UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA W POZNANIU
Wydział Chemii
Pracownia Analizy Wody i Gruntów

dr hab. Marcin Frankowski
Kierownik Pracowni

Recenzja pracy doktorskiej

mgr inż. Daniela Kopca pt.: „Wpływ modernizacji oczyszczalni ścieków na efektywność usuwania niejonowych związków powierzchniowo czynnych na przykładzie Oczyszczalni Ścieków w Błoniu" pod kierunkiem Pana Prof. dr hab. inż. Zenona Łukaszewskiego w Zakładzie Chemii Ogólnej i Analitycznej na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej.

Podstawa wykonania recenzji

Recenzję pracy doktorskiej mgr inż. Daniela Kopca opracowałem na podstawie uchwały Rady Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej z dnia 14 kwietnia 2015r. oraz pisma Dziekana Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej dr hab. inż. Krzysztofa Alejskiego prof. nadzw. z dnia 14 kwietnia 2015r. DC 344/05 2005-2015 oraz dostarczonego egzemplarza pracy doktorskiej.

Charakterystyka i ogólna ocena pracy doktorskiej

Praca doktorska dotyczy określenia wpływu modernizacji oczyszczalni ścieków na efektywność usuwania niejonowych związków powierzchniowo czynnych. Badania prowadzono w Błoniu w Miejskiej Oczyszczalni Ścieków, co powoduje, że prowadzone badania mają charakter typowo aplikacyjny przede wszystkim z punktu widzenia oczyszczania ścieków. Należy w tym miejscu zaznaczyć, że przeprowadzone badania odnoszą się do warunków rzeczywistych, a nie laboratoryjnych, co jest z pewnością zaletą prowadzonych badań. Tematyka pracy doktorskiej jest aktualna, a niejonowe Substancje Powierzchniowo Czynne (SPC) stosowane coraz częściej w przemyśle i gospodarstwach domowych stanowią poważne wyzwanie zarówno ilościowe w procesie oczyszczania ścieków jak i pod względem ich składu jakościowego. W tym miejscu konieczne jest poznanie odpowiedzi na trzy zasadnicze pytania: jakie związki chemiczne występują w próbce, jakie jest ich stężenie oraz jak można je usunąć, biorąc pod uwagę szereg procesów biologicznych i chemicznych jakim są poddawane.

Celem pracy doktorskiej było „ustalenie wpływu rekonstrukcji oczyszczalni ścieków oraz wybranych parametrów procesu oczyszczania ścieków na stopień redukcji NS (niejonowe surfaktanty) na przykładzie Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Błoniu". Cel pracy jest dobrze sformułowany i został zrealizowany w okresie rozbudowy i modernizacji

Pracownia Analizy Wody i Gruntów
Wydział Chemii
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań
tel. 61 829 1602

www.chemia.amu.edu.pl marcin.frankowski@amu.edu.pl

oczyszczalni ścieków. W odniesieniu do celu pracy, doktorant badał przebieg biodegradacji w oparciu o wprowadzane zmiany w procesie oczyszczania ścieków w skali rzeczywistej na występowanie i zawartość niejonowych SPC. Doktorant wybrał pośrednią metodę tensammetryczą ze wzbogacaniem oraz rozdzielanie niejonowych SPC przy wykorzystaniu kapilary politetrafluoroetylenowej w celu oznaczenie ilościowego niejonowych SPC (szybkość polaryzacji 400 mV min^{-1}; czas uspokojenia 10 s.; amplituda napięcia 2 mV). Z kolei do identyfikacji niejonowych SPC w ściekach surowych i oczyszczonych wykorzystano nowoczesną technikę chromatografii cieczowej połączonej z detektorem masowym (kolumna analityczna Hypersil Gold C18 – 150x2,1 mm I.D. i wypełnieniem 1,9 μm; elucja gradientowa w układzie 5mM roztworu octanu amonu: metanol i przepływ fazy ruchomej 0,2 ml min^{-1}). Zastosowanie techniki woltamperometrii zmiennoprądowej sinusoidalnej pozwoliło na podstawie wyników niejonowych SPC na około 10 krotne obniżenie stężenia niejonowych SPC w ściekach oczyszczonych, a poziom redukcji niejonowych SPC mieści się w zakresie 93,4-97,8% (przed modernizacją procent redukcji wynosił 82,7). Zastosowanie metody LC-MS pozwoliło na zidentyfikowanie związków niejonowych SPC w ściekach surowych po ekstrakcji octanem etylu, które tworzą szeregi homologiczne eksyetylenowanych alkoholi: C10Ex, C12Ex, C13Ex, C14Ex, C16Ex i C18Ex oraz szereg homologiczny etoksylowanego nonylofenolu (15 homologów posiadających 5-18 grup oksyetylenowych) i szereg homologiczny poli(etylenowanych glikoli) w próbce po ekstrakcji chloroformem. Z kolei w ściekach oczyszczonych doktorant dokonał identyfikacji 7 szeregów homologicznych z łańcuchem oksyetylenowym: C10Ex, C12Ex, C13Ex i C16Ex oraz poli(etylenowane glikole). W ramach oceny efektywności usuwania niejonowych SPC poprzez modernizację oczyszczalni ścieków doktorant poddał również ocenie, jak parametry procesów oczyszczania ścieków oraz ścieków mogą mieć istotny i znaczący wpływ na usuwanie niejonowych SPC. Wyniki tych badań były potwierdzeniem zależności tych parametrów i tak np. doktorant stwierdził, iż im wyższy jest indeks osadu tym efektywność usuwania niejonowych SPC jest gorsza, co powinno wynikać również z wieku osadu. Tak samo jak można było spodziewać się, że resztkowe stężenie niejonowych SPC będzie silnie zależne od zawartości niejonowych SPC w ściekach surowych, a efektywność usuwania niejonowych SPC będzie się zmniejszała wraz ze zwiększaniem się ładunku. W przypadku hydraulicznego czasu retencji (HRT) doktorant wykazał, że zależność HRT od stężenia niejonowych SPC w ściekach surowych jest odwrotnie proporcjonalna, a efektywność obniża się w czasie. To właśnie hydrauliczny czas retencji jest szczególnie istotny z punktu widzenia efektywności oczyszczania ścieków.

Formalna ocena pracy doktorskiej

Praca doktorska mgr inż. Daniela Kopca pt.: „Wpływ modernizacji oczyszczalni ścieków na efektywność usuwania niejonowych związków powierzchniowo czynnych na przykładzie Oczyszczalni Ścieków w Błoniu" składa się z 134 stron, 50 rysunków, 34 tabel, 2 schematów przedstawionych jako załączniki, 97 pozycji literaturowych (w większości publikacji anglojęzycznych).

Praca ma klasyczną strukturę, napisana jest zwięzłym językiem, choć stosunkowo często można natknąć się na „żargon" językowy. Praca posiada czytelne rysunki, tabele i schematy, często zajmujące całe strony, ale pomimo tego pracę czyta się dość dobrze. Układ pracy jest logiczny, a zastrzeżenie budzi jedynie rozdział 13 – Wykaz symboli i skrótów zamieszczonych w pracy, który znajduje się na końcu, a powinien znaleźć się na początku pracy.

Praca ma klasyczną strukturę obejmującą część literaturową i część doświadczalną podzieloną na 13 głównych rozdziałów.

Rozdział pierwszy to ***Wstęp***, jest ogólnym wprowadzeniem do tematu i obejmuje zarys problemu naukowego i badawczego, który dotyczy oczyszczania ścieków oraz substancji syntetycznych wprowadzanych do środowiska przyrodniczego w postaci środków powierzchniowo czynnych (SPC), w szczególności niejonowych SPC takich jak oksyetylenowane alkohole i oksyetylenowane alkilofenole.

Rozdział drugi to ***Cel pracy***, to jednostronicowy syntetyczny zarys badań, jakie Kandydat postawił sobie do wykonania, a zasadniczym celem jest „*ustalenie wpływu rekonstrukcji oczyszczalni oraz wybranych parametrów procesu oczyszczania ścieków na stopień redukcji NS (niejonowe surfaktanty) na przykładzie Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Błoniu*". Na uwagę zasługuje fakt, iż badania prowadzone w ramach pracy doktorskiej mają charakter typowo aplikacyjny, ponieważ od samego początku prowadzone w Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Błoniu. Na końcu rozdziału drugiego przedstawiono metody i techniki analityczne oznaczania niejonowych substancji powierzchniowo czynnych przy wykorzystaniu pośredniej metody tensammetrycznej (ITM) oraz chromatografii cieczowej sprzężonej z detektorem mas (LC-MS).

W rozdziałach 3 i 4 (55 stron) przedstawiono przegląd literaturowy. W rozdziale 3 opisano i scharakteryzowano substancje powierzchniowo czynne i przedstawiono wszelkie procesy związane z ich biodegradacją, zestawiono metody oznaczania niejonowych SPC oraz ich metabolity (metoda ITM, metoda BiAS-ITM, metoda PEG, metody HPLC oraz wykorzystanie nowych technik analitycznych takich jak LC-MS). W rozdziale 4 w dość obszerny sposób przedstawiono systemy oczyszczania ścieków, zaczynając od charakterystyki, rodzajów i właściwości ścieków poprzez ich wszystkie etapy oczyszczania i procesy im towarzyszące.

Rozdziały 5 i 6 to część doświadczalna, w której opisano w pierwszej kolejności część aparaturową oraz stosowane metody, a następnie przedstawiono dość obszerny opis Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Błoniu, jako stan „przed modernizacją" oraz jako stan „po modernizacji". Opisano wszelkie zmiany i modyfikacje dla poszczególnych etapów oczyszczania ścieków, ze szczególnym naciskiem na efektywność tych procesów.

W rozdziale 7 przedstawiono wyniki badań w sumie siedmiu serii badań prowadzonych w latach: 2003, 2004, 2005, 2006 oraz 2010, które zestawiono w trzech tabelach dla poszczególnych serii pomiarowych. Wyniki zawarte w tabelach zestawiono w następujący sposób: tabela pierwsza – charakterystyka ścieków surowych i oczyszczonych, w tabeli drugiej przedstawiono parametry pracy osadu czynnego, z kolei w tabeli trzeciej zestawiono wyniki oznaczeń stężenia niejonowych SPC w ściekach surowych i oczyszczonych. W drugim podrozdziale przedstawiono analizę jakościową niejonowych SPC w oparciu o wykonanie analiz przy wykorzystaniu metody LC-MS.

Rozdział 8 (Dyskusja wyników) omawia zidentyfikowane związki etoksylatów w ściekach surowych i oczyszczonych w oparciu o wykonane widma masowe. Doktorant w tym rozdziale dokonuje również oceny usuwania niejonowych SPC w oczyszczalni ścieków przed i po modernizacji oraz na podstawie parametrów pracy oczyszczalni wskazuje, które czynniki mają wpływ na usuwanie niejonowych SPC ze ścieków.

Rozdział 9 (Wnioski) przedstawia wnioski w odniesieniu do przeprowadzonych badań.

Rozdział 10 – Streszczenie, w sposób czytelny przedstawia w języku polskim i angielskim wyniki pracy doktorskiej

Rozdział 11 (Literatura) – zestawienie cytowanych w pracy doktorskiej pozycji literaturowych.

Rozdział 12 (Załączniki) przedstawia dwa schematy Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Błoniu przed (schemat 1) oraz po modernizacji (schemat 2).

Rozdział 13 to Wykaz symboli i skrótów zamieszczonych w pracy oraz Wykaz dorobku naukowego mgr inż. Daniela Kopca.

Uwagi do pracy

W trakcie przygotowywania recenzji pracy mgr inż. Daniela Kopca nasunęły mi się następujące uwagi krytyczne dotyczące części opisowej pracy:

- Spis treści jest mylący i nie odnosi się do treści zawartych w pracy po numerze stron. Błąd numeracji rozdziałów zaczyna się od wstępu (str. 7 w tekście) i jest powielany w całej pracy.

- W części literaturowej pracy dość skromnie opisano aktualny stan wiedzy oznaczania substancji powierzchniowo czynnych, a skupiono się w zasadzie na metodzie BiAS (Bismuth Active Substances, metoda Wickbolda), pośredniej metodzie tensammetrycznej (ITM), metoda BiAS-ITM, oraz na metodzie HPLC. Wskazane, byłoby przedstawienie innych metod oznaczania SPC w próbkach ścieków tj. np.: CTAS (cobalt tiocyanate active substances) z detekcją UV, metoda FTIR, metody chromatografii gazowej (GC) z detektorem ECD oraz MS, metoda chromatografii cienkowarstwowej (TLC), metody HPLC w normalnym układzie

faz (NP-HPLC wraz z chromatografią oddziaływań hydrofilowych HILIC) oraz w odwróconym układzie faz (RP-HPLC) i in.

- W części literaturowej pracy zabrakło również informacji o dodatkowych możliwościach modernizacji oczyszczalni ścieków w oparciu np. aplikacje krajowe i zagraniczne. W czasie czytania pracy czuje się niedosyt ze względu na brak innych rozwiązań, jakie mogłyby być wykorzystane (nie koniecznie wprowadzone do modernizacji) w celu polepszenia procesów oczyszczania ścieków.

- W części doświadczalnej brakuje metodyk analitycznych oznaczania podstawowych parametrów ścieków: pH, ChZT, BZT_5, N całkowity, N – NH_4^+, P całkowity, zawartość zawiesin, azot Kjeldahla, N-NO_3 oraz parametrów pracy osadu czynnego. Dodatkowo część analityczna jest dość uboga, w szczególności metodyka analityczna jakościowego oznaczania niejonowych SPC metodą LC-MS. W tym miejscu powinno znajdować się więcej informacji dotyczących całej procedury analitycznej oraz walidacji tej metody analitycznej.

- W całej części badawczej brakuje informacji nt. niepewności pomiarowej (dotyczy to w zasadzie wszystkich wyników). Przy okazji nasuwa się tutaj pytanie jaka jest selektywność metody ilościowego oznaczania niejonowych SPC pośrednią metodą tensammetryczną?

- Tematyka pracy jest dość aktualna, stąd też publikuje się w tej tematyce wiele prac naukowych, których nie znalazłem za wiele w części literaturowej. Wynika to pewnie z faktu, że wiele nowych metod zostało pominiętych w części literaturowej. Myślę, że warto byłoby dokonać porównania kilku metod w celu sprawdzenia poprawności uzyskanych wyników badań. Takiego porównania zabrakło w pracy, a byłby to dobry dowód na określenie selektywności stosowanej metody ITM.

Autor nie ustrzegł się ponadto w wielu miejscach niezręczności językowych i uchybień redakcyjnych, które pozwolę sobie wypunktować i skomentować:

- str. 10 jest „wspólną jakość" – powinno być wspólną własność
- str. 11 jest „środowisku naturalnemu" – powinno być środowisku przyrodniczemu (dotyczy to wielu miejsc w pracy)
- str. 19 jest pierścień benzoesowy daje sygnał w UV – powinno być np. pierścień benzoesowy absorbuje światło UV.
- str. 21 jest np: „w azotanach, siarczanach" – to jest żargon laboratoryjny – powinno być w azotanach (V) oraz siarczanach (VI). Tak samo na stronie 40 i 41.
- str. 27 jest „odczyn pH" – powinno być albo odczyn albo pH, na tej samej stronie jest „silny wpływ wywiera stężenie jonów wodorowych (pH) środowiska – powinno być (H^+) nie (pH).
- str. 28 tabela wymaga opisu (np. jest : stężenie [ppm], a powinno być Stężenie węgla [mg/L], badana metoda powinna być przetłumaczona na język polski, a skróty zawarte w tabeli wyjaśnione poniżej tabeli. Ponadto tabela wymaga uzupełnienia pustych miejsc bądź oznaczenia we właściwy sposób i opisania braków.

- str. 32 u dołu strony cytowanie powinno być w części literatura, a do treści przyporządkowany powinien być odpowiedni numer cytowania artykułu.
- rys. 10 jest bardzo ogólny, brakuje informacji o stężeniach roztworów w przemywaniu i rozpuszczaniu osadu.
- str. 38 jest „na kolumnie chromatograficznej" powinno być – w kolumnie chromatograficznej
- str. 39 Autor podaje informacje dotyczące zapotrzebowania wody na cele bytowo gospodarcze i podaje, że aktualnie jest to 120 dm^3/(M d) a cytowane są prace z roku 1972 i 1999.
- str. 54 niewłaściwa stechiometria reakcji utleniania azotanów (III) do azotanów (V) przy wykorzystaniu bakterii *Nitrobacter* (nie zgadza się ilość tlenu przed i po reakcji).
- str. 64 jest „trójwartościowego (Fe^{3+})" - powinno być albo trójwartościowego Fe (III) albo na trzecim stopniu utlenienia (Fe^{3+})
- często w pracy pojawia się również stężenie molowe, jako „M", a powinno być mol/L np. strona 67, 68 i następne.
- str. 67 opis kolumny analitycznej Hypersil Gold C18 jest 150mm x 2.0 ID, a powinno być 150mm x 2.1 ID
- opis Krzywych kalibracyjnych (rozdział 5.3): jest „równania prostych" powinno być równania krzywych
- str. 71 błędne przypisanie tabeli 8 w tekście, na tej samej stronie opis tab. 8 jest „ w pułapce teflonowym" powinno być … teflonowej
- tytuł rozdziału 5.3.5. „Pobór próbek środowiskowych" powinno być pobieranie próbek środowiskowych (podobnie jest w dalszej części pracy).
- Braki wyników w tabelach z wynikami od tabeli 10 i następne powinny być oznaczone np. n.b. – nie badano lub powinny być podane wartości <granicy oznaczalności jeśli badania były prowadzone.
- str. 107 jest „sygnały wtopiły się w tło" powinno być sygnały występowały na poziomie poniżej granicy wykrywalności techniki analitycznej.
- tab. 33 – brakuje opisu pierwszego okresu badawczego

Wnioski końcowe

Wyniki badań są wartościowe i stanowią dobrą bazę wyjściową do kontynuacji badań przede wszystkim w kierunku określenia stężenia poszczególnych niejonowych SPC w ściekach surowych i oczyszczonych. Niejonowe SPC mogą być również wykorzystane w tym przypadku jako wskaźnik efektywności oczyszczania ścieków nie tyko z niejonowych SPC, ale i innych związków chemicznych występujących w ściekach różnego pochodzenia.

Wyniki badań zostały opublikowane w czasopiśmie z listy JCR: Tenside Surfactants Detergents 51 (2014) 5, IF=0,981 oraz w czasopiśmie w języku polskim: Przegląd Komunalny 2/2007 oraz jako materiały pokonferencyjne i rozdziały w monografii w języku angielskim (2) i języku polskim (3).

TAK

Podsumowując, mogę stwierdzić, że praca doktorska mgr inż. Daniela Kopca jest oryginalną i ma charakter aplikacyjny, wnosi tym samym istotne informacje w technologii oczyszczania ścieków. Zawarte wcześniej w recenzji uwagi do pracy nie umniejszają zasadniczej części merytorycznej pracy doktorskiej. Przedstawiona do oceny praca doktorska mgr inż. Daniela Kopca spełnia całkowicie wymogi merytoryczne i formalne stawiane pracom doktorskim i wnoszę do Wysokiej Rady Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej o dopuszczenie mgr inż. Daniela Kopca do publicznej obrony przedstawionej pracy doktorskiej.

dr hab. Marcin Frankowski

Poznań, 14.05.2015r.