

Bytom 06.09.2021r.

**Prof. dr hab. inż. Czesława Rosik-Dulewska**

Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN

### **Recenzja rozprawy doktorskiej**

**mgr inż. Tomasz Mariusza Orlińskiego**

*pt. Kwasy fulwowe generowane na składowiskach odpadów  
i ich wykorzystanie do nawożenia gleb*

Niniejsza recenzja została wykonana w odpowiedzi na pismo (ŚO.52-926/2021) podpisane przez dr hab. inż. Stanisława Rybickiego Prof. PK Dziekana Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Krakowskiej.

#### **Analiza i ocena merytoryczna rozprawy**

Treść przedstawionej do recenzji rozprawy ujęta została w 5. merytorycznych rozdziałach umieszczonych na 194 stronach tekstu, opatrzonych spisem piśmiennictwa, wykazem rysunków, tabel i fotografii oraz streszczeniem w j. polskim i angielskim.

Wykaz cytowanego w pracy piśmiennictwa to 242 pozycje, w tym cyt. Praca inżynierska Autora. W cytowanej literaturze dominują pozycje datowane po 2000 roku.

#### **Uzasadnienie celowości podjęcia tematu badawczego**

Celowość podjętych badań jest poprawna i zasadna, a została wskazana w tezie pracy ,cyt.....*W wyniku procesów biochemicznych i chemicznych składowanych odpadów komunalnych powstają odcieki zawierające **(m.in.)** substancje humusowe, których charakterystyka związana jest z rodzajem odpadów, czasem ich składowania oraz sposobem eksploatacji składowiska. Odcieki te można **unieszkodliwiać????** przez usuwanie z nich opornych na biodegradację kwasów fulwowych w procesie adsorpcji lub ekstrakcji i wykorzystanie do nawożenia nieużytków oraz terenów zielonych.*

Ze względu na fakt, iż mamy wiele sposobów unieszkodliwiania odcieków ze składowisk, z których najczęstszym jest unieszkodliwianie/oczyszczanie wspólnie ze ściekami komunalnymi w oczyszczalni ścieków kom., propozycja wprowadzenia wstępnego procesu pozyskania kwasów fulwowych do ponownego przyrodniczego wykorzystania jest zasadna, ale niewątpliwie nie w każdym sposobie postępowania z odciekami możliwa. W kontekście ww. cel i zakres pracy przedstawiono poprawnie i jest właściwy w odniesieniu do stawianej tezy.

### **Ogólna charakterystyka rozprawy**

W rozprawie przedstawiono b. obszerny i szczegółowy przegląd literatury (41 stron), charakteryzujący: składowiska odpadów, procesy w nich zachodzące, w tym powstające odcieki, a ponadto: występowanie substancji humusowych w środowisku, procesy ich powstawania wraz z procesem ich humifikacji. W tym zakresie Doktorant odnosi się do teorii jakie pojawiają się w lit., poczynsz od ligniono-białkowej poprzez teorie polifenoli, fenolowo-białkową aż do koncepcji nanorurek kwasów humusowych, w których nanocząsteczki samoistnie organizują się w związki tworzące substancje humusowe (nanofabrykacja).

Ciekawie opisano także modele statystyczne procesu humifikacji i to co stanowi podstawę badań przedstawionych w rozprawie - metody ekstrakcji substancji humusowych, poczynsz od zastosowania najpowszechniejszej grupy rozpuszczalników, tj. odczynników nieorganicznych (NaOH – jako najskuteczniejszy w izolacji ilościowej substancji humusowych, łatwy do usunięcia poprzez ekstrakcję za pomocą HCl, ale pozwalający uzyskać jedynie kwasy fulwowe itp.) i organicznych (m.in. żywice anionowe, tlenki glinu, agar, polistyren) oraz innych odczynników chemicznych, które mogą, ale nie muszą mieć wpływu na izolowaną substancję (tu omówiono najczęściej stosowane procesy strącania oraz coraz bardziej popularne metody wykorzystujące chromatografię żelową). Nieco miejsca poświęcono także jednej z zalecanych żywic, które nie powodują efektu frakcjonowania (XAD Amberlite - niejonowe kopolimery), a charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą oraz makroporami i są zdolne do adsorbowania niejonowych (obojętnych) substancji humusowych.

Kolejne podrozdziały stanowią omówienie zagadnienia podziału, składu oraz ilorazów atomowych substancji humusowych i ich składu grupowego. Przedstawiono także ich wzory strukturalne, omówiono pozostałe ich właściwości, w tym charakterystyczne reakcje chemiczne, pozytywne i negatywne właściwości kwasów fulwowych oraz metody ich usuwania, wskazując głównie na usuwanie składników naturalnej materii organicznej (NMO) **z wody pitnej (poprawnie powinno być wody przeznaczonej do spożycia)**, która jest obecnie jednym z głównych problemów w zakładach uzdatniania wody, ze względu na to, że stają się one prekursorami ubocznych produktów dezynfekcji podczas chlorowania wody. W tej sytuacji jednym ze sposobów usuwania substancji humusowych (głównego składnika NMO) zdają się być zmodyfikowane minerały ilaste.

**Uwerturą do części badawczej jest** charakterystyka wybranych do badań składowisk odpadów komunalnych (**rozdział 3.**), które różniły się m.in. charakterystyką składowanych odpadów, wiekiem (czasem eksploatacji, sposobem eksploatacji oraz charakterystyką i wielkością obszarów gospodarki odpadami). Pierwszym i zarazem największym z nich jest składowisko odpadów komunalnych Barycz w Krakowie, które przyjmuje odpady z miasta Kraków, wraz z pobliskimi miejscowościami. Drugim co to wielkości jest składowisko odpadów komunalnych zlokalizowane w Promniku. Składowisko obsługuje miasto Kielce wraz z pobliskimi miejscowościami. Ostatnim i najmniejszym składowiskiem jest Kępny Ług znajdujący się we Włoszczowie, które obsługuje miasto Włoszczowa oraz ościennie gminy. Wszystkie wymienione składowiska posiadają instalację do odgazowania złoża odpadów oraz drenaż zbierający odcieki, które gromadzone są w zbiornikach odciekowych i okresowo wywożone lub transportowane za pośrednictwem kanalizacji do oczyszczalni ścieków.

W rozdziale 3. podano także charakterystykę lokalizacyjną, z uwzględnieniem form przyrody oraz aktualnego stanu środowiska (źródła zanieczyszczeń oraz wybrane emisje) badanych składowisk oraz wskazano na morfologię składowanych na nich odpadów. Podjęto także próbę wskazania ich oddziaływania na środowisko, jednak dane są fragmentaryczne i zróżnicowane w ilości, zakresie i jakości danych (np. składowisko: Barycz – oddziaływanie na: stan powietrza 2000-2004, wody powierzchniowe 1997-2011, wody podziemne 1007-2001 i 2997-2011, Promnik - na wody podziemne 2015, odcieki 2012- 2015 – wzrost zanieczyszczeń i Włoszczowa brak danych o jakości wód itp).

Składowiska odpadów komunalnych wybrane do badania odcieków dobrano dość poprawnie, i tak.: **1/** duży obiekt o pow. 36 ha w **Baryczy** (Kraków), gdzie odpady komunalne deponowane są od 1974 r.. **2/składowisko Promnik** 16,5 ha eksploatowane od 1992 r (woj. Świętokrzyskie) **niestety** o odmiennym składzie odpadów, a tym samym i odcieków (**opis w tekście trochę mało zrozumiały** „„ cyt... Na składowisku odpadów komunalnych powstają dwa rodzaje ścieków: przemysłowe oraz bytowe. Ścieki bytowe pochodzą z pomieszczeń biurowo – socjalnych znajdujących się na składowisku i wywożone są regularnie do Oczyszczalni Ścieków w Sitkówce (Siemieniec i inni, 2015). Ścieki przemysłowe powstają w wyniku kilku procesów. Pierwszym z nich jest myjnia sprzętu składowiskowego, która posiada zamknięty obieg wody wyposażony w separator zanieczyszczeń. Oczyszczona woda zawracana jest do ponownego mycia dlatego myjnia nie jest źródłem emisji zanieczyszczeń do środowiska. Kolejnym jest tzw. brodzik dezynfekcyjny, którego wody przepompowywane są do zbiornika na odcieki i okresowo wywożone na oczyszczalnię ścieków. Głównym źródłem ścieków przemysłowych o największym ładunku zanieczyszczeń są wody odciekowe, powstające w wyniku infiltracji wód opadowych i roztopowych przez zdeponowane na składowisku odpady. Ujmowane odcieki za pomocą drenażu, trafiają do studni zbiorczej, skąd są przepompowywane do zbiornika na odcieki. W okresach letnich, odcieki są recyrkulowane na obecnie eksploatowanej czasie składowiska, a nadmiar jest okresowo wywożony do Oczyszczalni Ścieków w Sitkówce. Całkowita ilość odcieków w ciągu roku wynosi ok. 40 000 m<sup>3</sup> (Siemieniec i inni, 2015). Wody opadowe ujmowane są za pomocą systemu kanalizacyjnego i odprowadzane na tereny zielone składowiska odpadów, zgodnie z uzyskanym pozwoleniem wodno-prawnym...”); **3/ składowisko odp. komunalnych Kępny Ług** o pow.2 ha eksploatowane od 1992 r. (Włoszczowa – woj. Świętokrzyskie) to najmłodsze, najmniejsze i najlepiej zorganizowany obiekt (odgazowanie - 8 studni, odcieki do zbiornika retencyjnego- zraszanie i do oczyszczalni ścieków, instalacja do MBP). Natomiast wszystkie obiekty był podobnie eksploatowane (warstwowo) i zagęszczane kompaktorem do warstwy około 2 m, dezynfekowane oraz izolowane warstwą ziemi lub drobnego gruzu budowlanego. Mimo podobnego sposobu eksploatacji, ale ze względu na częściowo odmienne pozostałe kryteria, składowisko Kępny Ług nie generuje znaczących zanieczyszczeń wpływających na stan jakości powietrza, wód powierzchniowych i podziemnych oraz gleby.

W rozdziale 4. Badania własne, w podrozdziale 4.1. opisana została poprawnie i wyczerpująco metodyka badawcza i analityczna badań własnych, w tym metodyka izolacji kwasów fulwowych, ich analiza jakościowa i ilościowa oraz procedura zastosowanego mikrobiotestu fitotoksyczności Phytotoxkit. ...Moją wątpliwość budzi jedynie określenie „w sposób permanentny pobierano odcieki” – proszę wyjaśnić.

W rozdziale **Opis i analiza wyników badań własnych** zawarto szczegółową analizę wyników z przeprowadzonych badań kwasów fulwowych, wyekstrahowanych z odcieków wybranych trzech składowisk odpadów komunalnych w zakresie odpowiadającym zaproponowanej metodyce, w tym analiza składu elementarnego i zanieczyszczeń kwasów fulwowych, ilorazy atomowe składu pierwiastkowego kwasów fulwowych oraz ich widomo w podczerwieni. Niezwykle istotną częścią pracy jest ocena przydatności kwasów fulwowych izolowanych z odcieków składowisk odpadów jako substancji odżywczych wzbogacających glebę (zgodnie z tytułem i tezą pracy). Do oceny ww. przydatności wyizolowanych kwasów fulwowych z odcieków ze składowisk odpadów zastosowano właściwie dobrany mikrobiotest fitotoksyczności Phytotoxkit. Wykorzystano w nim 3 różne gatunki roślin: *Sorghum saccharatum*, *Lepidium sativum* oraz *Sinapis alba*. W przeprowadzonym badaniu zmiennymi niezależnymi (wartości spośród zmiennych, które zostały zmieniane) było stężenie kwasów fulwowych, rodzaj podłoża badawczego oraz gatunki roślin, a zmiennymi zależnymi (mierzone wartości) były długości korzeni i pędów roślin oraz wpływ na kiełkowanie nasion podłoża badawczego w odniesieniu do podłoża referencyjnego. Analizę wyników wraz z analizą statystyczną testu Phytotoxkit i opisowymi charakterystykami rozkładu przedstawiono w sposób czytelny i poprawny.

**Kolejno przedstawiono analizę zbiorczą pozostałych czynników mających wpływ na otrzymane kwasy fulwowe (rozdział 4.2.5), gdzie bardzo szczegółowo i chronologicznie (tak samo dla każdego z analizowanych obiektów badań) opracowano charakterystykę składowanych odpadów (4.2.5.1), jednak są to dane literaturowe (tab.4.23 z 2003r.) i b. skrótowe dane dla badanych obiektów (tab.4.24) bez daty z jakiej pochodzą. Ww. dane nie wnoszą jednak do rozprawy niczego pomocnego dla przeprowadzanej oceny zbiorczej, a jedynie przedstawiony czas składowanie odpadów może pomóc w interpretacji składu analizowanych odcieków (oczywiście wraz ze składem odpadów).**

Nie widzę niedociągnięć w przedstawionej w tym podrozdziale analizie: składu elementarnego, ilorazów atomowych wyekstrahowanych kwasów fulwowych i ich zanieczyszczeń.

Przeprowadzona analiza zbiorcza widma IR kwasów fulwowych była w ocenianej rozprawie podstawą do wybrania próbek do wykonania testów oceniających przydatność kwasów fulwowych do nawożenia gleby. Bardzo ważne jest spostrzeżenie przedstawione w analizie zbiorczej wszystkich zaobserwowanych pasm, które wskazuje na zbliżoną budowę otrzymanych kwasów fulwowych ze składowisk w: Baryczy, Promniku oraz Kępnym Ługu, mimo iż zwrócono uwagę na pewne charakterystyczne różnice w budowie kwasów fulwowych wynikające „*najprawdopodobniej*” z charakterystyki składowanych odpadów, wieku i sposobu eksploatacji składowiska (choć z opisu wynika, że był on podobny). Za bardzo ważne analityczne spostrzeżenie Doktoranta uważam, **cyt... Warto zwrócić uwagę, że zanieczyszczenia kwasów fulwowych mogły również spowodować deformację widm oraz tworzenie nowych pasm, niezauważanych w pozostałych przebadanych próbkach...**

Ważnym wynikiem badań jest także stwierdzenie, że w większości przypadków, mikrozanieczyszczenia, które są zależne głównie od morfologii składowanych odpadów, w przypadku wapnia, potasu, baru, żelaza i aluminium (**czy na pewno są to jednak makro zanieczyszczenia?**) wykazują spadek zawartości wraz z wiekiem obiektu składowania odpadów, natomiast sód oraz fosfor wykazują największe stężenia w kwasach fulwowych pochodzących z najstarszego składowiska odpadów komunalnych (Barycz).

**Podsumowanie i wnioski końcowe przedstawione w rozdziale 5.** potwierdzają przydatność zastosowanej metody ekstrakcji kwasów fulwowych (niezanieczyszczonych) zalecanej przez Międzynarodowe Towarzystwo Substancji Humusowych (IHSS) – (wniosek 1). Tak jak należało



się spodziewać, wszystkie z badanych odcieków wykazywały obecność kwasów fulwowych (wniosek 2), a ich ilość była uzależniona nie tyle od ...charakterystyki składowiska odpadów... (cyt. Doktoranta), ale i od rodzaju składowanych odpadów – (wniosek 4) ( vide składowisko Promnik o zdecydowanie odmiennym składzie odpadów) oraz wieku obiektu (wniosek 3 i 5). Zatem słusznie i zgodnie z dotychczasową wiedzą opracowano wnioski 1 i 2, natomiast wnioski 6-8 to już konkretne i ciekawe osiągnięcia badawcze Doktoranta, które wydają się być mało kontrowersyjne. Właściwie przeprowadzony test Phytotoxkit pozwolił wykazać przydatność kwasów fulwowych do wzbogacania gleby pod uprawę roślin (teza, wnioski 8 i 9). Uzyskanie ujemnego wyniku testu na toksyczność dla roślin *Sorghum saccharatum*, *Lepidium sativum* oraz *Sinapis alba* jest pozytywnym, nie mniej jednak zauważono pozytywny wpływ stężenia kwasów fulwowych na wzrost ww. testowanych roślin tylko w określonym zakresie, a mianowicie do 2,78 g/dm<sup>3</sup>na, gdyż wyższe stężenia wywierały już toksyczny wpływ, ograniczając ich wzrost. Kierując się wynikiem testu poprawnie obliczono optymalną dawkę - 0,66 g/dm<sup>3</sup> - kwasów fulwowych, która w stosunku do próby referencyjnej powodowała wzrost testowanych roślin o 25,45%. Zgadzam się z Autorem, że szczegółowa znajomość kwasów fulwowych pozwoli na ograniczenie negatywnych skutków, jakie mogą wywierać na środowisko, a jednocześnie umożliwi ich praktyczne wykorzystanie. Jednak trochę nie doceniając świadomości naszego społeczeństwa pisze Autor, że badania te ...cyt... umożliwią zwiększenie świadomości społeczeństwa dotyczącej odcieków składowisk odpadów oraz zagrożeń z nimi związanych.

Wybrane drobne uwagi naniesiono w tekście **boldem** wraz **podkreśleniem**.

### **Podsumowanie**

Pan **mgr inż. Tomasz Orliński** wykazał się dobrą ogólną wiedzą teoretyczną z zakresu gospodarki odpadami (dyscyplina inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka), a jakość i poprawność przeprowadzonych badań na omawianych obiektach, wraz z interpretacją, można uznać jako umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Praca napisana jest poprawnie, logiczna chronologicznie, z dobrą dokumentacją wyników badań w postaci wykresów i zdjęć. Wykaz analizowanej literatury jest zbyt obszerny i niekoniecznie wykorzystany, bo byłoby to zasadne gdyby przedstawiono dyskusję otrzymanych wyników z danymi literaturowymi. To jest ten element, którego brakło mi w rozprawie doktorskiej.

Drobne uwagi, spostrzeżenia, a także osiągnięcia przedstawiłam szczegółowo powyżej. W świetle tego uważam, że rozprawa doktorska **mgr inż. Tomasza Orlińskiego pt. Kwasy fulwowe generowane na składowiskach odpadów i ich wykorzystanie do nawożenia gleb** zawiera wyniki badań, które można uznać jako oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, a także istotne w zakresie aplikacyjnym, więc tym samym wskazuję na spełnienie wymagań jakie ustawowo stawia się rozprawom doktorskim.

W tej sytuacji przedkładam wniosek o dopuszczenie **mgr inż. Tomasza Orlińskiego** do publicznej obrony, po przyjęciu przez Radę Dyscypliny/Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Krakowskiej, ponieważ praca doktorska odpowiada warunkom określonym w art. 13 ust.1. *Ustawy z dnia 14.03.2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14.03.2003 r.*

A handwritten signature in blue ink, consisting of stylized, cursive letters that appear to be 'T. Orliński'.