



Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Edyty Kudlek

pt. „**Układ sekwencyjny fotokataliza-ciśnieniowa filtracja membranowa w pogłębionym oczyszczaniu odpływów z oczyszczalni komunalnych zawierających związki aktywne farmaceutycznie**”

wykonanej pod kierunkiem

Promotora: prof. dr hab. inż. Jolanty Bohdziewicz

Promotora pomocniczego dr hab. inż. Mariusza Dudziaka

na Wydziale Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach

Podstawą wykonania recenzji była uchwała Rady Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki z dnia 08 lipca 2016r. przekazana pismem RIE-BD/4/371/2015/2016 z dnia 28 lipca 2016r.

Rozprawa doktorska mgr inż. Edyty Kudlek pod tytułem. „Układ sekwencyjny fotokataliza-ciśnieniowa filtracja membranowa w pogłębionym oczyszczaniu odpływów z oczyszczalni komunalnych zawierających związki aktywne farmaceutycznie” jest 173-stronicowym opracowaniem, w którym wyróżniono 12 głównych rozdziałów podzielonych na podrozdziały. Po spisie treści znajduje się wprowadzenie oraz cel i zakres pracy doktorskiej. W przeglądzie literatury zamieszczono dwa rozdziały teoretyczne. Do części badawczej należy pięć rozdziałów, które przeznaczono na obszerny i wyczerpujący opis metodyki badań technologicznych. Część zasadniczą pracy stanowi rozdział dziesiąty, w którym opisano wyniki przeprowadzonych badań wraz z analizą wyników. W rozdziale tym wyszczególniono pięć podrozdziałów w których opisano kolejne etapy badań wraz z odpowiednią dyskusją. Na zakończenie zamieszczono punkt w którym podsumowano wyniki badań, natomiast w ostatnim punkcie dwunastym sformułowano wnioski wynikające z przeprowadzonych eksperymentów. Całość zamyka spis literatury, tabel i rysunków. W spisie literatury znajduje się 291 pozycji; w tym 89% - z angielskojęzycznym tytułem (260). Większość cytowanych pozycji zostało wydrukowane w ostatnich latach. Zacytowano także jedną autorską i dwie współautorskie publikacje Doktorantki w tematyce zbieżnej z tematem recenzowanej rozprawy. Zatem można stwierdzić, że układ pracy jest prawidłowy i zgodny z przyjętymi zasadami redagowania rozpraw doktorskich.

We wstępie nakreślono problem obecności pozostałości farmaceutyków w środowisku i w ściekach komunalnych. Uwzględniając z jednej strony niedostateczne ich usunięcie w procesach oczyszczania ścieków miejskich, a z drugiej - ochronę odbiorników,

wskazano na potrzebę wprowadzania dodatkowych procesów w celu usunięcia tych mikrozanieczyszczeń. Potrzebę tych działań uzasadnia także ciągłe aktualizowanie listy substancji priorytetowych dla środowiska wodnego. Obecnie na liście substancji niebezpiecznych spośród farmaceutyków jest jedynie diklofenak, lecz z tej grupy związków można wymienić także inne o udokumentowanej toksyczności. Konieczne jest zatem opracowanie i wprowadzanie do praktyki dodatkowych procesów doczyszczania ścieków. W ostatnich latach coraz częściej stosuje się metody pogłębionego utleniania oraz metody membranowe oraz ich połączenie. Na podstawie przedstawionej problematyki nakreślono cel i zakres rozprawy doktorskiej.

Celem pracy było opracowanie metody zapewniającej usunięcie wybranych farmaceutyków ze ścieków. Spośród farmaceutyków wybrano trzy związki: diklofenak, ibuprofen i karbamazepina. Spośród procesów oczyszczania wybrano fotokatalizę heterogenną oraz nanofiltrację. W ramach zakresu pracy wyszczególniono siedem głównych etapów. W pierwszej kolejności opracowano procedurę analityczną do oznaczania farmaceutyków w wodzie i ściekach. Następnie monitorowano stężenia farmaceutyków w ściekach oczyszczonych w oczyszczalni ścieków. Kolejne etapy badań poświęcono badaniom technologicznym: biodegradacji, fotokatalitycznego utleniania, nanofiltracji a także procesom zintegrowanym. Badania te uzupełniono analizą zjawiska foulingu oraz oceną ekotoksykologiczną ścieków. Ważnym uzupełnieniem badań na roztworach modelowych jest weryfikacja wyników na ściekach rzeczywistych, a dodatkowym aspektem – badania toksyczności tych roztworów i ścieków poddawanych doczyszczeniu.

Po części wstępnej wprowadzającej czytelnika w tematykę pracy badawczej zamieszczono obszernie informacje teoretyczne oparte na literaturze. Zawarto je w dwóch rozdziałach. W pierwszym opisano farmaceutyki skupiając się źródłach emisji tych związków do środowiska wodnego, stężenia oznaczane w wodach powierzchniowych a także ich oddziaływanie na człowieka i ekosystemy wodne. Doktorantka przedstawiła klasyfikację farmaceutyków oraz schematycznie przedstawiła ogniska zanieczyszczenia środowiska wodnego tymi związkami, jak również ścieżki ich migracji od konsumentów do środowiska wodnego. Doktorantka zwróciła uwagę na korelację pomiędzy wielkością sprzedaży środków farmaceutycznych a stężeniem w wodach. Wynika to z poszerzeniem asortymentu farmaceutyków dostępnych w wolnej sprzedaży oraz ograniczoną przyswajalnością i małą skutecznością usuwania tych związków ze ścieków w konwencjonalnych oczyszczalniach. Dlatego stężenie poszczególnych związków może sięgać kilku mikrogramów w litrze ścieków. Należy ponadto zwrócić uwagę na to, że w wodach czy ściekach oznacza się zwykle kilka związków, natomiast występują one w mieszaninach o niezidentyfikowanym składzie. Zatem ładunek wszystkich związków pochodzenia farmaceutycznego jaki jest emitowany wraz ze ściekami do odbiorników jest wielokrotnie większy i właściwie trudny do

oszacowania na obecnym etapie badań. Uwzględniając ponadto zróżnicowany charakter oraz różne oddziaływanie na ekosystemy wodne organizmy należy stwierdzić, że problem zanieczyszczenia wód tymi związkami jest duży, aktualny i trudny do rozwiązania. Wynika to z faktu, że (oprócz różnorodności) są trudnobiodegradowalne i trwałe w środowisku oraz wykazują działanie toksyczne. Potwierdzają to testy ekotoksyczności, genotoksyczności, cytotoksyczności oraz fitotoksyczności. Wyniki tych badań zostały wnikliwie opisane przez Doktorantkę ze szczególnym uwzględnieniem trzech wybranych farmaceutyków. W kolejnym obszernym rozdziale literaturowym opisano metody usuwania mikrozanieczyszczeń ze środowiska wodnego. W tym rozdziale Doktorantka opisała efektywność usuwania farmaceutyków w konwencjonalnych metodach oczyszczania ścieków jak również w procesie zaliczanym do pogłębionego utleniania tj. fotokatalizy oraz w procesach membranowych. Zamieszczono także informacje na temat zastosowania systemów zintegrowanych: utleniania z separacją membranową w usuwaniu przedmiotowych zanieczyszczeń. W konwencjonalnych oczyszczalniach efektywność usunięcia farmaceutyków nie jest wystarczająca a związki te zachowują często aktywność biologiczną. Dlatego wnoszone są do odbiorników wodnych (wraz ze ściekami) lub/ i do gleby w przypadku zastosowania osadów w rolnictwie. Ze względu na stosunkowo małą skuteczność procesu sorpcji oraz a zachowaniem aktywności w czasie tego procesu zasadnym jest zastosowanie procesów zapewniających rozkład tych ksenobiotyków. W punkcie 4.2 scharakteryzowano procesy chemiczne, fotochemiczne oraz procesy wspomagane promieniowaniem gamma czy ultradźwiękami, których skuteczność w degradacji persystentnych związków organicznych została potwierdzona w literaturze. Z danych tych wynika, że skuteczność tych procesów w degradacji farmaceutyków jest wysoka. Szczególną uwagę spośród procesów AOP opisano proces fotokatalizy wraz z opisem czynników mających wpływ na efektywność tego procesu. W kolejnym podrozdziale przeglądowym scharakteryzowano procesy membranowe, które znalazły zastosowanie do usuwania związków farmaceutycznych, będących przedmiotem badań opisanych w recenzowanej pracy. Na zakończenie przedstawiono układy hybrydowe, w których procesy wolnorodnikowe są zintegrowane z membranowymi.

Po zapoznaniu się z przedstawionym przeglądem danych literaturowych można stwierdzić, że wszystkie aspekty zagadnienia ściśle związanego z przedmiotem badań własnych zostały wnikliwie rozpoznane i opisane przez Doktorantkę. Przegląd literatury oparty na aktualnych, głównie zagranicznych artykułach jest wykonany i przedstawiony ze szczególną starannością. Świadczy to o dobrych predyspozycjach Autorki do zgłębiania tematu. Dokonano bowiem szczegółowej analizy dotychczasowych doniesień na podstawie szerokiego przeglądu publikacji innych naukowców, uzupełnionego zacytowaniem własnych wyników z przeprowadzonych wcześniej doświadczeń.

W drugiej części rozprawy dotyczącej badań, pięć rozdziałów przeznaczono opisowi materiałów i metod badawczych zastosowanych w doświadczeniach będących podstawą rozprawy doktorskiej. W ramach tych informacji scharakteryzowano przedmiot badań, materiały i roztwory wzorcowe farmaceutyków, aparaturę oraz metodykę badań technologicznych oraz metodyki analityczne. Materiałem badawczym były roztwory farmaceutyków sporządzone na wodzie dejonizowanej oraz syntetyczne i rzeczywiste ścieki oczyszczone. Kolejny punkt przeznaczono na charakterystykę wybranych farmaceutyków, którymi były sole sodowe diklofenaku i ibuprofenu oraz karbamazepina. Są to wybrane związki należące do farmaceutyków niesteroidowych leków przeciwbólowych, przeciwzapalnych oraz psychotropowych. Ponadto opisano stosowane w badaniach katalizatory takie jak ditlenek tytanu oraz tlenek cynku, obydwa w trzech postaciach także w postaci nanocząstek. Scharakteryzowano także pozostałe odczynniki chemiczne oraz trzy rodzaje membran nanofiltracyjnych. Kolejny punkt nr 7 zawiera informacje na temat metodyki analitycznej stosowanej podczas eksperymentów. Bardzo szczegółowo opisano sposób przygotowania próbek do analizy jakościowo-ilościowej farmaceutyków dwoma metodami tj: wysokosprawną chromatografią ciecząową z detektorem UV (HPLC- UV) oraz chromatografią gazową ze spektrometrem mas (GC-MS). Zamieszczono przykładowe chromatogramy, widma masowe oraz przedstawiono podstawowe parametry dotyczące walidacji metod chromatograficznych. Wyznaczone wartości odzysku farmaceutyków są w zakresie podawanym przez innych autorów w literaturze. Ważnym elementem pracy doktorskiej są testy toksykologiczne, które zastosowano w celu oceny zmiany jakości ścieków po procesach oczyszczania i ich wpływu na organizmy wskaźnikowe w przypadku odprowadzania ich do odbiorników. Testy te prowadzono z uwzględnieniem bakterii, skorupiaków i roślin naczyniowych co potwierdza kompleksowe podejście do tematu doczyszczania ścieków. W punkcie ósmym opisano stanowiska badawcze, a w dziewiątym – metodykę badań technologicznych. Opisano stanowiska do badań biodegradacji, fotolizy, fotokatalizy oraz nanofiltracji. Jako badania wstępne wykonano roczny monitoring jakości ścieków odpływających z oczyszczalni mechaniczno-biologicznej. Badania biodegradacji poszczególnych farmaceutyków prowadzono w różnych warunkach środowiska dla różnego składu roztworów co przejrzyście przedstawiono w tabeli 8. Badania zasadnicze polegające na zastosowaniu fotolizy i fotokatalizy były bardzo rozbudowane z uwzględnieniem kinetyki procesów i wyznaczeniem czasu połowicznego rozpadu badanych związków. Doktorantka prowadziła je w różnych warunkach i parametrach technologicznych, którymi były:

- trzy rodzaje roztworów farmaceutyków: dwóch modelowych i ściekach rzeczywistych
- trzy związki analizowane: diklofenak, ibuprofen, karbamazepina
- siedem przedziałów czasu naświetlania: 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60 minut
- dwie wartości mocy lampy używanej do naświetlania: 15, 150 W

- dwa katalizatory, każdy w trzech postaciach : TiO_2 , ZnO
- pięć dawek katalizatorów: 25, 50, 100, 150, 200 mg/L
- cztery wartości odczynu pH: 5, 6, 7, 8
- obecność tlenu lub brak
- cztery wartości stężenia początkowego farmaceutyków: 0,5 , 1, 2, 5 mg/L
- obecność soli nieorganicznych: anionów (cztery sole sodowe: chlorek, węglan, wodorowęglan, siarczan VI), kationów (chlorki: glinu, żelaza III, wapnia, magnezu i amonu).

W przypadku separacji membranowej wyznaczono wydajność procesu, wielkość objętościowego strumienia permeatu oraz wyznaczono współczynniki retencji badanych farmaceutyków dla trzech rodzajów membran. Dodatkowo wykonano analizę morfologii powierzchni membran oraz wyznaczono potencjał zeta. Ostatnim etapem badań były badania efektywności usuwania farmaceutyków ze ścieków rzeczywistych w zintegrowanym układzie fotokataliza-nanofiltracja. Badania te prowadzono przy najkorzystniejszych parametrach procesowych ustalonych we wcześniejszych etapach badań. Dla tego eksperymentu dodatkowym elementem badań była ocena toksykologiczna oczyszczonego strumienia ścieków.

Wyniki jakie otrzymano realizując cel i zakres badań przedstawiono na 71 stronach maszynopisu w rozdziale dziesiątym podzielonym na pięć podrozdziałów, odpowiadających poszczególnym etapom. W każdym z podrozdziałów znajduje się dyskusja wyników. Etapem wstępnym był monitoring stężeń w ściekach oczyszczonych w konwencjonalnej oczyszczalni, który pozwolił na określenie zakresu stężeń wybranych farmaceutyków spotykanych w rzeczywistych warunkach. W drugim etapie badano efektywność biodegradacji farmaceutyków w roztworze wodnym w różnych warunkach środowiska. Ten etap podzielono na serie. W pierwszej badano wpływ promieniowania słonecznego i natlenienia na efektywność usuwania badanych ksenobiotyków. W kolejnej serii badano wpływ składu roztworu na efektywność usuwania farmaceutyków. Wykorzystano przy tym roztwory wodne farmaceutyków z dodatkiem pożywki lub/i wody powierzchniowej. W trzeciej serii wykorzystano roztwory farmaceutyków sporządzone na bazie wody powierzchniowej i badano wpływ natleniania na rozkład ksenobiotyków w obecności promieniowania UV.

Zasadniczą częścią opisu wyników jest punkt 10, zawierający rezultaty usuwania farmaceutyków podczas fotolizy i fotokatalizy. Ten etap wykonano z wykorzystaniem roztworów modelowych sporządzonych na bazie wody zdejonizowanej oraz ścieków oczyszczonych. Ta część pracy podzielona została na serie odpowiadające badaniom wpływu poszczególnych parametrów środowiska na efektywność usuwania wybranych farmaceutyków. Dwie pierwsze serie obejmowały wpływ mocy naświetlania oraz stężenia początkowego na efektywność rozkładu farmaceutyków podczas fotolizy. Zastosowanie lampy o mocy 15W można było pominąć, gdyż, jak słusznie Doktorantka napisała, dawka

promieniowania emitowana w tym przypadku jest niewystarczająca do przemian fotochemicznych. Dlatego dalsze badania prowadzono z wykorzystaniem lampy o większej mocy i tym samym pozwalającej na zastosowanie większej dawki promieniowania. Wpływ stężenia początkowego farmaceutyków prowadzono dla czterech dawek przekraczających stężenia oznaczone w badaniach monitoringowych. Jest to uzasadnione, gdyż analizowano trzy związki podczas gdy w ściekach zwykle występuje szersza gama tego typu zanieczyszczeń i dzięki temu można było ocenić skuteczność fotolizy do degradacji farmaceutyków występujących w większych stężeniach. Ze względu na niezadawalającą efektywność fotolizy, do środowiska reakcji wprowadzono katalizator. Przeprowadzono kolejną serię badań, w której analizowano wpływ rodzaju katalizatora, jego dawki oraz czasu reakcji na efektywność usuwania farmaceutyków. Przeanalizowano dwa rodzaje katalizatorów (TiO_2 , ZnO) występujących w trzech postaciach każdy dla pięciu różnych dawek w ustalonym czasie reakcji. Na podstawie otrzymanych wyników ustalono optymalną dawkę i rodzaj katalizatora do dalszych badań, polegających na ustaleniu niezbędnego czasu trwania reakcji. Ponadto wykonano test toksyczności naświetlanego roztworu katalizatorów w wodzie zdejonizowanej oraz zdolność adsorpcji farmaceutyków na cząstkach katalizatora. Wykazano większą skuteczność usuwania farmaceutyków w obecności ditlenku tytanu zarówno w porównaniu z tlenem cynku jak i w porównaniu z fotolizą. Skuteczność ta zależała od czasu naświetlania oraz od stężenia początkowego badanych związków. Potwierdzają to wyliczone wartości czasu połowicznego rozpadu. Bardzo cennym uzupełnieniem tej części badań jest wnikliwa interpretacja chromatogramów oraz widm masowych po pozwoliło na zidentyfikowanie produktów pośrednich rozkładu farmaceutyków oraz wyznaczenie prawdopodobnych szlaków rozkładu tych związków. Jest to ważny element poznawczy dysertacji.

W dalszej części pracy zamieszczono wyniki badań wpływu odczynu środowiska na efektywność rozkładu wybranych farmaceutyków. Prowadzono je z wykorzystaniem roztworów farmaceutyków w wodzie zdejonizowanej po uprzedniej korekcie pH do wyznaczonych wartości. Następnie podobnie jak w przypadku fotolizy, także w przypadku fotokatalizy oceniono wpływ tlenu na efektywność przebiegu degradacji farmaceutyków. W kolejnej serii badań Doktorantka przeanalizowała wpływ objętości reaktora na efektywność usuwania farmaceutyków. Jest to ważny element weryfikujący przebieg i wyniki badań uzyskane w skali laboratoryjnej na warunki półtechniczne. Ma to znaczenie w projektowaniu zastosowania rozwiązania technologicznego w praktyce. Weryfikację otrzymanych wyników przeprowadzono odtwarzając warunki rzeczywiste z uwzględnieniem obecności nieorganicznych anionów i kationów w roztworach farmaceutyków w wodzie zdejonizowanej oraz związków organicznych w modelowym odpływie. Nośnikami anionów było pięć różnych soli sodowych, natomiast kationów – sole chlorkowe glinu, żelaza III, wapnia, magnezu i

amonu. Związki organiczne to bulion i pepton obecny w modelowych ściekach oczyszczonych. W celu sprawdzenia wpływu produktów rozkładu farmaceutyków podczas fotokatalizy przeprowadzono badania toksyczności z wykorzystaniem organizmów wskaźnikowych. Badania te dotyczyły zarówno roztworów farmaceutyków na bazie wody dejonizowanej jak i modelowych ścieków oczyszczonych poddanych fotolizie w obecności katalizatora w ustalonych warunkach procesowych.

Kolejny etap badań technologicznych polegał na zastosowaniu nanofiltracji do usuwania wybranych farmaceutyków. Było to uzasadnione gdyż w procesie katalizy powstają produkty pośrednie procesu, które również mogą być toksyczne. Badania te wykonano z wykorzystaniem roztworów wodnych oraz modelowych i rzeczywistych ścieków oczyszczonych. Wyznaczono współczynniki retencji badanych związków w czasie nanofiltracji oraz wartości potencjału dzeta dla membran nowych i po procesie filtracji badanych roztworów. Badania nanofiltracji wykonywano równolegle dla trzech rodzajów membran. Następnie przeanalizowano zależność wydajności procesu nanofiltracji od foulingu membran. Obliczono podstawowe parametry strumieni permeatu oraz przeanalizowano zmiany topografii oraz wskaźniki chropowatości warstwy naskórkowej membran nowych i używanych w procesie nanofiltracji. Ostatnim etapem badań było porównanie efektywności doczyszczania ścieków w procesach fotokatalizy z uwzględnieniem wstępnej adsorpcji na cząstkach katalizatora i nanofiltracji stosowanych oddzielnie lub w układzie zintegrowanym. W przypadku procesów zintegrowanych oprócz monitorowania stężenia farmaceutyków sprawdzono także efektywność usunięcia związków organicznych wyrażonych wskaźnikami takimi jak ChZT, OWO, OWN oraz fenoli, chlorków i związków azotu. Uzupełnieniem tego etapu były badania toksyczności produktów obecnych w permeacie po uprzednim oczyszczaniu ścieków rzeczywistych w układzie zintegrowanym. Punkt 11 zawiera podsumowanie wyników badań, a końcowym punktem rozprawy są wnioski, które nawiązują do sformułowanego wcześniej celu i zakresu rozprawy. Wnioski te jednak są zbyt ogólne i można było podać więcej szczegółów podkreślając rezultaty przeprowadzonych badań. We wnioskach napisano, że w przeprowadzanych badaniach wykazano, że:

- analizowane farmaceutyki ulegają degradacji w środowisku wodnym w procesie fotolizy w obecności tlenu i mikroorganizmów w stopniu odpowiednio: diklefenak 36%, ibuprofen 60% oraz karbamazepina 41%

- obecność katalizatorów pozwala na wspomaganie procesu rozkładu, a jego efektywność zależy od rodzaju katalizatora, jego dawki, czasu reakcji oraz odczynu środowiska, stężenia tlenu i objętości reaktora a także od obecności związków nieorganicznych i innych organicznych

- rozkład badanych farmaceutyków w procesie heterogennej fotokatalizy powoduje powstawanie produktów pośrednich

- w procesie nanofiltracji możliwa jest separacja wybranych farmaceutyków w wysokim stopniu (96% diklofenak i karbamazepina, 91%- ibuprofen)

- układ sekwencyjny fotokataliza heterogeniczna oraz nanofiltracja zapewniają całkowite usunięcie wybranych farmaceutyków i produktów pośrednich degradacji i jest to wniosek piąty, który jest właściwie odpowiedzią na cel pracy. Można byłoby tutaj wymienić podstawowe parametry układu zapewniające największą skuteczność oczyszczania.

Podsumowując można stwierdzić, że Doktorantka przeanalizowała wiele próbek. Eksperymenty rozpoczęła od ustalenia metodyki badawczej co jest bardzo pracochłonne i długotrwałe. Ponadto monitorowała stężenie wybranych związków w ściekach oczyszczonych w rzeczywistym obiekcie przez okres 1 roku. Przeprowadziła badania technologiczne dla trzech roztworów farmaceutyków w różnych warunkach procesowych z uwzględnieniem warunków środowiska. Dokonała wnikliwego opisu otrzymanych wyników, uzupełniła je rysunkami, tabelami oraz fotografiami. Ponadto właściwie i wyczerpująco zinterpretowała wszystkie otrzymane wyniki, co jest szczególnie istotne w pracach naukowych. Ważnym aspektem przeprowadzonych badań była weryfikacja wyników badań, otrzymanych na roztworach modelowych z wykorzystaniem ścieków rzeczywistych pobranych z miejskiej oczyszczalni. W naukach technicznych szczególnie cenne są badania, gdy eksperymenty modelowe przeprowadzone w warunkach laboratoryjnych są weryfikowane na rzeczywistych próbkach pochodzących z eksploatowanych instalacji technicznych. Podkreślając profesjonalne podejście Doktorantki do zagadnienia, zarówno w kwestii przeglądu literatury jak i organizacji badań, ich przeprowadzenia a także dokładnego opisu wyników, w rozprawie znalazły się pewne niedociągnięcia edycyjne. Nie mają one jednak wpływu na ocenę strony merytorycznej rozprawy. Uwagi edycyjne to:

- str. 27: dwa wzory nr 9, z tego powodu numeracja dalszych wzorów jest nieprawidłowa

-str. 28: podano charakterystykę stosowanych fotokatalizatorów, które mogą być także katalizatorami

-str. 38, 70 i inne strony: nieprawidłowe sformułowania: związki nisko i wysokocząsteczkowe

-str. 39, 138 i inne strony: nieprawidłowe sformułowanie: ścieki trafiają do obiektu oczyszczalni

-str.56: lampę o mocy 150W w jednym zdaniu opisano jako średniociśnieniową, a w innym - wysokociśnieniową

-str. 60: we wzorze 25 brakuje jednostki stężenia farmaceutyków

-str. 61: podano, że stopień usunięcia badanych związków oceniono zgodnie z równaniem (2) co jest nieprawidłowe (powinno być 25).

- str. 67: w Tab.20 wskazanym byłoby podanie zakresu wartości dla stężeń farmaceutyków na przestrzeni roku
- str. 69, 71, 73: na rysunkach 22, 23 oraz 25 brakuje oznaczenia punktów (I-VIII)
- str.72, 96: nieprawidłowe sformułowania: zaobserwowano generowanie produktów ubocznych, wzrost stopnia usunięcia, stopień obniżenia stężenia
- str. 85: na rys. 31 nieprawidłowo przedstawiono stopień usunięcia na osiach zmiennych zależnych, a niektóre wartości przedstawione na rys.31c nie są zgodne z komentarzem ze str.86
- str. 115: nieprawidłowe sformułowania: brak występowania efektu toksycznego, obniżenie procesów metabolicznych, testy klasyfikowały pobrana próbkę jako niskotoksyczną, wykazano wysokotoksyczny charakter
- str. 133, 140: nieprawidłowe określenia: eliminacja związków farmaceutycznych, najwyższe stopnie eliminacji, normy dla ścieków oczyszczonych (nie powinno się porównywać jakości ścieków oczyszczonych do jakości wody przeznaczonej do spożycia)
- str. 141: nie można stwierdzić, że odprowadzenie takiego odpływu do wód powierzchniowych będzie skutkowało poprawą jakości tych wód, lecz, że odprowadzenie ścieków doczyszczonych proponowanymi metodami nie spowoduje dodatkowego zanieczyszczenia tych wód.

Proponuję następujące zagadnienia do wyjaśnienia/dyskusji w czasie publicznej obrony:

- sformułowanie tezy/tez pracy (Analizując zakres badań można sformułować co najmniej kilka tez, gdyż w pracy znajdują się zarówno aspekty naukowe jak i aplikacyjne).
- sformułowanie wniosków dotyczących badań toksykologicznych oraz identyfikacji produktów pośrednich rozkładu z podkreśleniem wyznaczenia prawdopodobnych szlaków degradacji badanych farmaceutyków
- zaproponowanie sposobu regeneracji membran
- wyjaśnienie różnicy pomiędzy metabolicznym i kometabolicznym rozkładem związków organicznych w nawiązaniu do tekstu ze str. 72.

Wniosek końcowy

Odnosząc się do art.13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki wraz z późn. zm. (Dz. U. z 2003r. Nr 65, poz. 595. oraz Dz U. 2005, Nr 164, poz. 1365 oraz Dz. U 2011, Nr 84 poz. 455, Dz. U. z 2014 r. poz. 1852, Dz U z 2015 r. poz. 249, 1767, .Dz U z dnia 21 czerwca 2016 poz. 882) rozprawa doktorska, przygotowywana pod opieką Promotora, powinna stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego 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 otrzymane do recenzji spełnia podane warunki. Dysertacja potwierdza także wiedzę teoretyczną Doktorantki, a rzeczowe sprecyzowanie celu i zakresu badań, ich zaplanowanie i opis a także wyczerpująca interpretacja wyników świadczy o dojrzałości naukowej Doktorantki i umiejętności do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Zatem wnioskuję do Rady Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej o dopuszczenie mgr inż. Edyty Kudlek do dalszego postępowania kwalifikacyjnego w kierunku uzyskania stopnia doktora nauk technicznych.

Uwzględniając fakt dostosowania obszaru badań do najnowszych trendów technologii oczyszczania ścieków polegających na poszukiwaniu modyfikacji znanych metod, a także kojarzenia kilku procesów jednostkowych można stwierdzić, że rozprawa zasługuje na wyróżnienie. Cennym elementem naukowym jest zaproponowanie szlaków degradacji badanych farmaceutyków wraz z identyfikacją produktów pośrednich. Aspektem użytecznym natomiast – układ procesów jednostkowych pozwalający na skuteczne usuwanie zanieczyszczeń w ściekach uprzednio oczyszczonych metodami konwencjonalnymi. Ponadto ważnym aspektem rozprawy jest uwzględnienie w badaniach możliwości usuwania związków organicznych, które dotychczas nie są badane rutynowo, a podczas procesów konwencjonalnych nie są usuwane w wystarczającym stopniu. Badania toksykologiczne potwierdzają ich toksyczne oddziaływanie na organizmy wodne, a proponowane rozwiązanie technologiczne skutecznie je obniża. Zatem efektywny rozkład tych związków podczas dodatkowych procesów ma także wymiar ekologiczny. Weryfikacja wyników badań modelowych na ściekach rzeczywistych potwierdza możliwość skutecznej minimalizacji stężenia nie tylko farmaceutyków, lecz także innych zanieczyszczeń organicznych. Wyniki tych badań mogą przyczynić się do uzasadnienia rozbudowy istniejących układów technicznych o dodatkowe procesy efektywne w usuwaniu nie tylko farmaceutyków, lecz także innych toksycznych i trudnobiodegradowalnych mikrozanieczyszczeń organicznych. Dlatego można stwierdzić, że rozprawa doktorska mgr inż. Edyty Kudlek pod tytułem „Układ sekwencyjny fotokataliza-ciśnieniowa filtracja membranowa w pogłębionym oczyszczaniu odpływów z oczyszczalni komunalnych zawierających związki aktywne farmaceutycznie” wnosi do dyscypliny inżynierii środowiska nie tylko elementy poznawcze lecz także możliwości aplikacyjne, a postawione zadanie zostało potraktowane w sposób kompleksowy i wyczerpujący.

Anna Modawczyk-Maluta