



Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Alicji Hryniszyn

„Udział bakterii w powstawaniu osadów obecnych w skorodowanych rurach wodociągowych”

1. Podstawa formalna

Podstawę formalną opracowania recenzji stanowi Uchwała Rady Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej przekazana pismem RIE-BD/4/237/2015/2016 z dnia 21 marca br. przez Prodziekana Wydziału Pana prof. dr hab. inż. Krzysztofa Barbusińskiego

2. Przedmiot recenzji i celowość podjęcia tematu pracy

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska opracowana w Katedrze Biotechnologii Środowiskowej przez mgr inż. Alicję Hryniszyn. Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. inż. Beata Cwalina.

Praca liczy 146 stron maszynopisu, w tym 53 rysunki i 14 tabel. Do pracy załączona jest bibliografia, obejmująca 191 pozycji, z których ponad 80% zostało opublikowanych w XXI wieku, co dobrze świadczy o aktualności podjętego tematu. Należy zaznaczyć, że badaniami korozji żeliwa i stali w sieciach wodociągowych nauka zajmuje się od ponad 80 lat i chociaż dość dokładnie opisano ten problem, to jednak korozja stopów żelaza jest bardzo skomplikowanym zjawiskiem i wciąż nie do końca poznany. Dotyczy to zwłaszcza tworzących się na wewnętrznych ścianach przewodów żeliwnych i stalowych tzw. ”tuberkul”, czyli osadów powstających w wyniku procesów korozyjnych.

W ostatnich latach nastąpił wzrost zainteresowania korozją stopów żelaza ze względu na nowe zastosowania żelaza metalicznego – jako jednego z istotnych składników wykorzystywanych w przepuszczalnych barierach reaktywnych.

Decyzję o podjęciu prac, które najogólniej rzecz ujmując, zmierzają do określenia udziału bakterii w powstawaniu osadów obecnych w skorodowanych rurach uważam za słuszną .

Przeprowadzone badania ze względu na sposób ich realizacji, zastosowanie nowoczesnych metod badawczych, a także sposób opracowania uzyskanych wyników nadają pracy charakter naukowy.

3. Ogólna charakterystyka rozprawy

Rozprawa posiada charakter pracystudialno – doświadczalnej. Składa się z trzech części. W części pierwszej, obejmującej rozdział 1 i 2, Autorka przedstawiła studium literaturowe dotyczące:

- stanu wiedzy na temat biofilmów i obrostów biologicznych, sposobów adaptacji mikroorganizmów, pozwalających na ich przeżycie w niekorzystnych warunkach środowiska,
- procesów korozji rur stalowych i żeliwnych w układach dystrybucji wody pitnej głównie w wyniku aktywności mikroorganizmów,
- wykorzystania spektroskopii w podczerwieni i dyfrakcji rentgenowskiej w analizie osadów zawierających biofilmy.

Część druga to prezentacja celu i zakresu realizowanej pracy, programu i metod badań własnych. Przedstawiono w niej:

- sposób pobrania próbek z wnętrza skorodowanych rur: żeliwnej i stalowej, metody badań, które pozwoliły uzasadnić tezę i zrealizować cel pracy,
- badania i ich wyniki, pozwalające ocenić skład jakościowy i ilościowy faz krystalicznych występujących w próbkach osadów,
- analizę osadów z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni techniką DRIFTS.

W części trzeciej zawarto dyskusję wyników i ich uzasadnienie oraz wnioski.

Przyjęty układ pracy oraz proporcje pomiędzy jej poszczególnymi częściami uważam za poprawne.

4. Cel i teza pracy

Cel pracy określony został w jej tytule, wynika też jasno z postawionej tezy, którą Doktorantka określa jako założenie, które sformułowała następująco: „możliwe jest wykazanie udziału drobnoustrojów (bakterii) w powstawaniu osadów wewnątrz

skorodowanych rur na podstawie badań z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni oraz dyfrakcji rentgenowskiej”.

Uważam, że Doktorantka prawidłowo sformułowała tezę (założenie), którą potwierdziły podjęte badania i interpretacja uzyskanych wyników.

4. Ogólna ocena rozprawy

Przy opracowywaniu omówienia literatury związanej z tematyką pracy, które to omówienie oceniam jako dokonane starannie, Pani mgr inż. Alicja Hryniszyn posłużyła się licznymi źródłami, korzystając w głównej mierze z prac najnowszych, nie ignorując jednakże opracowań starszych, w tym głównie wydawnictw podręcznikowych.

Omawianie problemów rozpoczyna rozdział dotyczący procesu powstawania biofilmu, na powierzchniach abiotycznych i przystosowania jego struktur do przetrwania w zróżnicowanych warunkach środowiska. Dotyczy to także środowiska wody pitnej w której pojawiają się fragmenty biofilmów.

Kolejno, Autorka przedstawia problemy korozji. W przypadku sieci wodociągowych korozja dotyczy przede wszystkim rur i instalacji wykonanych z żeliwa i stali. Jest ona procesem niezwykle złożonym, na którego przebieg ma wpływ jakość transportowanej wody, warunki hydrauliczne oraz obecność mikroorganizmów.

Najczęściej korozję dzieli się na elektrochemiczną i biologiczną, jednak w układach złożonych, jakimi są sieci wodociągowe, zjawiska korozyjne są wypadkową obu typów korozji, przy czym z lektury pracy wyraźnie widać zainteresowanie Doktorantki przede wszystkim korozją biologiczną, co jest uzasadnione tematem dysertacji.

W wyniku korozji tworzą się osady korozyjne, których skład wzbudza wiele kontrowersji w literaturze przedmiotu. Osady korozyjne to struktury bardzo skomplikowane krystalograficznie, a ich mechanizm nie jest do końca poznany. Wewnętrzne struktury osadów korozyjnych stykają się z wodą osadową o składzie i zawartości tak substancji nieorganicznych, jak i organicznych. W wyniku procesów korozyjnych na wewnętrznych ścianach przewodów żeliwnych i stalowych powstają tzw. „tuberkule” – charakterystyczne formy osadów korozyjnych. Powstawanie takich form fizycznych wymaga emisji produktów gazowych. Takim produktem gazowym może być wodór powstający podczas roztwarzania żelaza w kwasach. Znane są jednak także inne procesy przebiegające w osadach, których produktami są gazy –

przykładem może być denitryfikacja lub powstawanie CO_2 – zmniejszające zasadowość i pH wody.

Osady korozyjne zbudowane są przede wszystkim z produktów utleniania żelaza. Produkty korozji w osadach układają się warstwowo od najbardziej utlenionych związków żelaza(III), budujących zewnętrzną skorupkę, przez tlenki mieszane i tzw. zieloną rdzę (greenrust – GR), do najgłębiej położonych związków żelaza(II). Ponieważ procesy korozyjne zachodzą w przewodach wodociągowych przez długi czas, to wewnątrz osadów są znakomite warunki do krystalizacji produktów korozji. Taka krystaliczna struktura osadów została w pracy określona nie tylko jakościowo, lecz także ilościowo z wykorzystaniem analizy XRD. W sposób przekonujący uzasadniono udział bakterii w mineralizacji osadów.

Analiza struktury wewnętrznej kilku próbek osadów pochodzących z tego samego systemu wodociągowego wykazała, że struktury te różniły się na tyle znacznie, iż można stwierdzić, że jakość wody ma ograniczony wpływ na korozję wewnętrzną.

Zasadniczą część pracy, jednocześnie zdaniem opiniodawcy najbardziej wartościową, zasługującą na wyróżnienie, stanowią badania związane z zastosowaniem spektroskopii odbicia rozproszonego w podczerwieni i wykorzystanie funkcji Kubelka - Munka do analizy zarówno zróżnicowania pasm absorpcyjnych uzyskanych dla różnych warunków suszenia próbek, jak i do określenia obecności biofilmu w osadach oraz wyznaczenia zależności między intensywnością określonych pasm absorpcyjnych w widmie IR kwasu dipikolinowego od jego stężenia. Zastosowanie funkcji Kubelki - Munka umożliwiło ilościowe odniesienie intensywności pasm absorpcji w widmie do stężenia próbki w matrycy. Mankamentem tej metody jest fakt, że funkcja ta jest proporcjonalna do stężenia tylko w przypadku, gdy odbicie normalne jest zaniedbywane, a współczynnik rozproszenia pozostaje stały. Wielkość tego współczynnika zależy od rozmiaru i gęstości upakowania cząstek. Zatem dla utrzymania powtarzalności wyników pomiarów współczynnik ten powinien być utrzymany na stałym poziomie, co można osiągnąć przez przygotowanie jednolitej próbki. Autorka doskonale opanowała tę technikę, zdając sobie sprawę zarówno z jej możliwości jak i ograniczeń.

Poprawnie przeprowadzony test istotności potwierdził korelację pasm absorpcyjnych ze stężeniem kwasu dipikolinowego przez odrzucenie hipotezy odwrotnej. Na podkreślenie zasługuje również obliczenie współczynników zmienności

wybranych ilorazów pasm absorpcyjnych w widmie DRIFTS, które uzasadniły tezę o udziale bakterii w powstawaniu osadów.

5 Uwagi dyskusyjne

Rozdzielenie strefy katodowej i anodowej podczas korozji elektrochemicznej oraz tworzenie stosunkowo twardej warstwy zewnętrznej z najbardziej utlenionych produktów korozji powoduje „zasysanie” anionów do wnętrza osadu.

W tej strefie tworzą się przede wszystkim jony Fe(II), których ładunek musi zostać zobojętniony przez aniony. Dlatego wewnątrz osadów gromadzi się roztwór o wysokim stężeniu soli i o odczynie znacznie niższym niż pH przepływającej wody wodociągowej. Jaka jest więc rola wody osadowej w tworzeniu się osadów z udziałem mikroorganizmów, zwłaszcza że w prowadzonych analizach wykryto dużą ilość prostych kwasów organicznych oraz inne substancje organiczne? Doktorantka nie uwzględnia faktu, że w sieci mogą występować trzy rodzaje wody – woda płynąca (o składzie niemal identycznym jak woda wodociągowa), woda stagnująca, która wskutek braku przepływu wody, charakteryzuje się nieco zmienionym składem na ze względu na dyfuzję składników z wody osadowej, oraz woda osadowa. O udziale fazy ciekłej w omawianych procesach powstawania osadów Doktorantka nie wspomina.

Pojawienie się produktów korozji w przewodach wodociągowych może w istotny sposób zmieniać jakość przesyłanej wody i to przeważnie w kierunku niepożądanym. Związane jest to z uwalnianiem związków żelaza (zwiększenie mętności i powstawanie „czerwonej wody”), migracją pierwiastków z korodujących materiałów, ich adsorpcją na osadach, uwalnianiem siarczków, denitryfikacją, a nawet powstawaniem amoniaku oraz degradacją ubocznych produktów dezynfekcji. Co zdaniem Autorki wpływa w głównej mierze na skład osadów i ich wpływ na jakość wody?

Wydaje się, iż w podsumowaniu lub nawet we wnioskach końcowych należało podkreślić wyraźnie inny skład osadów w rurach żeliwnych i stalowych oraz opierając się na wynikach zamieszczonych w tablicach 11 i 12, ewentualnie podjąć próbę wyjaśnienia tych różnic.

Powyższe uwagi/zapytania są raczej zaproszeniem do dyskusji i nie umniejszają mojej wysoce pozytywnej oceny pracy. Ukoronowaniem wysiłków

Doktorantki stało się wykazanie udziału bakterii w powstawaniu osadów w rurach transportujących wodę pitną.

Oceniając stronę edytorską pracy chcę podkreślić, że napisana jest w sposób klarowny, poprawnym językiem i na ogół ze starannie przeprowadzoną korektą. Drobne uchybienia są nieznaczne, np. „szczególną uwagę poświęcono korozji zachodzącej na korozji..” (s.10), „hydroliza macierzy zbudowanej z zewnątrzkomórkowych substancji polimerowych”, „produktem korozji powstałym w wyniku reakcji anodowej jest $\text{Fe}(\text{OH})_2$ co zostało (reakcja 1)”, „badania próbek za wykorzystaniem spektroskopii” (s. 115). Niektóre fragmenty tekstu powtarzają się np. na stronie 46 i 50 itp. Dotyczy to głównie opisów tych samych metod badań stosowanych w doborze warunków suszenia osadów oraz w analizie biofilmu i obecności kwasu DPA.

Pragnę zwrócić uwagę na stronę graficzną pracy, która powoduje, że przedstawione dyfraktogramy i widma IR są czytelne i dają możliwość sprawdzenia ich interpretacji.

6. Podsumowanie i wniosek końcowy

Reasumując, uważam, że rozprawa dotyczy zagadnienia interesującego zarówno z poznawczego jak i technicznego punktu widzenia. Trudny i ambitny cel, jaki postawiła przed sobą Autorka został moim zdaniem osiągnięty. Wykorzystanie dyfrakcji rentgenowskiej i spektroskopii w podczerwieni pozwoliło na wykazanie udziału bakterii w powstawaniu osadów obecnych w skorodowanych rurach służących do transportu wody pitnej.

Autorka zaprezentowała, umiejętność samodzielnego planowania i prowadzenia badań oraz interpretowania ich wyników. Wykazała także umiejętność formułowania i prezentacji problemu naukowo-badawczego.

Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam więc, że przedłożona rozprawa doktorska autorstwa mgr inż. Alicji Hryniszyn spełnia wymagania Ustawy z dnia 14.03. 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z późniejszymi zmianami i wnioskuję o jej dopuszczenie do publicznej obrony przed Radą Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej.



M. Fierala