

Dr hab. inż. Iwona Skoczko
Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska
Politechnika Białostocka
15-351 Białystok, ul. Wiejska 45E
Tel 797995985, e-mail: i.skoczko@pb.edu.pl

Białystok dn. 21.03.2017

RECENZJA

ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Mgr inż. Edyty Burdzik-Niemiec

*nt. Porównanie efektywności wybranych procesów fizykochemicznych
w aspekcie usuwania estrogenów i ksenoestrogenów
z oczyszczonych ścieków komunalnych.*

Promotor pracy dr hab. inż. Mariusz Dudziak prof. nzw. Pol.Śl.

1. Podstawa recenzji

Recenzję opracowano na podstawie pisma nr RIE – BD/4/169/2016/2017 Pani dr hab. inż. Joanny Kalki Prodziekana ds. Nauki i Organizacji Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej oraz na podstawie decyzji Rady Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej z dnia 20 stycznia 2017 r., powołującej mnie na recenzenta rozprawy doktorskiej mgr inż. Edyty Burdzik-Niemiec.

2. Przedmiot i zakres rozprawy

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska mgr inż. Edyty Burdzik-Niemiec nt. „**Porównanie efektywności wybranych procesów fizykochemicznych w aspekcie usuwania estrogenów i ksenoestrogenów z oczyszczonych ścieków komunalnych**”. Promotorem pracy jest dr hab. inż. Mariusz Dudziak prof. nzw. Pol. Śl.

Celem pracy było porównania efektywności wybranych procesów fizykochemicznych (tj. wybranych procesów zaawansowanego utleniania oraz procesów membranowych – ultrafiltracji i nanofiltracji) w aspekcie usuwania estrogenów

(17 β -estradiolu, 17 α -etynyloestradiolu) i ksenoestrogenów (bisfenolu A) z oczyszczonych ścieków komunalnych. Doktorantka przy realizacji swoich badań postawiła również cele szczegółowe, które obejmowały:

- 1. Określenie efektywności usuwania mikrozanieczyszczeń o estrogenicznej aktywności z biologicznie oczyszczonych ścieków komunalnych w jednostkowym procesie ozonowania, fotolizy oraz w łącznym procesie ozonowanie – fotoliza.**
- 2. Wyznaczenie efektywności usuwania badanych mikrozanieczyszczeń estrogenicznych z biologicznie oczyszczonych ścieków komunalnych w procesie fotokatalizy bez i z dodatkiem węgla aktywnego.**
- 3. Ocenę możliwości zastosowania procesu nanofiltracji oraz ultrafiltracji bez i z modyfikacją powierzchni do usuwania wybranych mikrozanieczyszczeń estrogenicznych z biologicznie oczyszczonych ścieków komunalnych.**
- 4. Wyznaczenie toksyczności roztworów poprocesowych oczyszczonych metodami zaawansowanego utleniania.**

Tematyka pracy nawiązuje do aktualnego zagadnienia usuwania z wód mikrozanieczyszczeń organicznych wykazujących aktywność estrogeniczną (EDCs). Związki te należą do grupy substancji, które są wprowadzane do wód na skutek antropopresji na środowisko i mogą wykazywać toksyczność systemową. Są zdolne do biokumulacji i łączenia się z receptorami estrogenowymi. Ich hormonalna aktywność jest wysoce niepożądana, ponieważ może prowadzić do szeregu zaburzeń hormonalnych i stanowić przyczynę wielu chorób.

Pracę stanowi tekst rozprawy przedstawiony na 127 stronach i zawarty w dwóch głównych częściach: teoretycznej i badawczej, składających się łącznie z 13 rozdziałów. Pierwsza część pracy stanowi przegląd literatury w zakresie analizowanego tematu i składa się z czterech rozdziałów: Wprowadzenie (rozdział 1) oraz Mikrozanieczyszczenia w środowisku wodnym (rozdział 3), Zaawansowane procesy utleniania w usuwaniu mikrozanieczyszczeń estrogenicznych (rozdział 4) i Ciśnieniowe techniki membranowe jako efektywna metoda separacji związków estrogenicznych ze strumieni wodnych (rozdział 5). Autorka jako rozdział 2 zamieściła Cel i zakres pracy, gdzie podała cel ogólny prowadzenia badań i cele szczegółowe. W tym rozdziale krótko scharakteryzowała realizowane przez siebie etapy badawcze, które miały na celu realizację założonych celów. Drugi człon rozprawy jest jej częścią zasadniczą i składa się z 8 rozdziałów: Przedmiot badań (rozdział 6),

Materiały (rozdział 7), Stosowane oznaczenia analityczne (rozdział 8), Aparatura Badawcza (rozdział 9), Metodyka Badań (rozdział 10), Wyniki i dyskusja badań (rozdział 11), Podsumowanie (rozdział 12) i Wnioski (rozdział 13), po czym załączono bibliografię (zawierającą 142 pozycje literaturowe), spisy tabel (13 tabel z podziałem na rozdziały) i rysunków (51 rysunków z podziałem na rozdziały), streszczenia w języku polskim i angielskim.

W rozdziale pierwszym zatytułowanym Wprowadzenie doktorantka w sposób wystarczający uzasadnia podjęcie tematu pracy oraz formułuje problem badawczy, nawiązuje do celów badawczych oraz zakresu badań.

Rozdział drugi poza określeniem celu głównego i celów szczegółowych zawiera scharakteryzowane pokrótce zrealizowane przez doktorantkę etapy badań: wyznaczenie stałych szybkości reakcji oraz czasów połowicznego rozkładu badanych związków, porównanie efektywności rozkładu wszystkich badanych związków w wodzie zdejonizowanej, porównanie efektywności usuwania wszystkich badanych związków z modelowych i rzeczywistych ścieków komunalnych, porównanie efektywności procesu fotokatalizy w obecności TiO_2 oraz węgla aktywnego, ocena separacji zanieczyszczeń w stałych warunkach procesów membranowych i w systemie filtracji jednokierunkowej i jako etap końcowy doczyszczano roztwory poprocesowe różnymi metodami głębokiego utleniania i sprawdzano ich poziom toksyczności z zastosowaniem różnych organizmów wskaźnikowych.

Rozdział trzeci składa się z trzech podrozdziałów. W podrozdziale 3.1 charakterystykę związków wykazujących aktywność estrogeniczną. Autorka powołuje się na liczne źródła literaturowe, w których wykazano, że do środowiska naturalnego przedostają się liczne substancje pochodzenia antropogenicznego i do najczęściej wymienianych mikrozanieczyszczeń organicznych występujących zalicza się pestycydy, chlorowane związki organiczne, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, środki powierzchniowo czynne, dioksyne, furany, farmaceutyki, produkty do pielęgnacji ciała oraz substancje wykazujące aktywność estrogeniczną. W podrozdziale 3.2. autorka opisuje źródła i poziomy stężenie mikrozanieczyszczeń estrogenicznych w środowisku wodnym. Wyjaśnia, iż badane zanieczyszczenia dostają się do wód naturalnych na skutek ich bezpośredniego skażenia, wraz z żywnością i paszą zwierząt oraz wraz ze spływami powierzchniowymi. Stężenie tych związków w światowych wodach waha się w granicach od około 4 do 12000 ng/dm^3 . Podrozdział 3.3. zawiera informacje dotyczące oddziaływania mikrozanieczyszczeń

estrogenicznych na organizmy żywe. Doktorantka podkreśla, iż ekspozycja na substancje wykazujące aktywność estrogeniczną może prowadzić do zaburzeń w wydzielaniu hormonów płciowych u człowieka, co prowadzi do problemów z płodnością i jest czynnikiem ryzyka zachorowania na endometriozę oraz nowotwory hormonozależne. Z drugiej zaś strony badane przez doktorantkę związki mogą mieć korzystny wpływ na organizm ludzki, co ma związek m.in. z ich właściwościami antyoksydacyjnymi, obniżaniem poziomu cholesterolu jak też mogą wpływać korzystnie na leczenie niektórych nowotworów. Oddziaływanie na organizmy wodne skutkuje anomaliami w układzie moczowo-płciowym i feminizacji samców. Rozdział czwarty nawiązuje do zaawansowanych procesów utleniania (AOPs) w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych, w tym mikrozanieczyszczeń estrogenicznych. Doktorantka wyjaśnia, iż w jej opinii najważniejszą rolę w tych procesach gra fotoliza, przy czym jej selektywność i efektywność zależy od doboru właściwego źródła promieniowania. Podrozdział 4.1. zawiera charakterystykę procesu fotolizy oraz czynniki wpływające na jego efektywność, a podrozdział 4.2. opis procesów zaawansowanego utleniania skojarzonych w różnych konfiguracjach. Autorka podaje różne warianty AOPs, tj. fotolizę i utlenianie nadtlenkiem wodoru, fotolizę i ozonowanie, fotolizę katalizowaną dwutlenkiem tytanu oraz fotolizę wspomaganą węglem aktywnym. Ostatnim rozdziałem teoretycznych rozważań literaturowych jest rozdział piąty, który przedstawia ciśnieniowe techniki membranowe jako efektywną metodą separacji związków estrogenicznych ze strumieni wodnych. W podrozdziale 5.1. autorka pokrótce charakteryzuje ciśnieniowe procesy membranowe, tj. mikrofiltrację, ultrafiltrację, nanofiltrację i odwróconą osmozę i wskazuje na podobieństwa i różnice pomiędzy poszczególnymi procesami, właściwości separacyjne i siły napędowe. Wykazuje zaś w podrozdziale 5.2., iż badane przez nią mikrozanieczyszczenia estrogeniczne mogą być usuwane z roztworów wodnych z zastosowaniem ciśnieniowych technik membranowych. Szczególną uwagę zwraca na ultrafiltrację i nanofiltrację na polimerowych membranach nanokompozytowych z wbudowanymi m.in. nanorurkami węglowymi..

Druga i kluczową część rozprawy stanowi część badawcza. Doktorantka przedstawia w rozdziale szóstym przedmiot badań. Wyjaśnia, iż do badań wytypowała trzy różne mikrozanieczyszczenia t., 17β -estradiol, 17α -etynyloestradiol i bisfenol A wszystkie należące do grupy związków zakłócających procesy hormonalne w organizmach żywych. W ramach prac doświadczalnych testowane roztwory wodne sporządzała na bazie wody zdejonizowanej, ścieków oczyszczonych modelowych oraz rzeczywistych ścieków oczyszczonych mechanicznie i biologicznie. Kolejny rozdział siódmy zawiera charakterystykę zastosowanych w pracy materiałów z podziałem na odczynniki chemiczne (podrozdział 7.1),

katalizatory i sorbenty (podrozdział 7.2) i membrany (podrozdział 7.3). Należy podkreślić, iż autorka swoje prace badawcze oparła nie tylko na produktach rynkowych, ale również na ich własnych modyfikacjach. Podała membrany polieterosulfonowe inwersji fazowej i żelowaniu w obecności roztworu polimeru i nanorurek węglowych, co nadało membranę nowy charakter i właściwości. W rozdziale ósmym omówiła stosowane oznaczenia analityczne, metodykę oznaczania stężenia mikrozanieczyszczeń estrogenicznych w badanych roztworach wodnych (podrozdział 8.1), wykonane analizy fizykochemiczne (podrozdział 8.2) i testy toksykologiczne (podrozdział 8.3). Autorka wyjaśnia, że w badanych roztworach badała pH, absorbancję UV, OWO i przewodność właściwą jak też, iż zastosowała trzy rodzaje biotestów (Microtox, Daphtokit oraz z wykorzystaniem Lemna minor). Podała metodykę obliczania efektu toksyczności oraz system klasyfikacji toksyczności próbek. W następnym rozdziale dziewiątym omówiła aparaturę badawczą, która uwzględniała stanowisko do prowadzenia procesów zaawansowanego utleniania (podrozdział 9.1) i instalację do ciśnieniowej filtracji membranowej (podrozdział 9.2). Rozdział 10 stanowi Metodyka badań. Zawarte w nim podrozdziały dzielą przeprowadzone przez doktorantkę prace doświadczalne na zrealizowane etapy badań, spośród których można wyodrębnić:

- I. Wyznaczenie stopnia eliminacji zanieczyszczeń
- II. Kinetykę procesów zaawansowanego utleniania (ozonowanie, fotoliza, fotoliza wspomagana węglem aktywnym, fotoliza wspomagana węglem w obecności katalizatora TiO_2 , fotoliza-ozonowanie), która polegała na wykorzystaniu modelu kinetyki Langmuira-Hinshelwood'a, wyznaczeniu nachylenia regresji liniowej i obliczenia czasów połowicznego rozpadu.
- III. Wyznaczenie stopnia eliminacji zanieczyszczeń poprzez kalkulację współczynnika retencji, strumienia permeatu, indeksu foulingu
- IV. Badania wydajności oraz retencji mikrozanieczyszczeń estrogenicznych w procesach membranowych

Rozdział metodyczny kończy podrozdział 10.3. zawierający sposób statystycznego wyjaśnienia uzyskanych wyników prac i pomiarów z wykorzystaniem podstawowych błędów i odchyłeń statystycznych, analizy wariancji i jej jednorodność, normalność rozkładu i wielkości odstających.

Uzyskane przez doktorantkę wyniki badań są omówione w rozdziale 11 w odniesieniu do każdego z poszczególnych etapów badawczych. Prace badawcze prowadzone były głównie na Bisfenolu A. Tylko w jego obecności przeprowadzono testy z wykorzystaniem

ozonu i wody zdejonizowanej. Autorka uzasadnia, iż wybrała Bisfenol z uwagi na jego najmniejszą podatność na procesy biologicznego utleniania. Dowiedziono wpływ czasu reakcji pH roztworu i dawki ozonu na efektywność procesu. W dalszej kolejności przeprowadzone prace na procesem fotolizy oraz fotolizy i ozonowania Bisfenolu A również w wodzie zdejonizowanej, a następnie w ściekach, gdzie zakres badań rozszerzono o pozostałe badane zanieczyszczenia estrogeniczne, tj. 17β -estradiol, 17α -etynyloestradiol. Autorka twierdzi, iż skuteczność rozkładu estrogenów była porównywalna dla ścieków i wody, choć tych wyników w pracy nie zamieściła. Funkcje regresji dopasowanych, współczynnik determinancji oraz zależność $\ln(C_0/C)$ w zrozumiałym sposób dowodzą wzrostu skuteczności eliminacji badanych substancji organicznych. Identyfikacja substancji wspomagających oraz hamujących proces fotolizy i ozonowania jest dopełnieniem testów prowadzonych w warunkach rzeczywistych. Doktorantka badała wpływ chlorku amonu, peptonu, bulionu i wodorowęglanu sodu. Stwierdziła, iż pepton ma działanie niekorzystne na proces, co potwierdziła testem ANNOVA. Badając zaś ścieki rzeczywiste nie stwierdziła synergicznego działania różnych procesów wpływających na rozkład estrogenów. W dalszym etapie eksperymentów doktorantka prowadziła degradację poszczególnych badanych zanieczyszczeń z wykorzystaniem fotokatalizy oraz węgla aktywnego oraz dwutlenku tytanu. Łączny proces umożliwił eliminację zanieczyszczeń o ok. 80%, przy czym efekt synergii jest związany z dawką węgla, którą należy dobierać unikając dawek najmniejszych (mało efektywnych) i największych (zakłócających przebieg procesów). Odrębny etap badań został poświęcony metodom membranowym, ultrafiltracji i nanofiltracji, gdzie doktorantka prowadziła prace początkowo nad usuwaniem estrogenów z wody zdejonizowanej a następnie ze ścieków oczyszczonych, z wykorzystaniem różnych membran, w tym również modyfikowanych według własnego projektu. Ostatnim etapem badań była ocena toksyczności roztworów z wykorzystaniem różnych organizmów wskaźnikowych. Wykazano brak toksyczności dla roztworów przygotowanych na bazie wody zdejonizowanej, ponadto zaobserwowano zaadaptowanie mikroorganizmów wraz z wydłużaniem czasu ekspozycji na działanie badanych estrogenów. Wykazano, iż organizmy reagują w sposób zróżnicowany na produkty utleniania ścieków oczyszczonych rzeczywistych, jednak pomimo podwyższonych odpowiedzi na efekt toksyczny na każdym etapie utleniania, ich toksyczność była niska. Rosła ona wraz z dawką środków utleniających i czasem naświetlania. Doktorantka sugeruje, iż teksty toksykologiczne wskazują na możliwości generowania ubocznych produktów procesów, które wykazują aktywność biologiczną i pogarszają jakość oczyszczanych roztworów. Otrzymane wyniki dowodzą, że proponowanych warunkach

przewodzenia procesów całkowity rozkład badanych estrogenów nie następuje, a uboczne produkty ich rozkładu negatywnie oddziałują na wybrane organizmy wskaźnikowe.

3. Ocena merytoryczna pracy

Z każdym rokiem ludzkość wykorzystuje coraz więcej zasobów wodnych, w związku z czym proporcjonalnie wzrasta ich zanieczyszczenie. Do pogłębiania się tego zjawiska przyczyniają się szczególnie takie czynniki, jak m.in.: ciągły wzrost zaludnienia Ziemi, rozwój przemysłu, zintensyfikowanie rolnictwa, jak również zwiększenie ilości i rodzajów zanieczyszczeń. Próby monitoringu jakości wód wykazały obecność całkiem nowych zanieczyszczeń, które coraz częściej oznaczane są w wodach i ściekach. Takimi substancjami są na przykład mikrozanieczyszczenia estrogeniczne. Do tej pory zanieczyszczenia, jakie wprowadzał człowiek do środowiska, były skutkami ubocznymi rozwoju społeczeństwa, przemysłu, rolnictwa i techniki. Były przejawem aktywności niezbędnej do przeżycia, pozyskiwania pożywienia, schronienia, a później skutkami ubocznymi coraz bardziej rozwijającej się cywilizacji. Aktualnie ciekawym i potencjalnie niebezpiecznym zjawiskiem okazało się zanieczyszczenie wód i ścieków substancjami stanowiącymi suplementy diety, dodatki do żywności czy pasz. Substancje takie jak estrogeny są nową grupą zanieczyszczeń wód powierzchniowych pochodzenia antropogenicznego. Naukowcy zajmują się ich badaniem od niedawna, a zarówno opinia publiczna, jak i ośrodki badawcze nie miały rozeznania o występowaniu i szkodliwości zjawiska dla ekosystemów wodnych. Doktorantka w ramach prowadzonych prac badawczych spróbowała odpowiedzieć na pytanie, jak można eliminować mikrozanieczyszczenia estrogeniczne z roztworów wodnych. Wiedza o stanie środowiska i zachodzących w nim zmianach oraz stopniu degradacji poszczególnych jego komponentów jest konieczna do podejmowania decyzji, dotyczących jego ochrony przed zanieczyszczeniami.

Innowacyjność przeprowadzonych przez doktorantkę prac polega na wykorzystaniu membran modyfikowanych nanorurkami węglowymi, co zdecydowanie poprawiało właściwości membran oraz ich porowatość, co przekładało się też na wydajność hydrauliczną przy jednoczesnym zachowaniu wysokiego współczynnika retencji. Obserwacje foulingu membrany modyfikowanej wykazały, iż nie tylko jest on odwracalny ale dodatkowo warstwa zanieczyszczeń na powierzchni membrany zmodyfikowanej uformowała tzw. membranę wtórną o porowatości mniejszej niż pory membrany pierwotnej, co przyczyniło się do polepszenia jej właściwości separacyjnych.

Oceniając rozprawę doktorską w zakresie kryteriów merytorycznych i metodycznych stwierdzam, że recenzowana praca dotyczy interesującego i aktualnego zagadnienia. Wybór tematu pracy należy uznać za właściwy głównie ze względów poznawczych. Koncepcja realizacji badań i rozwiązania problemu usuwania z roztworów wodnych mikrozanieczyszczeń estrogenicznych zawarta w pracy jest oryginalna i stanowi osiągnięcie własne doktoranta. Dyskusja wyników oraz wnioski zostały oparte o obszerny materiał doświadczalny świadczący o dobrej znajomości zagadnień związanych zarówno z procesami technologicznymi oczyszczania ścieków, jak również technik analitycznych, a także umiejętności interpretacji uzyskanych wyników. Należy bardzo wyraźnie podkreślić szeroki zakres prac doświadczalnych prowadzonych przez doktorantkę, znaczną ilość procesów testowanych do usuwania estrogenów oraz ogromną liczbę analizowanych prób badawczych. Praca ma dobrą konstrukcję, brak jest niepotrzebnych powtórzeń. Przegląd literatury stanowi wymagane 30% treści.

Jednocześnie do w pełni uzasadnionych atutów pracy należy wymienić kilka uwag krytycznych:

1. Autorka rozprawy nie przedstawiła żadnej tezy, której udowodnieniu poświęcona powinna być cała realizowana praca badawcza.
2. Materiał literaturowy zebrany w rozdziale 3 został podzielony niezgodnie z założeniem i zaproponowanym podziałem na rozdziały i podrozdziały. Treść jest przemieszana pomiędzy podrozdziałami 3.1, 3.2 i 3.3.
3. Część teoretyczna nie została zakończona podsumowaniem, które mogłoby wskazywać wady i zalety dotychczasowych stosowanych rozwiązań oraz przedstawiać uzasadnienie podjęcia badań i konieczności opracowania metod usuwania badanych zanieczyszczeń estrogenicznych z roztworów wodnych. Powinien być ponownie podkreślony cel prowadzenia prac badawczych i nawiązanie do konieczności prowadzenia podjętych badań.
4. Metoda Barletta i analiza wariancji ANNOVA są znanymi metodami do identyfikacji najważniejszych czynników we wczesnej fazie eksperymentów, przy niepełnej dostępności pozostałych parametrów badanego układu/systemu. Autorka powinna przytoczyć wyjaśnienie zasadności zastosowania tej metody oraz jej porównanie ze stosowanymi innymi metodami statystycznej weryfikacji danych.
5. Pozostałe po prowadzonych procesach AOP produkty rozkładu zanieczyszczeń estrogenicznych oraz ich pozostałości mogą w decydujący sposób wpływać na jakość

i toksyczność badanych roztworów. Ten problem powinien być wyraźniej podkreślony w rozprawie.

6. Zamieszczone w pracy rysunki np. 3.3, 3.4, 11.17 są skopiowane z dostępnej literatury źródłowej a przez to mało wyraźne. Własnoręczne wykonanie takich rysunków pozwala na lepszy odbiór i zrozumienie tekstu.

Niemniej uwagi przedstawione powyżej nie umniejszają wartości poznawczej rozprawy.

4. Wniosek końcowy

Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Edyty Burdzik-Niemiec nt. „**Porównanie efektywności wybranych procesów fizykochemicznych w aspekcie usuwania estrogenów i ksenoestrogenów z oczyszczonych ścieków komunalnych**”. prezentuje interesujące i cenne wyniki badań i mimo podanych uwag krytycznych, zarówno wybrana tematyka, zastosowana metodyka, przeprowadzenie badań doświadczalnych, ich opis i analiza oraz wnioski są poprawne i na wysokim poziomie merytorycznym. Uzyskane wyniki poszerzają wiedzę na temat metod i warunków usuwania zanieczyszczeń estrogenicznych z roztworów wodnych..

Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani Edyty Burdzik-Niemiec nt. „**Porównanie efektywności wybranych procesów fizykochemicznych w aspekcie usuwania estrogenów i ksenoestrogenów z oczyszczonych ścieków komunalnych**” spełnia wymagania formalne w odniesieniu do prac doktorskich, odpowiada wymogom Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 (Dz.Ustaw nr 65 poz, 595 wraz z późniejszymi zmianami).

Zwracam się zatem do Rady Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej o przyjęcie rozprawy doktorskiej oraz dopuszczenie Pani mgr inż. Edyty Burdzik-Niemiec do dalszych etapów postępowania przewidzianego w przewodzie doktorskim.

Kone Sloczewo