

**dr hab. inż. Dorota Papciak, prof. uczelni**

Rzeszów, dn.20/03/2023

Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza

Wydział Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury

Zakład Oczyszczania i Ochrony Wód

35-959 Rzeszów, ul. Powstańców Warszawy 12

e-mail:dpapciak@prz.edu.pl

## **RECENZJA**

### **ROZPRAWY DOKTORSKIEJ MGR INŻ. DOROTY HOLC**

**pt. „ Usuwanie związków organicznych z wody podczas filtracji przez złoża biologicznie aktywnych filtrów węglowych”**

**promotor pracy:** dr hab. inż. Alina Pruss, prof. Uczelni

**promotor pomocniczy:** dr inż. Małgorzata Komorowska-Kaufman

#### **Podstawa formalna sporządzenia recenzji**

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr. inż. Doroty Holc została przygotowana na podstawie uchwały Rady Dyscypliny Inżynierii Środowiska, Górnictwa i Energetyki na Wydziale Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Poznańskiej z dnia 21-02-2023.

#### **Podstawę prawną stanowi**

- umowa o dzieło nr 0710/2023/13 zawarta z Politechniką Poznańską reprezentowaną przez Dziekana Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki prof. dr hab. inż. Zbigniewa Nadolnego.

#### **Charakterystyka i ocena rozprawy doktorskiej**

Przedstawiona do recenzji rozprawa ma nietypową formę, gdyż stanowi **zbiór opublikowanych i powiązanych tematycznie 4 artykułów naukowych**. Składa się z 30 stron

opisu w tym: streszczenia w języku polskim i angielskim, wykazu publikacji stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej, wykazu pozostałego dorobku doktorantki, wprowadzenia (rozd.1) będącego uzasadnieniem podjęcia tematu, rozdziału w którym zdefiniowano tezy, cel badawczy i zakres pracy (rozd. 2), opisu metodyki badań (rozd.3), syntetycznego omówienia wyników (rozd.4) i podsumowania (rozd.5), wykaz bibliografii (rozd.6) oraz załączniki: 4 publikacje wraz z oświadczeniami współautorów.

### **Wykaz publikacji stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej:**

Cykl czterech opublikowanych i powiązanych tematycznie publikacji powstał w oparciu o badania technologiczne zrealizowane w Instytucie Inżynierii Środowiska i Instalacji Budowlanych Politechniki Poznańskiej w okresie 5 lat, tj. od 2015 r. do 2020 r. a doktorantka jest pierwszym autorem wszystkich czterech publikacji. Jej indywidualny wkład w ich powstanie wynosił odpowiednio 70%, 70%, 60 %, 25 % .

- I. **Holc D.**, Pruss A., Michałkiewicz M., Cybulski Z. *Przyspieszenie wpracowania filtrów węglowych – doświadczenia z badań technologicznych w skali pilotowej*, Dymaczewski Z., Jeż-Walkowiak J., Urbaniak A.: *Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód*, Poznań-Kudowa Zdrój, 2016, 683-703, Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych. Oddział Wielkopolski.
- II. **Holc D.**, Pruss A., Michałkiewicz M., Cybulski Z. *Efektywność usuwania związków organicznych podczas oczyszczania wody w procesie filtracji przez biologicznie aktywny filtr węglowy z identyfikacją mikroorganizmów. Rocznik Ochrona Środowiska*, 18 (2), 2016, 235-246.
- III. **Holc D.**, Pruss A., Komorowska-Kaufman M. *The Possibility of Using UV Absorbance Measurements to Interpret the Results of Organic Matter Removal in the Biofiltration Process. Rocznik Ochrona Środowiska*, 20 (1), 2018, 326-341.
- IV. **Holc D.**, Mądrecka-Witkowska B., Komorowska-Kaufman M., Szeląg-Wasielewska E., Pruss A., Cybulski, Z. *The application of different methods for indirect microbial development assessment in pilot scale drinking water biofilters. Archives of Environmental Protection*, 47 (3), 2021, 37-49.

**Cykl ww. publikacji dostarcza nowej wiedzy na temat zależności między parametrami procesowymi biofiltracji, a aktywnością oraz rodzajem mikroorganizmów bytujących w złożu filtra.**

Pani mgr inż. Dorota Holc w/w publikacjach dokonała przeglądu literatury, opracowała metodykę badań, wykonała analizy jakości wody, w tym badania mikrobiologiczne, zinterpretowała uzyskane wyniki, oraz opracowała wnioski.

Zgodnie z Ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce [tekst jednolity Dz. U. 2021 poz. 478 Art. 187, ust. 3]: „Rozprawę doktorską może stanowić praca pisemna, w tym monografia naukowa, **zbiór opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych**, praca projektowa, konstrukcyjna, technologiczna, wdrożeniowa lub artystyczna, a także samodzielna i wyodrębniona część pracy zbiorowej.”

W mojej opinii przedstawiona do recenzji rozprawa spełnia ten warunek.

### **Ocena celu i zastosowanych metod badawczych**

W sposób przejrzysty i merytorycznie poprawny doktorantka wprowadziła w tematykę rozprawy i poprawnie zdefiniowała zarówno cele, jak i zakres pracy. Podjęcie tematu uzasadniła obecnością wielu związków organicznych wywołujących niepożądane skutki w naturalnych ekosystemach i uważanych za bardzo toksyczne dla ludzi. Wiele z nich należy do tak zwanych trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO), takich jak pestycydy, środki owadobójcze, chloroorganiczne, herbicydy i polichlorowane bifenyle (PCB). Chociaż wiele z tych związków jest znanych to, niektóre z nich zostały odkryte w środowisku dzięki postępowi technik analitycznych: związki te nazwano pojawiającymi się zanieczyszczeniami organicznymi (EOC). Ponieważ związki te powodują poważne problemy w ekosystemach nawet przy niskich stężeniach, konieczne jest opracowanie technik ich eliminacji. Techniki fizyko-chemiczne są czasami nieskuteczne, są droższe, a także mogą powodować dodatkowe problemy. W tym kontekście biosorpcja jest alternatywą, która pozwala uniknąć tych niedogodności i z tego powodu jest coraz bardziej rozwijana w celu usunięcia tego typu substancji. Świadczy o tym liczba przeprowadzonych ostatnio badań nad wykorzystaniem biosorpcji do eliminacji tych związków. Naturalna materia organiczna wywiera duży wpływ na jakość wody ujmowanej i może powodować problemy w procesach jej uzdatniania i dystrybucji. Przyczynia się do powstawania niepożądanego smaku, zapachu czy barwy wody oraz negatywnie oddziałuje na poszczególne procesy uzdatniania wody. Prowadzi do tworzenia się niepożądanych produktów ubocznych dezynfekcji, w tym trihalometanów i kwasów halogenooctowych. Ponadto,

pozostałości naturalnej materii organicznej (NOM) powodować mogą wtórny rozwój zanieczyszczeń w sieci wodociągowej, poprzez ponowny wzrost bakterii i korozję rur.

Wysoka skuteczność usuwania rozpuszczonej materii organicznej z wody podczas filtracji przez biologicznie aktywne filtry węglowe powoduje, że filtry te są coraz częściej włączane w ciąg technologiczny stacji uzdatniania wody. Proces filtracji na złożach granulowanych węgla aktywnych jest znany i stosowany w technologii oczyszczania wody ponad 20 lat, ale dopiero w ostatnich latach zyskał uznanie jako proces wszechstronny. Ze względu na ograniczoną pojemność sorpcyjną węgla aktywnych i związane z tym koszty ich wymiany/regeneracji wykorzystanie złóż jako podłoża do wzrostu mikroorganizmów jest atrakcyjną metodą, znacznie zmniejszającą koszty uzdatniania wody. Potencjał wykorzystania mikroorganizmów w procesach biofiltracji do usuwania występujących w wodzie mikrozanieczyszczeń jest imponujący, chociaż parametry operacyjne wpływające na wydajność procesu biofiltracji nie są jeszcze wystarczająco poznane, a sam proces biofiltracji nadal nie został w pełni zaakceptowany ze względu na obawy związane z przedostawaniem się mikroorganizmów do uzdatnianej wody.

Celem niniejszej rozprawy było poznanie powiązań pomiędzy aktywnością biologiczną filtrów, a skutecznością eliminacji związków organicznych z wody.

W pracy postawiono cztery tezy – wszystkie zostały poprawnie sformułowane a zaplanowany zakres badań pozwolił na ich weryfikację.

Doktorantka sformułowała 4 tezy badawcze:

- Teza 1. Istnieje możliwość szybszego biologicznego wpracowania filtrów węglowych**
- Teza 2. Rodzaj mikroorganizmów zasiedlających złożę filtrów węglowych ma istotny wpływ na efektywność usuwania z wody związków organicznych w procesie biofiltracji**
- Teza 3. Absorbancja UV mierzona dla różnych długości fal może być tanią i skuteczną metodą pośredniego określenia frakcji materii organicznej.**
- Teza 4. Test aktywności enzymatycznej (FDA) jest tanią i szybką metodą, którą można zastosować do rutynowej kontroli pracy biofiltrów.**

Doktorantka prowadziła badania przez pięć lat na stanowisku badawczym skonstruowanym w laboratorium Instytutu Inżynierii Środowiska i Instalacji Budowlanych Politechniki Poznańskiej. Instalacja pilotowa składała się z dwóch kolumn filtracyjnych wypełnionych węglem aktywnym wykonanym ze specjalnego, niskopopiołowego węgla połączonego spoiwem i aktywowanego parą

wodną (WG-12 prod. Gryfskand Sp. z o. o., Hajnówka, Polska). Kolumny zostały zróżnicowane między sobą sposobem zasilania w wodę. Jedna kolumna filtracyjna zasilana była wodą wodociągową, a druga wodą modelowaną, ze związkami humusowymi.

W ramach rozprawy Pani Dorota Holc:

1. przeprowadziła badania nad możliwością przyspieszenia biologicznego wpracowania złoża filtracyjnego poprzez recykulację popłuczyn (publikacja I);
2. dokonała analizy wpływu aktywności mikrobiologicznej złoża na efektywność usuwania związków organicznych z wody w procesie biofiltracji (publikacja II);
3. przeprowadziła badania pilotowe uwzględniające specyfikę substancji organicznych występujących w wodach naturalnych, które pozwoliły wskazać zależności występujące między różnymi długościami fal, a rodzajem materii organicznej (publikacja III);
4. wskazała szybką i taną metodę rutynowej kontroli procesu biofiltracji z zastosowaniem pomiaru aktywności mikrobiologicznej (publikacja IV).

Doktorantka analizowała zmiany jakości fizyczno-chemicznej i bakteriologicznej wody w profilu złoża filtracyjnego. Badała takie parametry wody jak: pH, temperatura, tlen rozpuszczony, zasadowość, utlenialność, stężenie OWO, absorbancja dla różnych długości fali (204 nm, 250 nm, 254 nm, 272 nm, 365 nm, 436 nm), przewodnictwo elektrolityczne, potencjał redox, mętność. Równolegle wykonywała badania mikrobiologiczne liczebności bakterii psychrofilnych i mezofilnych oraz badała aktywność mikrobiologiczną z wykorzystaniem testu esteraz (test FDA). Dla wybranych próbek wykonała identyfikację gatunkową bakterii przy użyciu diagnostycznego automatycznego systemu Vitek 2 Compact (bioMérieux). Zastosowane metody badawcze dobrała poprawnie i szczegółowo opisała.

Na uwagę zasługuje fakt, że stanowisko badawcze zostało zaprojektowane i wykonane w taki sposób, aby istniała możliwość poboru próbek wody oraz złoża filtracyjnego w profilu filtrów bez konieczności ich wyłączania z eksploatacji. Badania pozwoliły na wypracowanie metodyki poboru próbek złoża do analiz mikrobiologicznych.

Zrealizowany zakres pracy pozwolił na udowodnienie i potwierdzenie wszystkich tez badawczych. I chociaż autorka nie stwierdziła korelacji między liczbą bakterii HPC a aktywnością mierzoną metodą testu aktywności enzymatycznej FDA to wykazała, że **oznaczanie aktywności mikrobiologicznej z jego wykorzystaniem jest najbardziej użyteczną, taną i szybką metodą, którą można zastosować w standardowym laboratorium stacji uzdatniania wody.**

## **Informacje praktycznego zastosowania uzyskanych wyników i ocena wartości naukowej rozprawy**

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr inż. Doroty Holc bardzo dobrze wpisuje się w aktualną problematykę ustalenia przyczyn i szacowania ryzyka pogorszenia jakości wody na potrzeby bezpieczeństwa funkcjonowania podsystemu dystrybucji. W czasie transportu do odbiorcy często następuje pogorszenie jej jakości, powodowane uwalnianiem zdeponowanych osadów, powstałych w wyniku braku stabilności wody wodociągowej. Stabilność biologiczna wody wodociągowej determinowana jest zawartością związków organicznych, azotowych i fosforanowych.

Skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych w procesie biofiltracji polegającym na usuwaniu związków organicznych przez mikroorganizmy osiadłe na materiale filtracyjnym jest zróżnicowana i zależy również od rodzaju frakcji NOM występujących w wodzie.

Skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych zwiększa się wraz ze wzrostem adsorpcyjnych zdolności materiałów filtracyjnych. Stwierdzono, że spośród dostępnych sorbentów to właśnie węgiel aktywny charakteryzuje się największą bioaktywnością. Makroporowata struktura węgla aktywnego stanowi odpowiednie miejsce do formowania się błony biologicznej, zapewniając mikroorganizmom zwiększoną ochronę przed siłami ścinającymi. Na powierzchni węgla aktywnego występuje od 4 do 8 razy więcej biomasy przypadającej na gram nośnika niż na pozostałych materiałach filtracyjnych, takich jak piasek czy antracyt .

Coraz częściej w technologii uzdatniania wody wykorzystuje się biofiltrację na biologicznie aktywnych złożach węglowych, która wydaje się być jednym z najbardziej obiecujących procesów. Biofiltracja jest nie tylko przyjazna dla środowiska, ale również interesująca pod względem ekonomicznym (niskie koszty eksploatacyjne, zmniejszenie zapotrzebowania wody na chlor). Dodatkowo biofiltracja może zwiększyć stabilność biologiczną wody wodociągowej wprowadzanej do systemu dystrybucji. Procesy biologiczne, mimo że są powszechnie stosowane w technologii uzdatniania wód, to wciąż nie zostały jeszcze w pełni zaakceptowane. Główną przyczyną jest obawa przed pogorszeniem jakości mikrobiologicznej wody na odpływie z biofiltrów. W Polsce w układach technologicznych stosuje się filtrację na granulowanych węglach aktywnych, lecz zanieczyszczenia występujące w wodzie są usuwane głównie na drodze sorpcji.

Biologicznie aktywne filtry węglowe w skali technicznej są wykorzystywane m.in. na SUW w Mosinie i SUW w Jeziórku koło Tarnobrzega. Kolejnym przykładem zastosowania biofiltrów z granulowanym węglem aktywnym są Zakłady Produkcji Wody we Wrocławiu, ujmujące wody powierzchniowe oraz infiltracyjne. Filtracja przez aktywne biologicznie złoża węglowe zapewnia

skuteczną eliminację BRWO mieszczącą się w zakresie 30-84% i 35-68% odpowiednio dla wód powierzchniowych i infiltracyjnych. Na efektywność zmniejszania zawartości NOM największy wpływ miała ich zawartość w wodach dopływających do złóż biosorpcyjnych. Biofiltracja na granulowanych węglach aktywnych stanowi jedną z najbardziej obiecujących i ekonomicznie opłacalnych metod stosowanych obecnie w technologii uzdatniania wody. Ze względu na zachodzące procesy biologiczne przeprowadzane przez mikroorganizmy tworzące błonę biologiczną biofiltry mogą skutecznie pracować przez wiele lat bez konieczności wymiany/regeneracji węgla aktywnego. Proces biodegradacji zaadsorbowanych zanieczyszczeń umożliwia nieustanne odnawianie pojemności adsorpcyjnej złoża węglowego i tym samym przedłuża efektywną pracę biofiltrów BAC.

Dotychczas przeprowadzone badania procesu biofiltracji w większym stopniu skupiały się na parametrach fizykochemicznych wody, głównie na skuteczności usuwania związków organicznych. W literaturze brak jest kompleksowych informacji na temat jakości bakteriologicznej wody uzdatnianej w procesie biofiltracji na granulowanych węglach aktywnych. Usuwanie zanieczyszczeń przy współdziałaniu mikroorganizmów osiadłych na materiale filtracyjnym wzbudzało pewien niepokój wśród konsumentów i producentów wody. Największe obawy dotyczyły możliwości przedostawania się do uzdatnianej wody mikroorganizmów lub fragmentów biofilmu utworzonego na ziarnach węgla aktywnego wypełniającego biofiltr. Fakt, że końcowy proces dezynfekcji nie eliminuje całkowicie bakterii, wirusów i grzybów obecnych w uzdatnianej wodzie dodatkowo potęguje niepewność konsumentów.

Oceniana dysertacja stanowi istotny wkład w badania polegające na poszukiwaniu skutecznych metod rozkładu i usuwania trwałych związków organicznych z wody. Jak słusznie zauważyła Doktorantka istnieje obecnie niewiele technologii, które umożliwiają ich eliminację z roztworów różnego rodzaju. Należy podkreślić, że tematyka i zakres podjętych badań wpisuje się w najnowsze trendy w zakresie pozyskania wiedzy na temat warunków przebiegu procesu biofiltracji wody ujmowanej i przeznaczonej do celów gospodarczych. Wyniki badań mają charakter naukowy i mogą stanowić podstawę do dalszych badań.

Problematyka rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Doroty Holc jest ważna z punktu widzenia nauki, jak i praktyki, a także pożądana przez specjalistów zajmujących się technologią uzdatniania wody oraz bezpieczeństwem i ryzykiem utraty stabilności wody wodociągowej i bezpieczeństwa sanitarnego wody. Dostarcza cennych informacji, które mogą stanowić wsparcie dla operatorów filtrów biologicznie aktywnych i mogą być wykorzystane jako rutynowa kontrola procesu biofiltracji, obok metody HPC wymaganej przez przepisy prawa.

Wnikliwa lektura rozprawy pozwoliła na sformułowanie kilku pytań i uwag o charakterze merytorycznym i dyskusyjnym. Pojawiły się następujące kwestie, na które chciałabym zwrócić uwagę Doktorantki podczas publicznej obrony rozprawy doktorskiej:

1. Jaka jest technologia uzdatniania wody w Poznaniu (doktorantka w artykułach używa sformułowania woda „poznańska”).
2. Czy znana była zawartość związków azotowych i fosforanowych w wodzie kierowanej na filtry badawcze? W załączonych artykułach brak jest pełnego opisu jakości wody używanej w badaniach, a na pracę biofiltrów mają również wpływ substancje biogenne tj. fosforany i związki azotowe).
3. Jaka jest skuteczność filtrów węglowych WG-12 w usuwaniu materii organicznej bez biofilmu (pojemność sorpcyjna?)
4. Czy jakość wody po biofiltracji spełnia wymagania wody do picia? Czy jej skład (zawartość związków biogenych C, N, P) gwarantuje bezpieczeństwo sanitarne podczas transportu do konsumenta?
5. Czy zmiana zawartości tlenu w wodzie po biofiltracji może stanowić metodę oceny aktywności mikroorganizmów bytujących w złożu biosorpcyjnym?

## **Wniosek końcowy**

Uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska spełnia wymagania zawarte w ustawie z dnia 20-07-2018 Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dziennik Ustaw 2018 poz. 1668 z późniejszymi zmianami) tj. stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego a doktorantka wykazała się ogólną wiedzą teoretyczną w dyscyplinie naukowej „Inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka” oraz umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Doroty Holc prezentuje interesujące i cenne wyniki badań o walorach poznawczych i dużym potencjale aplikacyjnym. Wybrana tematyka, warsztat pracy Doktorantki w tym opracowanie metod analitycznych, zaplanowany i przeprowadzany zakres doświadczeń, ich opis oraz wnioskowania są poprawne i na bardzo dobrym poziomie merytorycznym.



W związku z powyższym wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynierii Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Poznańskiej o **dopuszczenie mgr inż. Doroty Holc do dalszych etapów przewodu doktorskiego**. Oceniana praca reprezentuje wysoki poziom merytoryczny i jest dobrze opracowana pod względem edytorskim, zatem w zależności od przebiegu publicznej obrony rozważam wnioski o wyróżnienie rozprawy.



dr hab. inż. Dorota Papciak, prof. PRz