

Prof. dr hab. inż. Barbara Gworek
Instytut Ochrony Środowiska-
Państwowy Instytut Badawczy
Zakład Chemii Środowiska i Oceny Ryzyka
Warszawa

Warszawa 09.06.2023 r.

Recenzja

Rozprawy doktorskiej mgr Pauliny Kostrz-Sikory

pt.:

**„Studium zawartości pierwiastków śladowych oraz ziem rzadkich w
osadach ściekowych wybranych oczyszczalni ścieków w Polsce ”**

wykonanej w

Państwowym Instytucie Geologicznym –Państwowym Instytucie Badawczym

Promotor: **dr hab. Stanisław Wołkiewicz , prof. Instytutu**

Promotor pomocniczy: **dr inż. Piotr Manczarski**

1. Wprowadzenie

Niniejsza recenzja została przygotowana w odpowiedzi na pismo Zastępcy
Przewodniczącego Rady Naukowej Państwowego Instytutu Geologicznego –Państwowego
Instytutu Badawczego z dn. 25.04.2023 r.

2. Formalna analiza rozprawy

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska, zgodnie z wymogami Ustawy o stopniach i tytule naukowym, ma postać monotematycznej dysertacji zawierającej 146 ponumerowanych stron tekstu, łącznie z zestawieniem cytowanej literatury (197 pozycji, tym 52% anglojęzycznej). W tekście zawarto 24 tabele, 24 figur i 6 załączników.

Struktura całości pracy nie odbiega od zwyczajowo przyjętych rozdziałów. W ocenianej pracy w rozdziałach wyodrębniono podrozdziały, które w spisie posiadają własny tytuł, co nadaje rozprawie przejrzystość i ułatwia lekturę. Pracę rozpoczyna *Wstęp* w następnej kolejności *Cel*

pracy, Osady ściekowe, Geochemia wybranych pierwiastków śladowych oraz pierwiastków ziem rzadkich, Zakres i metodyka badań, Wyniki badań, Dyskusja wyników badań i Wnioski, Zwykle w rozprawach doktorskich zamieszczane są streszczenia w języku polskim i angielskim, niestety w tej pracy zabrakło.

We *Wstępie* pracy Autorka rozprawy uzasadniła wybór problematyki badawczej związanej z gospodarką osadami ściekowymi, jednocześnie podnosząc problem zagrożeń dla środowiska i zdrowia ludzi wynikającego z niewłaściwej gospodarki osadami ściekowymi. W rozdziale *Cel pracy* doktorantka zaprezentowała ogólny cel pracy, którego polegający na poszerzeniu wiedzy na temat występowania pierwiastków śladowych oraz pierwiastków ziem rzadkich (REE) i itru w osadach ściekowych pochodzących z różnych rodzajów oczyszczalni ścieków jak i stosowanych procesów technologicznych oczyszczania.

W rozdziale *Osady ściekowe* Doktorantka począwszy od przeglądu aktów prawnych, opisała procesy przeróbki osadów ściekowych, ich właściwości, skalę problemu oraz przyrodnicze, w tym rolnicze ich wykorzystanie.

Charakterystyka pierwiastków śladowych wraz ich źródłami uwalniania do środowiska zostały opisane w rozdziale *Geochemia wybranych pierwiastków śladowych oraz pierwiastków ziem rzadkich*. W rozdziale tym również została opisana klasyfikacja pierwiastków ziem rzadkich ich występowanie w środowisku oraz wykorzystanie w przemyśle i medycynie.

W rozdziale *Zakres i metodyka badań* Doktorantka opisała kryteria doboru obiektów badawczych tj. oczyszczalni ścieków oraz ich charakterystykę i lokalizację. W rozdziale tym został opisany sposób pobierania próbek do analiz oraz metody oznaczania pierwiastków śladowych, ziem rzadkich i itru oraz metody statystyczne służące do interpretacji otrzymanych wyników badań. Wyniki badań własnych zostały opisane syntetycznie i przedstawione na 11 figurach i 3 tabelach w tekście oraz w 3 obszernych załącznikach. W rozdziale *Dyskusja wyników badań* Doktorantka przeprowadziła szeroką interpretację wyników badań własnych z dostępną literaturą, chociaż do części zagadnień była ona nieliczna z uwagi niewielką ilość opublikowanych badań. Wyniki badań zostały podsumowane w rozdziale *Wnioski* -11 wniosków.

3. Merytoryczna ocena rozprawy

Celowość podjęcia badań związanych z gospodarką osadami ściekowymi, zwłaszcza w zakresie przyrodniczego ich wykorzystania, jest aktualna i dyskusyjna z uwagi na ich skład chemiczny. Pomimo ich przyrodniczego, w tym rolniczego wykorzystania w celach nawozowych to jednocześnie wnoszą do środowiska ładunek zanieczyszczeń, w tym pierwiastków śladowych i ziem rzadkich. O ile wprowadzanie pierwiastków śladowych do środowiska wraz z osadami ściekowymi jest po części uregulowane prawnie to w przypadku pierwiastków ziem rzadkich i itru nie ma o nich mowy w aktach prawnych. Wynika to przede wszystkim z braku wiedzy na temat ich losu i zachowania w środowisku. Wiedza na temat potencjalnego ładunku zanieczyszczeń jest na tyle ważna, gdyż wprowadzone do gleb zostają włączone do obiegu biologicznego. Dlatego też temat podjęty przez Doktorantkę jest nowatorski i wychodzi naprzeciw aktualnym potrzebom i będzie poszerzeniem wiedzy szczególnie na temat występowania pierwiastków ziem rzadkich w osadach ściekowych. W tym miejscu należy podkreślić, że zdecydowana większość osadów ściekowych jest

pochodzenia komunalno-przemysłowego, co może być powodem zwiększonej presji na chemiczną równowagę w ekosystemach. Stąd też publikacje będą stanowiły cenny materiał dla osób zajmujących się przyrodniczym wykorzystaniem osadów ściekowych jak również obiegiem pierwiastków w przyrodzie. Ponadto, będą stanowiły inspirację do dalszych badań. W powyższym kontekście problematyka rozprawy doktorskiej Pani mgr Pauliny Kostrz-Sikory jest trafnie dobrana.

Cele szczegółowe obejmują:

- porównanie zróżnicowania zawartości pierwiastków śladowych oraz REE w osadach ściekowych w instalacjach komunalnych i zakładowych,
- ocenę zanieczyszczenia osadów ściekowych pierwiastkami śladowymi i REE na podstawie ich wskaźników geoakumulacji I_{geo} ,
- omówienie wzbogacenia/zubożenia osadów ściekowych w pierwiastki ziem rzadkich na podstawie zawartości REE znormalizowanych względem skał osadowych oraz gleb i podglebia z obszaru Polski,
- określenie zależności (korelacji) między oznaczonymi pierwiastkami głównymi, śladowymi oraz REE, w komunalnych i przemysłowych osadach ściekowych.

Do zrealizowania celu pracy pobrano 49 próbek osadów ściekowych z 7 oczyszczalni przemysłowych i z 28 oczyszczalni komunalnych. Jednym z kryteriów doboru oczyszczalni do badań były rodzaje stosowanych metod oczyszczania ścieków. Najliczniejszą grupą oczyszczalni, uwzględniając to kryterium, były oczyszczalnie mechaniczno - biologiczne z podwyższonym usuwaniem biogenów. W metodyce nie wyjaśniono na czym polegało podwyższone usuwanie biogenów (zapewne nie była to, technologia bioreaktorów membranowych -MBR). Próbki do analiz pobierano od października 2013r. oraz w lipcu 2014 r., Z uwagi, że o zmienności składu jakości osadów w cyklu dobowym, tygodniowym, miesięcznym czy rocznym, o czym wspomniała sama Autorka we *Wstępie* pracy, stąd moje pytanie czy terminy poboru próbek nie miały wpływu na porównanie wyników badań składu osadów ściekowych. W pracy bardzo lakonicznie opisano sposób pobierania próbek osadu ściekowego do badań. Trudno ocenić czy to była próbka losowa pobrana czy zbiorcza. Jeśli zbiorcza to z jakiej ilości próbek i w jakim odstępie czasowym były pobierane. Czy pobieranie próbek osadu ściekowego odbywało się zgodnie z zaleceniem podanym w ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych? Natomiast sposób pobierania próbek osadu ściekowego stosowany w oczyszczalniach ścieków jest podany.

Oznaczenia zawartości pierwiastków, w tym pierwiastków ziem rzadkich oraz węgla organicznego wykonano metodami analitycznymi ogólnie stosowanymi w tego typu badaniach. Nie mam uwag co opracowań statystycznych wyników badań jak również do graficznego przedstawienia otrzymanych wyników badań.

W rozdziale *Wyniki badań* bardzo obszerny zakres badań, został opisany umiejętnie i szczegółowo zilustrowany z syntetycznymi jasnymi komentarzami wraz z analizą statystyczną. Czytelność pracy zwiększyło przedstawienie przez Doktorantkę wyników badań własnych w formie starannie wykonanych figur i tabel z parametrami statystycznymi.

Natomiast bezwzględne zawartości pierwiastków głównych, śladowych, ziem rzadkich i itru zostały zestawione w tabelach i umieszczone w załącznikach. W rozdziale tym każdy z analizowanych pierwiastków został opisany w układzie: zakres zawartości, parametry statystyczne oraz w którym obiekcie badawczym zidentyfikowano najniższą i najwyższą jego zawartość z uwzględnieniem pochodzenia osadów. W osadach ściekowych, spośród pierwiastków śladowych, największe średnie zawartości cynku a najmniejsze rtęci zostały oznaczone w osadach ściekowych, niezależnie od ich pochodzenia. W przypadku pierwiastków rzadkich odpowiednio cer i gadolin. Przeprowadzone badania dostarczają nowych informacji na temat składu chemicznego osadów ściekowych jak i potencjalnego ryzyka związanego z ich wprowadzaniem do obiegu biologicznego.

Wyniki badań własnych potwierdzają znany potencjał nawozowy osadów ściekowych, szczególnie ich zasobność w wapń, fosfor, potas i magnez, niezależnie od źródła ich pochodzenia.

Dyskusja wyników badań w dużej części jest podsumowaniem wyników badań własnych i ich porównaniem do danych literaturowych (w przypadku głównych składników i pierwiastków śladowych literatura mogła być nowsza). Oceny zanieczyszczenia osadów ściekowych pierwiastkami śladowymi i REE Doktorantka dokonała na podstawie wskaźnika geoakumulacji I_{geo} powszechnie używanego w geochemii. Wskaźnik ten stosowny jest również do oceny stopnia zanieczyszczenia osadów dennych poprzez odniesienie stężenia badanego pierwiastka do tła geochemicznego. W pierwszym i w drugim przypadku odnoszona jest zawartość pierwiastka w naturalnych utworach do jego tła geochemicznego. Natomiast osady ściekowe są odpadami wytworzonymi przez człowieka, zatem geneza tej matrycy jest zupełnie inna. Kolejna kwestia to wybór wartości tła geochemicznego badanego pierwiastka. Doktorantka za tło geochemiczne dla badanych pierwiastków śladowych i itru przyjęła mediany ich zawartości (przy dość dużym rozrzucie) w glebach, w zależności od regionu Polski, przedstawione w Atlasie geochemicznym Polski autorstwa pracowników PIG-u z 1995 r. (J. Lis i A. Pasieczna). Stąd moje pytanie do Doktorantki o merytoryczne uzasadnienie obliczenia wskaźnika geoakumulacji wykorzystując do tego celu zawartość danego pierwiastka w matrycy antropogenicznej, którą jest osad ściekowy, do matrycy naturalnej tj. w glebie (z jakiego regionu Polski) jest merytorycznie uzasadnione? Natomiast w przypadku pierwiastków ziem rzadkich do wyliczenia wskaźnika geoakumulacji I_{geo} wykorzystano dane z Geochemical Atlas of Europe. W tym zakresie mam analogiczne pytanie jak przy ocenie tego wskaźnika w przypadku pierwiastków śladowych i itru.

Doktorantka zaproponowała również normalizację zawartości pierwiastków ziem rzadkich w osadach ściekowych pochodzenia przemysłowego i komunalnego w stosunku zawartości tych pierwiastków w łupkach australijskich oraz do średniej ich zawartości w glebach i podglebiu gleb Polski, co jest sprawą dyskusyjną podobnie jak w przypadku wskaźnika geoakumulacji. W rozdział *Dyskusja wyników badań* oceniam wysoko. Doktorantka umiejętnie porównała wyniki badań własnych z literaturą przedmiotu. Treść tego rozdziału wiąże się ściśle z problematyką pracy i jest świadectwem dobrego czytania Autorki prac naukowych, ale również znajomości aktów prawnych krajowych i UE. Moje uwagi odnośnie porównywania matryc o różnej genezie mają charakter dyskusyjny, dlatego też w czasie obrony proszę Doktorantkę o uzasadnienie.

Z przeprowadzonych badań Autorka przedstawiła jedenaście jasno sformułowanych wniosków, które są odpowiedzią na postawione, szczegółowe cele .

Podsumowując powyższą recenzję stwierdzam, że Doktorantka osiągnęła założony naukowy cel badań . Ponadto wykazała dobre opanowanie literatury, metod badawczych i statystycznych a także umiejętność naukowej interpretacji otrzymanych wyników badań, co świadczy o Jej dojrzałości naukowej i przygotowaniu do prowadzenia samodzielnych badań naukowych. Praca stanowi samodzielny dorobek Autorki w dyscyplinie nauki o Ziemi i środowisku.

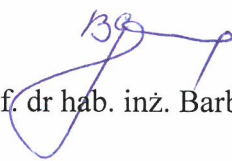
Rozpoczęte badania doktorantki mają charakter pionierski i w przyszłości mogą być wykorzystane do oceny do jakości osadów ściekowych stosowanych w celach nawozowych. Uwagi (dyskusyjne) zawarte w niniejszej recenzji nie umniejszają pozytywnej oceny całości pracy.

4. Wniosek końcowy

Reasumując powyższe stwierdzam, że przedstawiona do oceny praca Pani mgr Pauliny Kostrz-Sikory pt.: *Studium zawartości pierwiastków śladowych oraz ziem rzadkich w osadach ściekowych wybranych oczyszczalni ścieków w Polsce* spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim i odpowiadają wymaganiom określonym w art. 219 ust. 1 pkt. 2 i 3 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2018 r. poz. 1668 ze zm.).

Na tej podstawie zwracam się z wnioskiem do Wysokiej Rady Państwowego Instytutu Geologicznego –Państwowego Instytutu Badawczego o jej dopuszczenie do publicznej obrony.

Ze względu na wysoki poziom merytoryczny pracy i dużą wartość poznawczą (pionierską) a także na możliwość w przyszłości wdrożenia części wyników do aktów prawnych wnioskuję do Rady Naukowej o jej wyróżnienie.


Prof. dr hab. inż. Barbara Gworek

