oraz $1 \text{ cm}^3/\text{min}$. Wykazano, że niezależnie od rodzaju medium myjącego, efektywność usuwania Cd była większa dla wyższej wartości prędkości przepływu. W przyjętych warunkach doświadczenia, efektywność remediacji gleb w odniesieniu do kadmu sięgała 76% z gliny piaszczysto-ilastej i 68% dla ilu. W warunkach dynamicznych efektywność usuwania frakcji mobilnych kadmu z gleb przekraczała 90%. Podobnie jak w warunkach statycznych, także i w warunkach dynamicznych, najwyższy wzrost materii organicznej w glebach uzyskano po płukaniu RSH. Po przemyciu gleby metoda kolumnową odnotowano także wzrost makroskładników (azot, fosfor, potas) analizowanych jako formy przyswajalne.

W artykule trzecim opublikowano wyniki badań dotyczące usuwania miedzi, ołowiu i cynku z gleby piaszczystej w warunkach statycznych z wykorzystaniem roztworów myjących pozyskanych z osadów ściekowych oraz Na_2EDTA . Efektywność usuwania Cu, Pb oraz Zn sięgała odpowiednio 92%, 80% oraz 90%. Najkorzystniejsze warunki remediacji miedzi i cynku z gleby uzyskano podczas przemywania roztworem bogatym w substancje organiczne, w odróżnieniu od zanieczyszczenia gleb ołowiem. Efektywność usunięcia frakcji mobilnej miedzi i ołowiu zależała od charakterystyki roztworu i sięgała odpowiednio 98% (RMO) i 92% (RSHP). Podczas tych badań potwierdzono, że podczas remediacji gleb roztworami pozyskanymi z osadów następuje wzbogacenie gleb w substancje organiczne oraz przyswajalne formy azotu, fosforu i potasu.

Czwarty artykuł załączony do cyklu publikacji dotyczy wyznaczania kinetyki usuwania wybranych metali podczas przemywania w warunkach dynamicznych. Monitorowanie stężeń w ustalonych przedziałach czasowych (6-krotnie co 4 godziny) pozwoliły na wyznaczenie kinetyki usuwania metali. Uzyskane wyniki porównano z wynikami otrzymanymi podczas przemywania gleb roztworem Na_2EDTA oraz opisano usuwanie metali z uwzględnieniem wyznaczonych frakcji. Analizowano także zmiany stężenia poszczególnych frakcji metali w glebach nieprzemywanych oraz przemywanych trzema roztworami pozyskanymi z osadów oraz roztworem Na_2EDTA .

W piątym artykule analizowano usuwanie Cu, Pb i Zn metodą kolumnową. Na efektywność usunięcia miedzi i ołowiu występujących we frakcji mobilnej miał wpływ rodzaj środka myjącego. Największą efektywność usunięcia uzyskano przy użyciu RMO (81%) w odniesieniu do miedzi, a przy użyciu RSHP 95% i 87% w odniesieniu odpowiednio do cynku i ołowiu. W tym artykule opisano także wyniki badania aktywności mikrobiologicznej gleb (test

TTC) przed i po procesie przemywania oraz testu fitotoksyczności. Odnotowano, że badane rośliny wykazywały lepszą zdolność kiełkowania na glebie przepłukanej roztworami z osadów niż roztworem Na₂EDTA. Ponadto gleba przemyta charakteryzowała się lepszą aktywnością mikrobiologiczną.

Analizując treść autoreferatu oraz załączonych artykułów należy stwierdzić, że tezy zostały udowodnione, a cele osiągnięte i podsumowane. Poszczególne eksperymenty zaplanowano kompleksowo i przeanalizowano wiele próbek, przeprowadzając badania technologiczne i wykonując odpowiednie badania analityczne w bardzo szerokim zakresie. W zamieszczonych artykułach znajdują się wyniki poszczególnych etapów badań w formie tabel oraz przedstawione graficznie w formie przejrzystych i czytelnych rysunków. Wyniki badań autorskich porównano z wynikami innych badaczy w postaci dyskusji w każdym opublikowanym artykule. Artykuły te są bardzo obszerne i zostały opublikowane w wysokopunktowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym.

Obszar badań wpisuje się w najnowsze trendy inżynierii środowiska w zakresie technologii remediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi. Dodatkowym elementem bardzo ważnym z punktu widzenia wykorzystania odpadów jakimi są osady ściekowe jest pozyskiwanie z nich użytecznych składników i zastosowanie w postaci środków myjących do remediacji gleb. Zatem można stwierdzić, że tematyka badań wpisuje się w zagadnienia gospodarki o obiegu zamkniętym. Wyniki badań mają wartość nie tylko poznawczą ale także aplikacyjną. Do najważniejszych osiągnięć wynikających z przeprowadzonych badań należy zaliczyć:

- ustalenie parametrów technologicznych procesu przemywania gleb ukierunkowanego na usuwanie wybranych metali
- wyjaśnienie mechanizmu usuwania Cd, Cu, Pb, Zn z gleb z wykorzystaniem identyfikacji grup funkcyjnych związków zawartych w roztworach stosowanych do przemywania
- porównanie efektywności remediacji wybranych metali (Cd, Pb, Zn i Cu) z gleb w warunkach statycznych i dynamicznych z wykorzystaniem trzech roztworów myjących o zróżnicowanym składzie
- wykazanie, że zastosowanie roztworów pozyskanych z osadów ściekowych do przemywania gleb oprócz usuwania metali, może wzbogacać je w substancje organiczne i makroskładniki przyswajalne dla roślin.

4. Uwagi edycyjne

Podkreślając profesjonalne podejście Doktorantki do zagadnienia, zarówno w kwestii przeglądu literatury jak i organizacji badań, ich przeprowadzenia a także dokładnego opisu wyników oraz ich dyskusji, w tekście autoreferatu znalazły się drobne niedociągnięcia edycyjne czy nieprawidłowe sformułowania. Nie mają one jednak wpływu na ocenę strony merytorycznej rozprawy. Uwagi edycyjne to przykładowo:

- przykładowe uosobienia typu: „RMO jest efektywna” (str. 7), „RSH ... efektywnie usuwają metale” (str. 15), „rodzaj środka myjącego ... wpływał na zawartość N-NH₄” (str. 28)
- nieprawidłowe sformułowania: spośród 275 substancji ...Cd, Pb, Zn i Cu zajmują” (str.12), „stężenia metali należy usunąć” (str.13), „przy stężeniu środków myjących równym 5 gC/dm³” (str.19), „optymalny odczyn płukania wynosił pH 4,0” (str. 22),

5. Zagadnienia do wyjaśnienia w czasie obrony:

Komentarza wymagają następujące zagadnienia:

- przedstawić sposób pozyskiwania roztworów służących do przemywania gleb (ekstrahenty, proporcje, warunki ekstrakcji, rodzaj osadów ściekowych, inne)
- wyjaśnić na jakiej podstawie przyjęto proporcje masy gleby do objętości środka myjącego (m/V) i ustalenie stałego stężenia związków organicznych w roztworach do przemywania (5g C/dm³)
- czy prowadzono korektę pH roztworów myjących przed użyciem ich do przemywania gleb
- wyjaśnić dlaczego eksperymenty prowadzono oddzielnie dla kadmu i innych trzech metali łącznie
- skomentować efektywność usuwania badanych metali w formie zestawienia tabelarycznego zbiorczego
- jakie są możliwości dalszego postępowania dotyczącego oczyszczania/unieszkodliwiania roztworów poprocesowych.

6. Wniosek końcowy

Według aktualnie obowiązujących przepisów prawnych (Dz. U 2017, poz.1789 ze zm., Dz. U z 2018r. poz. 1669 ze zm. Dz. U z 2018r. poz.1668 ze zm.) rozprawa doktorska, przygotowywana pod opieką Promotora, powinna stanowić oryginalne rozwiązanie problemu oraz wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w danej dyscyplinie naukowej, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Na podstawie przekazanej do recenzji rozprawy doktorskiej, stwierdzam, że opracowanie złożone z pięciu prac opublikowanych w czasopiśmie o obiegu międzynarodowym spełnia w pełni podane warunki. Informacje zawarte w dokumentacji potwierdzają wiedzę teoretyczną Doktorantki, a rzeczowe sprecyzowanie celu i zakresu badań, ich zaplanowanie, opis a także wyczerpująca interpretacja wyników świadczą o umiejętności Autora do samodzielnego prowadzenia badań. Zatem wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynierii Środowiska, Górnictwa i Energetyki Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie o dopuszczenie mgr inż. **Barbary Klaudii Klik** do dalszego postępowania kwalifikacyjnego przewidzianego w procedurze do uzyskania stopnia doktora nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka. Ze względu na oryginalny, innowacyjny i szeroki zakres badań wnioskuję o wyróżnienie rozprawy.

Anna Madanczyk-Malec