P. Prof. A. Anielak

Instytut Oceanologii PAN
Zakład Chemii i Biochemii Morza
prof. dr hab. inż. Janusz Pempkowiak

ADMINISTRACJA
Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki
23 PAŹ. 2019
Wpłynęło dnia.....
Nr 2066 szt. .....

DZIEKAN
Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki
Politechniki Krakowskiej
dr hab. inż. Stanisław M. Rybicki, prof. PK

**Recenzja rozprawy doktorskiej**
**pt. „Ilościowa i jakościowa analiza kwasów fulwowych pochodzących z Oczyszczalni Ścieków Płaszów w Krakowie"**
**autorstwa mgr inż. Dominiki Łomińskiej-Płatek**

Recenzja została napisana w odpowiedzi na pismo nr S0-520-1753/19.RKP przesłane z Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Krakowskiej datowane 23.09.2019 r (podpis nieczytelny), i wcześniejszą uchwałę Rady tego Wydziału, z dnia 18.09.2019 r.

Oceniana rozprawa jest ukoronowaniem pracy doktorskiej p.mgr inż. Dominiki Łomińskiej-Płatek wykonanej, pod kierunkiem prof. Anny Anielak, w Katedrze Technologii Środowiskowych, w Wydziale i Inżynierii Środowiska (obecnie Inżynierii Środowiska i Energetyki) Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki.

W skład rozprawy wchodzą: strona tytułowa, spis treści, zestawienie symboli, osiem rozdziałów opatrzonych numerami które składają się na trzy części: A. Wprowadzenie do badań (1. Wprowadzenie, 2. Przegląd literatury, 3 Teza, cele i zakres pracy badawczej), B. Badania własne (4. Metodyka badań, 5.Opis i analiza wyników badań, 6. Zbiorcza analiza wyników badań 7. Bilans ilościowy kwasów fulwowych), C. Podsumowanie i wnioski, Ponadto rozprawa zawiera streszczenie – w języku polskim i angielskim oraz, pozbawione numerów wykazy: piśmiennictwa, rysunków, tabel i stosowanych symboli - razem 192 strony. Do rozprawy dołączona została płytka zawierająca streszczenie i treść recenzowanej rozprawy doktorskiej.

Rozprawa dotyczy oceny jakościowej i ilościowej kwasów fulwowych występujących w ściekach (surowych i oczyszczanych) oraz osadach ściekowych z ciągu oczyszczalni ścieków wykorzystującej metody wysokosprawne, oraz ilościowego bilansu kwasów fulwowych w tej samej oczyszczalni. Kwasy fulwowe, które stanowią frakcję substancji humusowych, są immanentnym składnikiem środowiska przyrodniczego. Obecność kwasów fulwowych w wodzie surowej komplikuje technologię oczyszczania wody. Usuwanie kwasów fulwowych z wody przeznaczonej do picia jest niezbędne dla zapewnienia jej odpowiedniej jakości. Efektywność

ul. Powstańców Warszawy 55, Sopot
E-mail: pempa@iopan.gda.pl
Tel. (058) 5517281
Fax: (058) 5512130

usuwania zależy od właściwości tych kwasów uwarunkowanych rodzajem i proporcją substratów organicznych oraz stężeniem i składem gatunkowym organizmów uczestniczących w transformacji biochemicznej.

Kwasy fulwowe powstające w trakcie oczyszczania ścieków stanowią nową jakość w 'światku' substancji humusowych. Wyniki badań dotyczące ich właściwości i efektywności powstawania są ze wszech miar pożądane. Praca doktorska p. mgr inż. Dominiki Łomińskiej-Płatek dotyczy zatem zagadnień aktualnych, istotnych poznawczo i o dużym znaczeniu praktycznym.

Kwasy fulwowe są mieszaniną związków organicznych o dużym udziale tlenowych grup funkcyjnych, w tym karboksylowych i fenolowych. Ich cząsteczki mają właściwości hydrofilowe, a roztwory- charakter słabo-kwaśny. Badania większości właściwości kwasów fulwowych wymagają ich wcześniejszego wyodrębnienia z wody. Od lat stosuje się w tym celu procedurę dwuetapową: sorpcję na adsorbencie i oczyszczanie na kationicie. Stosuje się tu adsorpcję na sorbentach stałych z zakwaszonych roztworów wodnych, a następnie desorpcje zaadsorbowanych substancji roztworami alkalicznymi. W środowisku kwaśnym następuje protonowanie anionów organicznych i zmniejszenie polarności cząsteczek- umożliwia to adsorpcję. W roztworach alkalicznych zachodzi ponowna dysocjacja grup karboksylowych i fenolowych, wzrasta polarność cząsteczek i ich desorpcja. Po desorpcji kwasy fulwowe występują w roztworze w formie zdysocjowanej, wobec nadmiaru zasady. Kationy usuwane są z roztworu w wyniku wymiany jonowej. Stosuje się silny kationit w formie wodorowej, z nadzieją że zostaną usunięte kationy, nastąpi protonowanie cząsteczek kwasów fulwowych, i uzyska się roztwór zawierający czyste kwasy- a po usunięciu wody- kwasy w formie stałej. Kwasy fulwowe są zatem zdefiniowaną operacyjnie mieszaniną substancji organicznych- podajemy sposób ich oddzielania od innych składników roztworu lub próbki stałej. Uzyskanie powtarzalnych wyników wymaga stosowania powtarzalnej procedury, np. gabarytów filtra i szybkości przepływu cieczy (w badaniach laboratoryjnych mówimy często o kolumnie i roztworze). Właściwości fizyczne i chemiczne tak pozyskanych substancji np. absorpcja promieniowania elektromagnetycznego, skład pierwiastkowy, liczba grup funkcyjnych mieszczą się w zakresach dobrze opisanych w piśmiennictwie przedmiotu. Ilościowe wskaźniki tych właściwości np. współczynniki absorpcji

uzależnione są od środowiska z którego kwasy zostały wyodrębnione a przedtem, jak wspomniałem wyżej, procesów biochemicznych i prekursorów.

Doktorantka zastosowała ten wypróbowany schemat izolowania kwasów fulwowych ze ścieków i z osadu czynnego, a następnie badania ich właściwości. W obu przypadkach kluczowe jest wstępne usunięcie zawiesiny i koloidów. Do izolacji kwasów fulwowych zastosowano sączenie przez kolumny wypełnione: adsorbentem- był to Amberlit XAD 16, desorpcję zasadą sodową i usuwanie kationów w kolumnie wypełnionej Kationitem Lewatit MonoPlus 112 z grupami sulfonowymi w formie wodorowej. Badane właściwości obejmowały: skład pierwiastkowy, obecność mikroskładników, widma absorpcyjne w podczerwieni, widma termo-grawimentryczne- czyli widmo ubytku masy przy podgrzewaniu. Oceniam że procedura izolacji i metody stosowane do badania właściwości wyizolowanych kwasów fulwowych są prawidłowe, chociaż zakres mierzonych właściwości jest, raczej, skromny. Do tej części rozprawy zgłaszam następujące uwagi i pytania: czy rozważano zastosowanie widm absorpcyjnych uv/vis- najprostszego i bardzo efektywnego sposobu charakteryzowania właściwości kwasów fulwowych, jak wytłumaczyć znaczne i zróżnicowane stężenie popiołu w kwasach fulwowych, wreszcie czy upewniano się że wstępne sączenie na usuwało z roztworu drobne zawiesiny i koloidy- szczególnie z roztworów osadu czynnego.

Kwasy fulwowe izolowano z ścieków i osadów ściekowych pobranych w węzłach linii technologicznej oczyszczania scieków.. Uzyskane wyniki dobrze dokumentują stopniowe zmiany stężenia, oraz zmiany składu pierwiastkowego i innych właściwości wyodrębnionych kwasów. Zaobserwowane zmiany ilorazów pierwiastkowych, obecności/lub nie pasm absorpcyjnych w widmach ir i intensywności tych pasm, interpretowano jako przejaw postępującej kondensacji i aromatyzacji cząsteczek kwasów fulwowych w ciągu technologicznym oczyszczania ścieków.

Uznaję taka interpretacje za nowatorską i właściwą w odniesieniu do rozpuszczonych w ściekach kwasów fulwowych. Jeśli chodzi o kwasy fulwowe z osadu czynnego- nie mam takiej pewności. Proszę zatem Doktorantkę o dodatkowe wyjaśnienie:

- jakie jest źródło kwasów fulwowych w ściekach w dalszych etapach procesu oczyszczania ścieków, skoro związki te zostały usunięte na początku linii technologicznej

- jakie jest źródło kwasów fulwowych w osadzie czynnym na końcowych etapach procesu oczyszczania
- jak zdefiniowano kwasy fulwowe osadu czynnego

Na uwagę zasługuje przeprowadzony przez Doktorantkę bilans kwasów fulwowych doprowadzanych do i odprowadzanych z oczyszczalni ścieków Płaszów. Dostrzegamy tu że w oczyszczalni wytwarzane jest około 450kg/dobę kwasów fulwowych w oczyszczonych ściekach i 215 kg/dobę w osadzie nadmiernym. Kwasy te powstają jako wynik procesów zachodzących z udziałem specyficznego zespołu organizmów heterotopowych. Zatem, zapewne odbiegają składem i właściwościami of 'naturalnych kwasów' z wód powierzchniowych. Wprowadzenie do odbiornika i ogólniej do środowiska 450kg/dobę kwasów fulwowych o specyficznych właściwościach jest istotnym aspektem badań wykonanych przez Doktorantkę. Ponieważ nie znalazłem w rozprawie informacji na ten temat proszę o wyjaśnienie, chociażby na podstawie oszacowania, jaką część ładunku naturalnych kwasów fulwowych niesionych przez wodę rzeczną stanowią kwasy fulwowe odprowadzane do rzeki z oczyszczalni. Ponadto proszę by Doktorantka wyjaśniła czy kwasy fulwowe z oczyszczalni różnią się od swoich odpowiedników- naturalnych kwasów fulwowych z wody rzecznej.

Pani mgr inż Dominika Łomińska-Płatek nie tylko wykazała wspomniane efekty, ale też zaproponowała wiarygodne wyjaśnienie zmian właściwości kwasów fulwowych w ciągu technologicznym oczyszczalni. Autorka wykazała także że większość znaczna część ładunku kwasów fulwowych związana jest z organizmami osadu czynnego.

W ten sposób Autorka udowodniła tezę pracy, iż kwasy fulwowe tworzą się w ściekach, że są sorbowane przez organizmy osadu czynnego, a wypadkowa tych procesów- kwasy fulwowe w oczyszczonych ściekach odprowadzane są do rzeki Drwiny. Jednak pełne zaakceptowanie przyjętego toku postępowania oraz interpretacji uzyskanych wyników wymaga wyjaśnienia szeregu kwestii.

- Amberlit XAD 16 to jonit czy adsorbent
- Jak wyjaśnić olbrzymie stężenie chloru i krzemu w niektórych 'izolatach'.
- Na czym polega izolacja kwasów fulwowych z osadu czynnego

Niezależnie od zgłoszonych wyżej wątpliwości, w rozprawie znalazłem szereg pomyłek merytorycznych i rzeczowych o mniejszej wadze. Nie mają one wpływu na

interpretację wyników. Wymieniam je raczej ze względów dydaktycznych. Również po to, aby wzmocnić w Autorce rozprawy przekonanie, że przed wykorzystaniem należy sprawdzać informacje nawet, jeżeli były wcześniej opublikowane. I tak: w rozprawie stosuje się zastępczo określenia: 'masa', 'stężenie' i 'zawartość' (np. str 62), metale ciężkie zdefiniowano jako pierwiastki o masie właściwej > 4,5g/cm3 i zaliczono do nich bar (np.tab.5.29), nie podano definicji określenia 'pierwiastki śladowe'- a zaliczono do nich krzem i chlor występujące w analizowanych 'izolatach' w stężeniu odpowiednio 540 mg/g i 570 mg/g (np.tab.5.11-Cd i tab.5.23-Mn), cyfry znaczące przy zapisie wielu wyników są nierealistyczne (np. barwa i mętność, tab.5.1.5), Autorka nie przestrzega wpajanej uczniom szkół podstawowych zasady, że w tablicach liczby powinny być zapisywane w taki sposób, aby jednostki wypadały pod jednostkami, dziesiątki pod dziesiątkami itd. (np. tab. 6.12), często podpisy pod rysunkami i nagłówki tablic tłumaczą jak interpretować zawartość, zamiast opisywać ich zawartość, w przypadku sprzecznych informacji zaczerpniętych z piśmiennictwa należy rozbieżność komentować a nie biernie przytaczać sprzeczne dane (np. dopuszczalne stężenie ogólnego węgla organicznego- OWO tab.2.8 i 2.9), Jak wspomniałem zgłoszony szereg wątpliwości ma na celu zwrócenie Autorce uwagi, że zamieszczanie w rozprawie informacje winny być sprawdzone, a forma ich prezentacji przemyślana. Nie mają one istotniejszego znaczenia dla sposobu interpretacji wyników i nie wymagają odpowiedzi ze strony Autorki.

Obowiązki recenzenta nakazują także, abym ustosunkował się do koncepcji ocenianej rozprawy doktorskiej. Uznaję, że poszczególne części rozprawy mają właściwe proporcje, zaś Przegląd piśmiennictwa (pomijając brak definicji substancji humusowych i kwasów fulwowych) dobrze wprowadza czytelnika w zawiłości 'świata' substancji humusowych. Autorka posługuje się językiem żywym, ale często nieprecyzyjnym, np. Doktorantka używa wymiennie określenia stężenie i zawartość(?) , pisze że bada 'próby' a nie próbki (?)kwasów fulwowych, skład jest 'pierwiastkowy' a nie 'elementarny' (np.str.5), mówi się 'w przeliczeniu na masę bezpopiołową', a nie 'w masie bezpopiołowej', o 'składzie pierwiastkowym' a nie o 'zawartości pierwiastków elementarnych' (np.str.59), białe ziarna nie mogą mieć pH 7,0, należy pamiętać że 'zmniejszenie' dotyczy 'stężenia metali ciężkich' a nie 'metali ciężkich' (np.str.39), $\rho$ to masa właściwa lub gęstość a nie gęstość właściwa (str. 8). Pod względem edytorskim rozprawa reprezentuje dobry poziom. Kolorowe ryciny

ułatwiają śledzenie toku rozumowania Autorki. Piśmiennictwo obejmuje około dwustu pięćdziesięciu współczesnych pozycji literaturowych. Informacje bibliograficzne nie są, niestety, zapisane w konsekwentny sposób, a czasami są niekompletne lub ich brak. Podzielenie rozprawy na wiele (8) rozdziałów umożliwiło ograniczenie hierarchii rozdziałów do trzech poziomów, ale niepotrzebnie dzieli rozprawę na wiele segmentów. Tym niemniej oceniam, że rozprawa została zredagowana w sposób 'przyjazny' dla czytelnika co zwiększa pozytywny jej odbiór.

Podsumowanie

Oceniam, że miałem okazję recenzować bardzo interesującą rozprawę doktorską dotycząca technologii wody i ścieków. Stosując sprawdzoną metodę izolacji Pani mgr inż. Dominika Łomińska-Płatek pozyskała próbki kwasów fulwowych z ścieków i osadów ściekowych i zbadała wybrane właściwości pozyskanych kwasów fulwowych. Analiza wyników umożliwiła Autorce dokonanie uogólnień, które stanowią istotne novum w badaniach substancji humusowych i w technologii wody i scieków. Spośród nich najważniejsze jest udokumentowanie, że kwasy fulwowe ścieków i osadów ściekowych różnią się istotnie.

Zgłoszone uwagi i pytania, po części, nie dziwią, jeśli uwzględni się olbrzymi zakres pracy i wielowątkowe omawianie zagadnień. Niektóre ze zgłoszonych uwag mają charakter dyskusyjny, a niedostatki formy nie wpływają na wysoką ocenę merytoryczną recenzowanej rozprawy. Spodziewam się, że uzyskam wyczerpujące odpowiedzi na zgłoszone uwagi merytoryczne

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Łomińskiej-Płatek spełnia wymogi określone w Ustawie o tytułach i stopniach naukowych. Wnioskuję, by Wysoka Rada Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Krakowskiej dopuściła Autorkę do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę dojrzałą koncepcję pracy, oraz osiągnięcia merytoryczne udokumentowane w rozprawie, wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej Pani mgr inż. Łomińskiej-Płatek.

Gdańsk 21 październik, 2019.