

Recenzja

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Tomasza Mariusza Orlińskiego pt:

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

Recenzowana praca zawiera 160 stron tekstu podzielonego na 5 rozdziałów - spis literatury liczący 240 pozycji, spis treści, tabel, rysunków i fotografii oraz streszczenie w języku polskim i angielskim. Na początku rozprawy doktorant formułuje cel i zakres prowadzonych badań, które skrótowo można przedstawić następująco:

- izolację kwasów fulwowych z odcieków pochodzących z trzech składowisk
- charakterystykę wyodrębnionych kwasów fulwowych
- ocenę przydatności kwasów fulwowych do nawożenia gleby
- opracowanie statystyczne otrzymanych wyników badań

Tak przyjęty program badań wskazuje na ich szeroki zakres i interdyscyplinarny charakter, wymagający od doktoranta nie tylko znajomości problematyki gospodarki odciekami, ale również zagadnień związanych z agrotechniką, toksykologią oraz nowoczesnych metod analizy chemicznej. Program ten jest bardzo ambitny, a tak szerokie ujęcie tematu stanowi dużą zaletę pracy. Sformułowana przez doktoranta teza pracy odbiega nieco od głównych wniosków z badań.

Drugi rozdział rozprawy zawiera przegląd literatury poświęconej odciekom i związkom humusowym. Doktorant bardzo szeroko omawia powstawanie, klasyfikację oraz właściwości fizyczne i chemiczne związków humusowych, w szczególności kwasów fulwowych. Literatura światowa na ten temat jest bardzo obszerna, ale brakuje pełnej zgodności autorów dotyczącej wielu aspektów tego zagadnienia, w szczególności kryteriów klasyfikacji związków humusowych. Doktorant przedstawił wybrane teorie dotyczące tego zagadnienia. Przedstawienie wszystkich teorii byłoby trudne ze względu na konieczne ograniczenia części literaturowej.

W trzecim rozdziale rozprawy doktorant przedstawia charakterystykę trzech składowisk odpadów będących źródłem badanych substancji humusowych. Rozdział ten wydaje się za długi (ponad 40 stron). Niektóre treści tego rozdziału nie mają bezpośredniego odniesienia do przedmiotu badań i mogłyby zostać usunięte lub znacznie skrócone.

Czwarty rozdział rozprawy poświęcony jest omówieniu badań własnych. W p. 4.1 doktorant opisuje metodykę badawczą. Kwasy fulwowe wyodrębniane są, po wytrąceniu kwasów huminowych i humin przy pH 2, za pomocą szerokoporowatej żywicy anionowej Amberlit XAD 1180. Metodyka ta, w różnych modyfikacjach, jest powszechnie stosowana do wyodrębniania związków humusowych z fazy wodnej. Doktorant nie podaje charakterystyki stosowanego anionitu.

Do charakterystyki wyodrębnionych kwasów fulwowych doktorant stosuje nowoczesne metody analizy chemicznej. Analizę elementarną (C, H, N) przeprowadza za pomocą aparatu Flash EA firmy Thermo. Do oznaczania zawartości metali (Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg i Ni) stosowana jest metoda ICP-OES. Inne pierwiastki (P, Si, Br, Cl), określane jako mikrozanieczyszczenia, oznaczane są metodą fluorescencji rentgenowskiej WD-XRF. Zawartość popiołu oznaczana jest grawimetrycznie. Dodatkową charakterystykę kwasów fulwowych doktorant dokonuje za pomocą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera. Doktorant nie podaje jaką techniką wykonywano widma (techniką odbiciową?).

Doktorant oznacza również stężenia kwasów fulwowych w badanych próbkach odcieków.

Do oceny przydatności kwasów fulwowych w nawożeniu gleb doktorant stosuje mikrobiotest fitotoksyczności Phytotoxhit. Procedura testu jest w monografii opisana szczegółowo, Pożądanym byłoby odnośnik do oryginalnej literatury. Jako podłoże badawcze stosowane są: gleba do kwiatów doniczkowych oraz specjalistyczny filtr papierowy. W badaniach stosowano różne dawki kwasów fulwowych. Test opiera się na ocenie spadku kiełkowania roślin oraz pomiarze długości korzeni i pędów.

Do lepszej oceny efektu nawożenia pożądane byłoby podanie dawek kwasów fulwowych w g/g.

Wyniki badań nad wyodrębnianiem kwasów fulwowych z odcieków oraz ich charakterystyka przedstawione są w trzech kolejnych podrozdziałach, oddzielnie dla każdego z trzech składowisk. W podobny sposób przedstawione są następnie wyniki badań testu fitotoksyczności.

Omówienie wyników badań nad składem pierwiastkowym kwasów fulwowych są najważniejszym i najciekawszym elementem rozprawy doktorskiej. Kompleksowych i szczegółowych badań nad związkami humusowymi w odciekach jest niewiele. W odróżnieniu od wód powierzchniowych i gleb, w odciekach, w szczególności ze składowisk mało ustabilizowanych, znajduje się wiele substancji (białka, węglowodany) które nie są kwasami fulwowymi, ale w procedurze ich wyodrębniania nie są zazwyczaj od nich oddzielane. Utrudnia to interpretację otrzymanych wyników badań. Zjawisko to występuje też w przypadku próbek kwasów fulwowych badanych przez doktoranta. Świadczą o tym wysokie zawartości siarki w trzech próbkach, popiołu w dwóch próbkach i krzemu w jednej próbce.

Wyniki badań nad zawartością głównych pierwiastków w kwasach fulwowych i ilorazy atomowe (H/C, O/H, O/C i C/N) są w rozprawie doktorskiej przedmiotem wnikliwej dyskusji. Zaprezentowane są one graficznie i w postaci tabel. Na podstawie wartości tych ilorazów doktorant określa potencjalną budowę kwasów fulwowych, ich elementy strukturalne oraz obecność określonych związków w mieszaninie. Swoją interpretację doktorant opiera na dostępnej, najnowszej, oryginalnej literaturze. Zadanie to nie jest łatwe ponieważ dane literaturowe nie są i nie mogą być jednoznaczne. Niektóre ze stwierdzeń mogą się wydawać dyskusyjne, np. dotyczące pierścieni aromatycznych (aromatyczność) w strukturze kwasów fulwowych. W tym przypadku celowe byłoby określenie wartości parametru SUVA eluatu otrzymanego z kolumny anionitowej.

Doktorant wnikliwie analizuje wartości stosunku O/H i O/C w badanych kwasach fulwowych i wiąże te wartości ze stopniem humifikacji związków humusowych. Niektóre wnioski zawierają pewne nieścisłości. Niefortunny jest termin „stopień utlenienia molekuly”. Pojęcie „stopień utlenienia” w chemii dotyczy pierwiastka i ma inne znaczenie. Stosunek O/C informuje bardziej o obecności grup karboksylowych i struktur węglowodanowych, wbudowanych w strukturę kwasów fulwowych. Wolne węglowodany i wolne kwasy karboksylowe nie są zaliczane do kwasów fulwowych, ale niewielkie ich ilości mogą być obecne w badanej próbce.

Konfrontując swoje wyniki i wnioski z danymi literaturowymi doktorant krytycznie ocenia również wnioski innych autorów. Pewne niezgodności z wnioskami innych autorów dotyczące stosunku O/C doktorant tłumaczy różnym pochodzeniem kwasów fulwowych. Dostrzega również wpływ zastosowanej procedury badawczej na otrzymane wyniki.

Doktorant, odwołując się do danych literaturowych właściwie interpretuje stosunek C/N jako wskaźnika stopnia przemian substancji humusowych.

Wszystkie wnioski dotyczące stopnia przemian substancji humusowych w badanych odciekach mogłyby być potwierdzone bardziej szczegółową analizą odcieków z których kwasy fulwowe były izolowane. Szczególnie ważna byłaby znajomość takich parametrów jak: BZT5, ChZT, stosunek ChZT/OWO, TKN i azot amonowy. Również cenna byłaby znajomość stężenia kwasów huminowych.

Widma w podczerwieni dają mniej informacji od znajomości składu pierwiastkowego kwasów fulwowych. Powodem tego jest prawdopodobnie zanieczyszczenie próbek kwasów fulwowych substancjami mineralnymi. Otrzymane widma absorpcyjne różnią się od widm publikowanych w literaturze światowej. Intensywna absorpcja ok. 2800-2900 cm^{-1} , spowodowana „alifatycznym” wiązaniem C-H jest słabo widoczna, podobnie jak absorpcja ok. 3600 cm^{-1} spowodowana wiązaniem O-H.

Charakterystykę kwasów fulwowych dopełniają badania termograficzne których wyniki omówiono krótko przed wynikami badań spektroskopowych w podczerwieni. Otrzymana zależność ubytku masy w zależności od temperatury jest ciekawa, ale jej interpretacja wymaga dalszych, rozszerzonych badań.

Porównując wyniki otrzymane dla trzech składowisk o różnym stopniu stabilizacji odcieków doktorant stwierdza istnienie zależności pomiędzy wiekiem składowiska a zawartością węgla, tlenu i struktur aromatycznych w kwasach fulwowych – maleje zawartość tlenu a wzrasta węgla i aromatyczność.

Problemy z oczyszczeniem odcieków do poziomu umożliwiającego odprowadzenie ich do wód powierzchniowych nasuwa pytanie o możliwości ich rolniczego wykorzystania, do nawożenia gleb. Dotyczy to odcieków podczyszczonych, stabilnych i bezpiecznych. Szczególnie to może dotyczyć koncentratów po oczyszczaniu odcieków metodami membranowymi. Rygorystyczna gospodarka odpadami komunalnymi, eliminacja odpadów niebezpiecznych stwarza takie realne możliwości.

Wyniki testu Phytotoxkit daje wstępną i częściową odpowiedź na tak postawione pytanie. Stanowią one treść kolejnego podrozdziału rozprawy. Wyniki testu dla trzech testowych roślin przedstawione są graficznie i w postaci tabel. Jako podstawę oceny efektu zastosowania

kwasów fulwowych doktorant przyjmuje wartość procentową przyrostu długości korzeni rośliny oraz przyrostu liczby nasion kielkujących.

Dodatek kwasów fulwowych do gleby, jako nawozu organicznego, zwiększa produktywność gleby i pozwala uzyskać wyższe plony. Efekt ten zwiększa się wraz ze wzrostem dawki kwasów fulwowych i po osiągnięciu dawki optymalnej maleje. Po przekroczeniu pewnej, jeszcze wyższej dawki efekt staje się negatywny.

Kolejny punkt tego podrozdziału rozprawy poświęcony jest ocenie statystycznej wyników testu fototoksyczności. Zawiera on szereg interesujących elementów. Do określenia współzależności pomiędzy stężeniem kwasów a długością roślin doktorant wykorzystuje analizę korelacyjną. Wykorzystując program WolframAlpha i 3 równania wielomianowe doktorant konstruuje wykresy demonstrujące tę współzależność. Na wykresie pudełkowym doktorant przedstawia miary pozycyjne całkowitych długości roślin. Doktorant przeprowadza analizę rozkładu obserwacji, a jej potwierdzeniem są zaprezentowane histogramy. Doktorant przeprowadza testy Kołgomarowa-Smirnowa i Szapiro-Wilka i na wykresach normalności prezentuje ocenę normalności testowanych rozkładów.

W ostatnim punkcie tego rozdziału (4.2.5) doktorant przeprowadza dyskusję i podsumowuje najważniejsze elementy rozprawy. Doktorant prawidłowo określa związek pomiędzy składem pierwiastkowym kwasów fulwowych i obecnością substancji mineralnych (popiół) a wiekiem składowiska. Wraz z wiekiem składowiska rośnie w kwasach fulwowych zawartość węgla a maleje zawartość wodoru, a w większym stopniu tlenu, co doktorant tłumaczy przemianami materii organicznej w odciekach. Wniosek ten doktorant mógł związać z danymi dotyczącymi stężenia kwasów fulwowych w badanych trzech próbkach odcieków, zamieszczonymi w końcowym podsumowaniu. Jednak stwierdzenie doktoranta „że z wiekiem zalegania odpadów na składowiskach kwasy fulwowe zbliżają się charakterystyką do kwasów huminowych” należałoby doprecyzować.

Otrzymane wyniki i wnioski doktorant porównuje z danymi i wnioskami autorów innych publikacji, właściwie interpretując przyczyny rozbieżności między nimi.

Ostatnim rozdziałem rozprawy jest podsumowanie w którym doktorant krótko przedstawił najważniejsze elementy pracy.

Spis literatury jest bardzo bogaty – zawiera około 240 pozycji. Mógłby być o połowę krótszy – nie na wszystkie pozycje doktorant powołuje się w tekście.

Ocena ogólna

Treść przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej składa się z dwóch głównych, różniących się, ale związanych ze sobą elementów. Pierwszy element rozprawy dotyczy obszernej charakterystyki kwasów fulwowych, pochodzących z trzech składowisk, różniących się stopniem stabilizacji. Drugi element zawiera wyniki badań nad oceną przydatności kwasów fulwowych jako substancji odżywczych w uprawie roślin, wraz ze statystyczną oceną wyników badań. Doktorant łączy ze sobą te elementy, co jest ujęciem bardzo oryginalnym i stanowi dużą zaletę rozprawy.

Realizacja tak szerokiego i zróżnicowanego programu badań wymagała od doktoranta szerokiej i pogłębionej wiedzy z kilku dyscyplin naukowych – chemii, gospodarki odpadami, agrotechniki i statystyki. Doktorant spełnił te wymagania, a uzyskane wyniki zawierają kilka elementów nowatorskich.

Badania nad właściwościami substancji humusowych pochodzących z odcieków odpadów komunalnych jest niewiele. Z uwagi na zróżnicowanie tych właściwości, wynikające głównie z różnego stopnia stabilizacji składowisk, wiedza na ten temat jest jeszcze skąpa. Dzięki zastosowaniu nowoczesnych metod analizy chemicznej i wyciągnięciu wielu cennych wniosków, badania doktoranta wnoszą znaczący wkład w rozwój tej wiedzy.

Substancje humusowe są głównym składnikiem wielu nawozów organicznych. Ocena efektu substancji humusowych zawartych w odciekach jako składnika nawozu organicznego jest zagadnieniem bardzo aktualnym. Obszerne i nowatorskie badania doktoranta, mimo iż ograniczone do kwasów fulwowych, należy uznać za bardzo wartościowe. Na tym wstępnym etapie badań otrzymane wyniki mają przede wszystkim wartość poznawczą. Wartość ta jest znacznie wzmocniona bardzo szczegółową oceną statystyczną.

Bardzo obszerne, interdyscyplinarne badania przeprowadzone przez doktoranta były bardzo pracochłonne i wymagały dużej wiedzy. Z tego powodu należy ocenić rozprawę doktorską mgr. inż. Tomasza Orlińskiego bardzo wysoko. Ocenę tę tylko w niewielkim stopniu obniżają pewne uchybienia zawarte w rozprawie. Nie można stawiać doktorantowi zarzutu że nie rozszerzył zakresu badań o pewne elementy już wymienione wyżej. Inne drobne uchybienia dotyczą nazewnictwa odnoszącego się głównie do spektrometrii IR i numeracji podrozdziałów. .

Oceniam, że rozprawa doktorska mgr. inż. Tomasza Orlińskiego pt. *Kwasy fulwowe generowane na składowiskach odpadów i ich wykorzystanie do nawożenia gleb* spełnia wymagania określone w art. 13 ust. 1, ustawy z dnia 14.03.2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. W związku z powyższym wnioskuję o dopuszczenie mgr. inż. Tomasza Orlińskiego do publicznej obrony.

Mając na uwadze wysoką ocenę merytoryczną uznaję powyższą rozprawę za wyróżniającą i stawiam taki wniosek do Wysokiej Rady Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Krakowskiej.

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized, cursive letter 'T' followed by a small flourish.