

Poznań, 16.01.2019 r.

**RECENZJA**

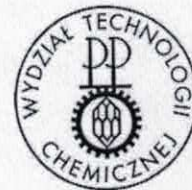
**rozprawy doktorskiej zatytułowanej**

**„Odcieki ze składowisk odpadów komunalnych jako potencjalne źródło zanieczyszczenia  
środowiska wodnego”**

**realizowanej przez Panią mgr Justynę Kapelewską pod kierunkiem naukowym Promotora  
Pani prof. dr hab. Joanny Karpińskiej, oraz Promotora pomocniczego Pani dr Urszuli  
Kotowskiej**

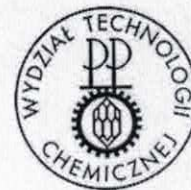
*Podstawą wydania opinii o wymienionej rozprawie jest pismo Pani prof. dr hab. Beaty Godlewskiej-  
Żyłkiewicz, Dziekana Wydziału Biologiczno-Chemicznego Uniwersytetu w Białymstoku z dnia 12  
grudnia 2018 roku (WBCh-277/18).*

Przedstawiona do recenzji dysertacja doktorska „Odcieki ze składowisk odpadów komunalnych jako potencjalne źródło zanieczyszczenia środowiska wodnego” została przedstawiona w formie klasycznej monografii i liczy 205 stron. Rozprawę podzielono na 6 wyraźnie wyodrębnionych części: 1. Spis skrótów i symboli, 2. Wstęp, 3. Część literaturowa, 4. Cel pracy, 5. Część eksperymentalna, 6. Podsumowanie i wnioski. Dodatkowo do pracy dołączono Spis rysunków i tabel, Aneks oraz Bibliografię. Rozprawa jest udokumentowana 42 rysunkami oraz 37 tabelami. Na bardzo dobrą znajomość literatury przedmiotu, przez Doktorantkę, wskazuje piśmiennictwo cytowane, które stanowi 236 aktualnych pozycji literaturowych (oraz dodatkowo 57 pozycji literaturowych w Aneksie), obejmujących artykuły z ostatnich lat, co potwierdza aktualność tematyki poddanej ocenie dysertacji. W zestawie cytowanej literatury znajdują się trzy publikacje, których współautorką jest Pani mgr Justyna Kapelewska. W tym miejscu należy podkreślić, że Doktorantka jest współautorką sumarycznie 5 prac opublikowanych w bardzo dobrych czasopismach o cyrkulacji międzynarodowej, których IF wynosi łącznie 18,689. Ponadto Pani mgr Justyna Kapelewska jest współautorką 1 pracy popularno-naukowej oraz 5 prac opublikowanych w monografiach pokonferencyjnych.



We Wstępie rozprawy Autorka krótko wprowadziła czytelnika w tematykę pracy wyjaśniając potrzebę utrzymania dobrego stanu zasobów wodnych, jako jedno z ważniejszych zadań stawianych współcześnie przed społeczeństwem. Poważne zagrożenie dla środowiska wodnego mogą stwarzać odcieki ze składowisk odpadów komunalnych, a należy sobie zdać sprawę, że nadal, niestety, jedną z podstawowych, chociaż najmniej pożądaných metod unieszkodliwiania odpadów jest ich składowanie. Odpady te niezależnie od zajmowanej powierzchni, swoim oddziaływaniem na środowisko (pylenie, skażenie wód powierzchniowych i podziemnych odciekami itp.) degradują dużo większe obszary, niż bezpośrednio zajmują. Badania prowadzone w latach 80. XX wieku na zlecenie Agencji Ochrony Środowiska USA dotyczące przenikania wycieków przez warstwy gliny pokazały, że warstwy te po 15 latach przepuszczały wycieki w ilości 825 dm<sup>3</sup>/ha dziennie. Stwierdzono także, że związki chemiczne mogą dyfundować przez warstwę gliny z szybkością 91,5 cm w ciągu 5 lat, a toksyczne substancje chemiczne były obecne w odciekach zarówno z wysypisk z substancjami niebezpiecznymi, jak i wysypisk odpadów komunalnych. W ostatnich latach szczególną uwagę poświęca się tzw. nowopojawiającym się zanieczyszczeniom (ECs). Tym pojęciem określa się związki, które mogą istnieć w środowisku od szeregu lat, lecz ich obecność została odkryta niedawno w wyniku opracowania procedur ich wydzielenia i zateżania, jak też wykorzystania nowoczesnych, czułych metod detekcji. Zainteresowanie tymi związkami wynika przede wszystkim z tego, że są one biologicznie aktywne oraz powodują udowodniony, negatywny wpływ na organizmy żywe, także na ludzi, m.in. z tego względu, że mogą przedostawać się do wód gruntowych.

Zdając sobie sprawę z tego zagrożenia, Pani mgr Justyna Kapelewska podjęła próbę określenia wpływu odcieków składowiskowych na wody gruntowe na podstawie zawartości związków z grupy ECs oraz wartości wybranych wskaźników zanieczyszczeń. Przedmiotem prowadzonych przez Doktorantkę badań były odcieki składowiskowe i wody gruntowe pobrane z terenu składowisk odpadów zlokalizowanych w województwie podlaskim (Zakład Unieszkodliwiania Odpadów Komunalnych w Hryniewiczach, Składowisko Odpadów Komunalnych w Uhowie oraz Zakład Przetwarzania i Unieszkodliwiania Odpadów w Czerwonym Borze). Dodatkowo zamiarem Autorki dysertacji było wyznaczenie ryzyka środowiskowego związanego z występowaniem analitów z grupy ECs w wodach gruntowych dla trzech poziomów troficznych (ryby, bezkręgowce, algi i sinice).

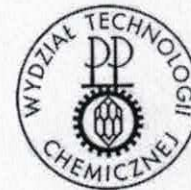


W ocenie recenzenta założone cele rozprawy są ambitne i wpisują się w najnowsze trendy chemii analitycznej, a w połączeniu z faktem, że Doktorantka podjęła się próby oceny szkodliwości nowopojawiających się zanieczyszczeń na ekosystem, praca posiada wysokie walory poznawcze. Istotnym elementem nowości naukowej jest opracowanie i zwalidowanie nowej procedury analitycznej mikroekstrakcji poprzez emulgację wspomaganą ultradźwiękami w połączeniu z chromatografią gazową ze spektrometrią mas (USAEME-GC/MS) do wydzielenia i oznaczania związków z grupy środków higieny osobistej m.in. parabenzenu i związków powierzchniowo czynnych, a także farmaceutyków, hormonów oraz bisfenolu A, a także przeprowadzenie procesu walidacji metody mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej połączonej z chromatografią gazową ze spektrometrią mas (SPME/GC-MS) do wydzielenia i oznaczania ftalanów w odciekach i wodach gruntowych.

W części literaturowej, podzielonej na dwa główne rozdziały, Pani mgr Justyna Kapelewska przedstawiła funkcjonowanie składowisk odpadów komunalnych, m. in.: przemiany zachodzące na składowisku wraz z upływem czasu składowania odpadów, bilans wody na składowisku oraz prawodawstwo dotyczące składowisk, odcieków i wód gruntowych. W drugim rozdziale części literaturowej, Doktorantka scharakteryzowała tzw. nowopojawiające się zanieczyszczenia. Autorka wskazała źródła przenikania do środowiska wodnego związków z grupy ECs, ich wpływ na ludzi i zwierzęta oraz problemy analityczne, na które natrafia się podczas ich oznaczania w próbkach środowiskowych.

Podsumowując część literaturową można stwierdzić, że została ona w prawidłowy sposób zaplanowana i przedstawiona. Zawiera właściwie dobrane i odpowiadające tematyce dysertacji rozdziały, wskazujące na dobre przygotowanie Pani mgr Justyny Kapelewskiej do zaplanowanych przez Nią badań i w konsekwencji logicznie uzasadniające sformułowany cel rozprawy.

W części eksperymentalnej Doktorantka przedstawiła opis pobierania próbek i ich przygotowania do analizy oraz zaprezentowała i skomentowała wyniki swoich badań wykonane w czterech etapach. W pierwszym etapie zastosowała technikę mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej do izolacji ftalanów, technikę mikroekstrakcji poprzez emulgację wspomaganą ultradźwiękami do izolacji analitów z grupy środków higieny osobistej, hormonów, farmaceutyków i bisfenolu A. W drugim etapie wydzielone związki Autorka badała techniką chromatografii gazowej ze spektrometrią mas. W trzecim etapie oznaczała wybrane wskaźniki zanieczyszczeń odcieków



składowiskowych i wód gruntowych. Każdy etap badań zawierał też doświadczenia optymalizacyjne, walidacje opracowanej metody i jej zastosowanie do analizy próbek rzeczywistych. W czwartym etapie Doktorantka obliczyła współczynnik ryzyka środowiskowego związany z obecnością ECs w wodach gruntowych oraz oceniła oddziaływanie składowisk na wody gruntowe. Część doświadczeń Autorka kończy podsumowaniem badań i wnioskami.

W mojej ocenie, doświadczenia zostały przeprowadzone w sposób staranny i klarowny, pozwalający na dokładne śledzenie badań i uzyskiwane postępy, a ich opis w pełni ujawnia logikę i systematyczność wykonywanych badań. Dyskusja otrzymanych wyników jest przekonująca i wyczerpująca, a wyciągnięte wnioski właściwe i trafne.

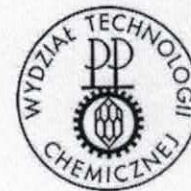
Bardzo dobre wrażenie zrobił także zakres podjętych przez Doktorantkę badań doświadczalnych. Autorka w przeprowadzonych badaniach analitycznych oznaczała, 24 wybrane związki z grupy ECs, zarówno w próbkach odcieków z 3 składowisk (łącznie przebadła 43 próbki odcieków składowiskowych), jak i w próbkach wód gruntowych (64 próbki). Oznaczyła także 11 wybranych wskaźników zanieczyszczeń w 31 próbkach odcieków składowiskowych i 84 próbkach wód gruntowych.

Biorąc pod uwagę fakt, że w literaturze brak jest doniesień o opracowaniu metod dotyczących oznaczania benzofenonu-2, benzofenonu-3, kamfory 4-metylobenzylidenowej, dietylostilbestrolu zarówno w odciekach składowiskowych jak i w wodach gruntowych oraz ftalanu di-*n*-propylu, estronu i  $\beta$ -estradiolu w wodach gruntowych, dlatego uzyskane przez Panią mgr Justynę Kapelewską wyniki należy uznać bezsprzecznie za nowość naukową i niewątpliwie za duże osiągnięcie badawcze Doktorantki.

Po lekturze dysertacji stwierdzam, że Pani mgr Justyna Kapelewska w pełni zrealizowała cele, które Sobie postawiła planując rozprawę doktorską. Poziom recenzowanej rozprawy świadczy o tym, że jej Autorka jest już w pełni ukształtowanym chemikiem analitykiem, potrafiącym zdefiniować aktualne cele badań, zrealizować je i następnie krytycznie ocenić uzyskane rezultaty.

W ocenianej, bardzo dobrze zredagowanej pracy znalazłam nieliczne błędy edytorskie, które przytaczam wyłącznie z obowiązku recenzenta:

Ponieważ Autorka zdecydowała się umieścić w pracy spis stosowanych akronimów to wydaje się niepotrzebne wyjaśnianie tych skrótów ponownie w treści rozprawy.



Str. 17/18: „W roku 2000, 2005, 2010, 2015 i 2016 ogólna liczba wytwarzanych odpadów pozostawała mniej więcej na tym samym poziomie, tj. ok. 140000 tys. ton rocznie, gdzie odpady komunalne nie przekraczały 10% ogólnej liczby odpadów.” W układzie SI stosujemy Mg zamiast ton, wydaje się, że lepiej zamiast „gdzie odpady komunalne”, należałoby napisać, w których odpady komunalne.

Str. 25: w równaniach 14 i 15 brak jest jednostek opisanych parametrów.

Str. 29: „W początkowym okresie eksploatacji składowiska (do 5 lat) powstające odcieki charakteryzują się bardzo wysokimi (sięgającymi kilkudziesięciu tysięcy mg/L) wartościami ChZT i BZT<sub>5</sub>, a stosunek tych parametrów wynosi od 0,2 do 0,7.” Moim zdaniem w tym przypadku podane wartości liczbowe dotyczą stosunku parametrów BZT<sub>5</sub> do ChZT, a nie jak wynikałoby z powyższego zdania ChZT do BZT<sub>5</sub>.

Str. 30: W zdaniu: „Zmienność wybranych wskaźników zanieczyszczeń charakteryzujące odcieki składowiskowe...”, powinno być: charakteryzująca zamiast „charakteryzujące”.

Str. 31: „Wraz ze starzeniem się odcieku...”, wydaje się, że Autorka miała na myśli starzenie się składowiska, a nie odcieku.

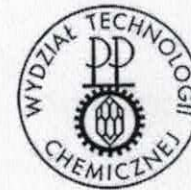
Str. 32: Zdanie: „W odcieku dojrzałym wartość N-NH<sub>4</sub> osiąga wartość 86–3000 mg/L...”, lepiej brzmiałoby gdyby napisać, że: stężenie N-NH<sub>4</sub> osiąga wartość.

Str. 37: W zdaniu: „Najwyższe dopuszczalne wartości wybranych wskaźników zanieczyszczeń jakimi muszą charakteryzować się odcieki składowiskowe...”, w moim odczuciu lepszą formą byłoby użycie sformułowania: jakimi mogą charakteryzować się.

Uwagi do Tab. 3 i 4: sądzę, że lepiej byłoby, gdyby jednostki podane były w tabelach nawiasach kwadratowych przy każdym parametrze, a nie w opisie pod tabelą, bo przez to wkradają się błędy typu: „wszystkie wartości podano w mg/L, z wyjątkiem pH, temperatury i przewodnictwa elektrolitycznego właściwego”, ale dla tego ostatniego i temperatury jednostki nie zostały podane.

Str. 50: W zdaniu: „Wiele z tych substancji, ze względu na swoje właściwości chemiczne, jest odporna na procesy biodegradacji zachodzące w środowisku naturalnym.”, zamiast „jest odporna” powinno być: jest odpornych.

Na str. 54: „bifenol A”, powinno być bisfenol A.



Str. 67: „W tabeli 9 przedstawiono skład odcieków syntetycznych sporządzanych zgodnie z procedurą podanym przez Champagne i Li [172].”, słowo „podanym” powinno zostać zastąpione przez: podaną.

Str. 76: W zdaniu: „Powszechne zastosowanie ftalanów (szczególnie przy produkcji gumowych elementów i plastikowych opakowań) skutkuje tym, iż oznaczanie tych związków w różnego rodzajach próbek jest bardzo kłopotliwe.”, zamiast ”w różnego rodzajach próbek” powinno być: w różnego rodzaju próbkach.

Str. 77: Zdanie: „W celu doboru optymalnej objętości bezwodnika octowego, przebadano następujące ilości tego odczynnika: 100, 150 i 200 mL.”, brzmiałoby poprawnie, gdyby zamiast: „przebadano następujące ilości tego odczynnika” napisać: przebadano układy z następującą ilością tego odczynnika.

Na str 79: zdanie zaczynające się od: „W uwagi na brak istotnych...”, powinno być zastąpione przez: Z uwagi.

W pracy Doktorantka często używa sformułowania: „średnie wartości związków wynosiły [x] mg/L”, powinno ono być zastąpione przez: „średnie wartości stężeń....”.

Odnosnie zastrzeżeń merytorycznych - mam ich niewiele. Może jedynie pewnej dyskusji wymagają następujące kwestie:

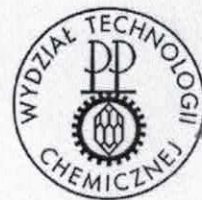
- Doktorantka podaje, że oznacza „związki z grup środków higieny osobistej, związki powierzchniowo czynne...”. A czy te ostatnie nie wchodzą w skład środków higieny osobistej? Proszę o ustosunkowanie się do tej kwestii.

- Rys. 26 i 30. Doktorantka przedstawia zestawienia oznaczonych przez Nią maksymalnych stężeń badanych związków w odciekach składowiskowych oraz w wodach gruntowych w porównaniu z uzyskanymi w literaturze. Interesująca byłaby próba wyjaśnienia różnic pomiędzy wynikami otrzymanymi przez Autorkę a tymi zamieszczonymi w innych pracach. Chętnie zapoznam się z opinią Pani mgr Justyny Kapelewskiej na ten temat podczas obrony pracy.

- Str. 115: Wykazano także wysoką istotną korelację pomiędzy zawartością ogólnego i rozpuszczonego węgla organicznego ( $r_{xy}=0,61$ ;  $0,69$ ; odpowiednio) a chemicznym zapotrzebowaniem na tlen, za pomocą którego wyraża się zawartość materii organicznej. Chciałabym zwrócić uwagę Doktorantki na fakt, że wskaźnik ChZT świadczy nie tylko o obecności związków organicznych.



## POLITECHNIKA POZNAŃSKA



WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ  
Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej  
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań  
dr hab. Małgorzata Osińska

Wymienione przeze mnie powyżej uwagi krytyczne nie umniejszają bardzo wysokiej oceny, jaką stawiam rozprawie doktorskiej Pani mgr Justyny Kapelewskiej. Praca wnosi znaczący dorobek naukowy i charakteryzuje się dużą potencjalną wartością aplikacyjną opracowanych metod i procedur analitycznych. Przedstawiona analiza wyników świadczy o dużej samodzielności naukowej Autorki, o swobodzie poruszania się zarówno w zagadnieniach ogólnochemicznych jak i analitycznych, o umiejętności rozwiązywania przez Nią problemów metodologicznych i doświadczalnych oraz o Jej dużej pracowitości i rzetelności badawczej.

W świetle wszystkich powyższych argumentów stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji dysertacja Pani mgr Justyny Kapelewskiej spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim (zgodnie z Ustawą „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach w zakresie sztuki” z dn. 14 marca 2003 r, Dz. U. Nr 65. Poz. 595 z późniejszymi zmianami) i stawiam wniosek do Rady Wydziału Biologiczno-Chemicznego Uniwersytetu w Białymstoku o dopuszczenie Pani mgr Justyny Kapelewskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie z całym przekonaniem pragnę podkreślić, że oceniana przeze mnie praca zasługuje na wyróżnienie, zarówno z racji wartości naukowej, jak i opisu uzyskanych wyników, dlatego zwracam się do Wysokiej Rady o rozważenie wniosku o wyróżnienie pracy doktorskiej Pani mgr Justyny Kapelewskiej.

*Osińska*