

Dr hab. Zdzisława Romanowska-Duda prof. nadzw. UŁ
Wydział Biologii i Ochrony Środowiska
Uniwersytet Łódzki
Łódź

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr inż. Mileny Kosiorek pt. "Remediacja gleby zanieczyszczonej kobaltem"

Rozwój sfery przemysłowej w tym energetyki, transportu, stosowanie coraz większych ilości środków chemicznych w sektorze rolniczym oraz popyt na coraz wyższy standard życia, spowodował silną antropopresję i zanieczyszczenie środowiska naturalnego w skali globalnej. Jednym z filarów współczesnej nauki ochrony i kształtowania środowiska jest wiedza na temat wielkości i zasięgu skażenia ekosfery przez zanieczyszczenia chemiczne w tym metale ciężkie, które ograniczają zdolność środowiska do jego naturalnej regeneracji.

Gleba stanowi zewnętrzną warstwę litosfery i jest ważnym elementem biorącym udział w przepływie materii i energii w obrębie łańcucha troficznego.

Zgodnie z założeniami Unii Europejskiej opracowana Dyrektywa Glebowa nakłada na kraje członkowskie obowiązek zapobiegania degradacji gleb wywołanej przez naturalne procesy i działalność człowieka, które ograniczają jej zdolność do pełnienia funkcji produkcyjnej, siedliskowej i retencyjnej oraz ochrony przed zanieczyszczeniami chemicznymi.

Największe zainteresowanie badaczy skupia się na metalach ciężkich takich jak kadm, ołów, rtęć, nikiel, arsen, ale ze względu na możliwość istotnego obciążenia gleb na uwagę zasługują również inne pierwiastki, w tym kobalt. Problematyka znaczenia i właściwości kobaltu poruszana jest w literaturze w różnych aspektach, jako element gospodarki, interesującego dodatku do różnych stopów oraz pierwiastka o ciekawych właściwościach. W naukach przyrodniczych i rolniczych kobalt opisywany jest najczęściej w związku z uprawą roślin spożywczych, a tematyka wynika ze znaczenia tego pierwiastka dla prawidłowego żywienia i funkcjonowania organizmów zwierzęcych oraz człowieka. Kobalt może występować w środowisku glebowym, wodnym i powietrzu w stężeniach szkodliwych dla organizmów, co zostało poparte dowodami naukowymi.

Z tych istotnych powodów, trafnie zostały podjęte przez Doktorantkę badania, których rezultaty stanowią cenne opracowanie w kierunku dostarczenia nowych i dotychczas nieznanych w literaturze światowej informacji na temat remediacji gleby zanieczyszczonej kobaltem.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska jest napisana w układzie tradycyjnym, zgodnie z obowiązującymi zasadami. Została wykonana w Katedrze Chemii Środowiska UWM pod kierunkiem prof. dr hab. Mirosława Wyszkowskiego.

Celem badań było określenie oddziaływania kobaltu na plonowanie, zawartość makroskładników i pierwiastków śladowych w roślinach: jęczmień jary – (*Hordeum vulgare* L., gorczyca biała (*Sinapis alba*) i owies (*Avena sativa* L.) oraz właściwości fizyko-chemiczne i chemiczne gleb. Ponadto istotą badań było określenie skuteczności aplikacji obornika, iłu, węgla drzewnego, zeolitu i tlenku wapnia w remediacji gleby zanieczyszczonej w różnym stopniu kobaltem. Temat i zakres prezentowanych badań uważam za bardzo istotny z naukowego i praktycznego punktu widzenia, biorąc pod uwagę innowacyjność opracowanych zagadnień, ich poznawczy charakter oraz możliwości aplikacji uzyskanych wyników w remediacji gleby zanieczyszczonej kobaltem.

Praca, obejmująca 185 stron, składa się z 7 rozdziałów, wśród których znajdują się: Wstęp i przegląd literatury, Cel pracy, Materiał i metody, Wyniki badań, Dyskusja wyników, Wnioski, Literatura oraz Streszczenie w języku polskim i angielskim. Biografia zawiera wykaz aktualnych Rozporządzeń Ministra Środowiska (6) oraz 358 dobrze dobranych tematycznie pozycji literaturowych, w których jest zawarta dotychczasowa wiedza w zakresie omawianego zagadnienia, ze szczególnym uwzględnieniem remediacji gleby z zanieczyszczeń, w tym z kadmu, co dowodzi dogłębnej analizy badanego tematu przez Doktorantkę.

W pracy zamieszczono estetycznie wykonanych 50 tabel i 56 rysunków, 6 fotografii, które bardzo dobrze dokumentują uzyskane wyniki oraz istotnie podnoszą merytoryczną i wizualną jakość przedstawionej dysertacji.

We **Wstępie i Przeglądzie literatury** Autorka wyczerpująco omówiła całokształt zagadnień związanych z tematem pracy, kładąc szczególny akcent na źródła i formy występowania kobaltu w środowisku, podając dane dotyczące wielkości produkcji kobaltu przez światowe firmy, a także zawartości tego pierwiastka w wodach słodkich i słonych. Autorka zacytowała Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 21 lipca 2016 zawierające dopuszczalne stężenie kobaltu dla jednolitych części wód powierzchniowych oraz powietrza. Z przedstawionych danych literaturowych wynika, że kobalt nie ulega biodegradacji i po jego wprowadzeniu do środowiska stale w nim krąży, zmieniając jedynie swoją formę. Wraz z wprowadzeniem kobaltu do coraz wyższego ogniwa łańcucha troficznego dochodzi do jego nadmiernej akumulacji, co stwarza największe zagrożenie dla człowieka. Na szczególną

uwagę zasługuje rozdział 1.3, w którym Autorka opisała oddziaływanie związków kobaltu na organizmy żywe w tym mikroorganizmy, rośliny, zwierzęta i człowieka.

W rozdziale 1.4 Autorka zamieściła przegląd literatury dotyczący remediacji gleby zanieczyszczonej kobaltem, w którym podkreśliła proces bioremediacji z wykorzystaniem różnorodnych mikroorganizmów glebowych w tym bakterii, grzybów i drożdży, które sorbuje pierwiastki śladowe zmniejszając ich toksyczność. Zwróciła uwagę na wyspecjalizowane grupy mikroorganizmów posiadające swoiste zdolności regeneracyjne umożliwiające akumulację nadmiernych ilości kobaltu z gleby. Poruszyła istotny wątek jakim jest możliwość zastosowania roślin w procesie fitoremediacji, w tym fitoekstrakcji, fitostabilizacji i ryzofiltracji oraz cech, jakimi powinny wyróżniać się rośliny wykorzystywane w tej metodzie, zwłaszcza hiperakumulatory.

Bazując na danych literaturowych Autorka wskazała na możliwość zmniejszenia toksyczności pierwiastków śladowych poprzez zastosowania różnych dodatków pochodzenia organicznego i nieorganicznego, takich jak wapno, substancje ilaste, zeolity, bentonity, dodatki organiczne (w tym torf, kompost, obornik, węgiel brunatny) lub fosforany, których zadaniem jest zmniejszenie mobilności pierwiastków śladowych w glebie poprzez ich sorpcję z roztworu glebowego do fazy stałej gleby, bądź przez procesy strącania lub kompleksowania.

Przedstawione dane literaturowe i cytowane publikacje wiążą się ściśle z zakresem pracy doktorskiej, a w omówionej kwestii zanieczyszczenia gleby metalami ciężkimi i pierwiastkami śladowymi od wielu lat specjalizuje się Promotor niniejszej dysertacji Prof. dr hab. Mirosław Wyszowski, autor licznych prac naukowych, opublikowanych w czasopismach międzynarodowych.

Wstęp dobrze wprowadza czytelnika w zagadnienia stanowiące Cel i uzasadnienie badań.

W rozdziale **Cel pracy** Autorka wyszczególniła zakres przedstawionych badań, dotyczących określenia oddziaływania zanieczyszczenia gleby kobaltem na: plonowanie, zawartość makroskładników i pierwiastków śladowych w roślinach: głównej (jęczmień jary - *Hordeum vulgare* L.) i następczej (gorczyca biała - *Sinapis alba*) z uwzględnieniem poszczególnych organów - ziarna, słomy i korzeni (owies - *Avena sativa* L.) oraz właściwości fizyko-chemiczne i chemiczne gleb. Kolejnym celem była remediacja gleby zanieczyszczonej kobaltem, ze szczególnym uwzględnieniem fitoremediacji, w której zostały wykorzystane: obornik, ił, węgiel drzewny, zeolit i tlenek wapnia.

Autorka przejrzysto sformułowała i uzasadniła cel podjętych badań, a z tekstu wynika, że podjęte zadania zostały bardzo dokładnie przemyślane, a ich zakres jest szeroki i

wykracza poza tradycyjne ramy badań prowadzonych nad fitoremediacją w wielu ośrodkach naukowych.

W rozdziale „**Materiał i metody**”, szczegółowo przedstawiono metody badawcze, które Autorka podzieliła na: **doświadczenia wegetacyjne**, obejmujące charakterystykę gleby i dodatków do gleby w tym obornik, ił, węgiel drzewny, Zeolit, tlenek wapnia, oraz **analizy chemiczne** gleby i roślin.

Autorka syntetycznie przedstawiła charakterystykę doświadczeń wegetacyjnych (wazonowych). Doświadczenia przeprowadzono w hali wegetacyjnej będącej własnością Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie. W doświadczeniu wykorzystano trzy rośliny testowe: roślina główna - jęczmień jary (*Hordeum vulgare* L.) odmiany Mercada i roślina następcza - gorczyca biała (*Synapis alba* L.) odmiany Bamberka 1), roślina główna uprawiana na ziarno (z uwzględnieniem także słomy i korzeni) - owies (*Avena sativa* L.) odmiany Zuch. Z czego jęczmień jary i gorzycę białą uprawiano na zieloną masę.

Wybór jęczmienia jarego i owsa został dokonany na bazie wrażliwości roślin na wysokie zanieczyszczenie gleb metalami, a gorczyca biała została użyta jako hiperakumulator. Wykonano **charakterystykę gleby**, którą pobrano z poziomu próchniczego z okolic Tomaszkowa. Oznaczono skład granulometryczny gleby, odczyn (pH), kwasowość hydrolityczną, całkowitą pojemność sorpcyjną gleby, stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego gleby kationami o charakterze zasadowym, zawartość węgla organicznego, zawartość azotu ogólnego (N-og.), zawartość przyswajalnego fosforu (P^{5+}), potasu (K^+) i magnezu (Mg^{2+}), całkowitą zawartość pierwiastków śladowych w tym: kobaltu (Co^{2+}), kadmu (Cd^{2+}), ołowiu (Pb^{2+}), chromu (Cr^{3+}), niklu (Ni^{2+}), cynku (Zn^{2+}), miedzi (Cu^{2+}), manganu (Mn^{2+}) i żelaza (Fe^{3+}).

Analizy roślin obejmowały określenie masy zebranych części nadziemnych jęczmienia jarego i gorzycy białej oraz ziarna, słomy i korzeni owsa. Oznaczono zawartość azotu ogólnego (N-og.) metodą destylacyjną Kjeldahla, fosforu (P^{5+}) kolorymetryczną metodą wanadowo-molibdenową oraz potasu (K^+), sodu (Na^+), wapnia (Ca^{2+}), magnezu (Mg^{2+}) - metodą emisyjnej spektrometrii atomowej ESA. Ponadto określono zawartość pierwiastków śladowych: kobaltu (Co^{2+}), kadmu (Cd^{2+}), ołowiu (Pb^{2+}), chromu (Cr^{3+}), niklu (Ni^{2+}), cynku (Zn^{2+}), miedzi (Cu^{2+}), manganu (Mn^{2+}) i żelaza (Fe^{3+}) metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Wyniki badań z analizowanych makro- i mikroelementów w próbach roślinnych porównano z certyfikowanym materiałem referencyjnym NCS ZC 73030 pochodzącym z China National Analysis Centem for Iron & Steel 2014.

Dla kobaltu wykonano obliczenia: indeksu tolerancji:(Ti), współczynnik biokoncentracji dla części nadziemnych i korzeni roślin testowych: (BCF), współczynnik translokacji (TF); współczynnik transferu:(TFr). Przedstawiona metodyka analiz chemicznych jest adekwatna do przedstawionego zakresu badań.

Zastosowane dawki kobaltu zostały wybrane na podstawie ROZPORZĄDZENIA MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 9 września 2002 w sprawie standardów jakości gleby i standardów jakości ziemi (aktualnie obowiązuje ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 1 września 2016 w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi).

Wyniki badań Autorka opracowała za pomocą analizy wariancji dwuczynnikowej ANOVA (pakiet Statistica), a w przypadku oceny oddziaływania kobaltu i dodatków neutralizujących na zawartość pierwiastków śladowych w glebie zastosowała analizę składowych głównych (PCA) i obliczyła współczynniki korelacji prostej Pearsona.

Dlatego bardzo dobrze się stało, że w prezentowanej rozprawie Autorka zastosowała tak szeroki wachlarz precyzyjnych metod oceny jakości roślin i gleby oraz dodatków do gleby, co umożliwiło rozszerzenie wiedzy dotyczącej ich charakterystyki. Znaczna ilość z zastosowanych metod badawczych wymaga dużej precyzji wykonania, predyspozycji oraz odpowiedniego przygotowania zawodowego i technicznego. Sposób zaprezentowania metodyki badań w niniejszej pracy świadczy, że Autorka bardzo dobrze rozumie istotę stosowanych metod i zachodzących procesów, a techniki są Jej dobrze znane.

W rozdziale „Wyniki”, na 105 stronach, Autorka szczegółowo przedstawiła uzyskane rezultaty badań, które udokumentowała tabelami, rysunkami i fotografiami, obrazującymi „Remediację gleby zanieczyszczonej kobaltem”.

Wśród wielu wyników na wyróżnienie zasługują dane dotyczące zanieczyszczenia gleby kobaltem w ilości 160 i 320 mg Co · kg⁻¹ gleby, wywołujące inhibicję wzrostu i rozwoju roślin, co spowodowało znaczne zmniejszenie plonu części nadziemnych u jęczmienia jarego i gorczycy białej, ziarna i słomy owsa, masy ich korzeni oraz indeksu tolerancji. Autorka wykazała istotną zależność w przypadku niższych dawek kobaltu, które spowodowały niewielki przyrost biomasy jęczmienia jarego (20 mg Co · kg⁻¹) i gorczycy białej (40 mg Co · kg⁻¹ gleby).

Do najcenniejszych wyników z punktu widzenia wartości poznawczych i praktyki należy zaliczyć te, które wskazują na możliwość zastosowania substancji w celu zwiększenia efektywności zabiegów remediacji gleby i ograniczyły negatywny wpływ działania kobaltu powodując zwiększenie masy korzeni jęczmienia jarego i gorczycy białej, a w przypadku

obornika nawet wszystkich organów owsa i części nadziemnych jęczmienia jarego. Z kolei tlenek wapnia ograniczył toksyczny wpływ kobaltu na części nadziemne jęczmienia jarego i gorczycy białej. Autorka dowiodła iż obornik odznaczał się najsilniejszym oddziaływaniem na plon części nadziemnych wszystkich roślin. Ponadto spowodował zwiększenie zawartości azotu, fosforu, potasu i sodu w ziarnie, słomie i korzeniach owsa, fosforu i sodu w częściach nadziemnych i korzeniach jęczmienia jarego i gorczycy białej oraz azotu w częściach nadziemnych tych roślin i korzeniach jęczmienia jarego. Natomiast suplementacja gleby obornikiem, zeolitem i tlenkiem wapnia spowodowała wzrost indeksu tolerancji dla wszystkich roślin. Traktowanie gleby zeolitem wywołało znaczny wzrost zawartości sodu, a w przypadku tlenku wapnia spowodowało zwiększony poziom wapnia w roślinach.

Cennym aspektem pracy jest wykazanie iż zastosowane substancje ograniczyły zawartość kobaltu i jego biokoncentrację w słomie owsa, w porównaniu do ziarna i korzeni, zmniejszyły jego translokację i jednocześnie zwiększyły transfer tego pierwiastka z gleby do roślin. Większość dodatków zmniejszyła zawartość kobaltu w korzeniach, a obornik i tlenek wapnia spowodowały redukcję tego pierwiastka w częściach nadziemnych jęczmienia jarego, przy czym obornik i zeolit tylko w częściach nadziemnych, a tlenek wapnia w obydwu organach gorczycy białej. Większość zastosowanych substancji zwiększała transfer kobaltu z gleby do roślin oraz ograniczyła biokoncentrację kobaltu w częściach nadziemnych jęczmienia jarego i gorczycy białej.

Ważnym elementem w pracy było wykazanie przez Autorkę, że obornik i tlenek wapnia były najkorzystniejszymi spośród zastosowanych substancji, które redukowały zawartość kobaltu i wybranych innych pierwiastków śladowych w glebie, w jęczmieniu jarym, gorczycy białej i owsie oraz wpływały korzystnie na rośliny, zwiększając ich biomasę i polepszając właściwości gleby. Ponadto Autorka udowodniła, iż gorczyca biała może być zalecana w fioremediacji gleb zanieczyszczonych kobaltem ze względu na największą akumulację tego pierwiastka w częściach nadziemnych, w porównaniu z pozostałymi badanymi gatunkami roślin.

Wszystkie uzyskane wyniki przedstawiono w zwięzły sposób, co ułatwia zrozumienie omawianych zagadnień.

Dyskusja jest dobrze opracowanym rozdziałem pracy. W sposób zwięzły, na 19 stronach, Autorka wykorzystując właściwie dobrane pozycje literaturowe omówiła uzyskane wyniki oraz wyjaśniła otrzymane zależności. Dobór piśmiennictwa i sposób dyskusji

wyników świadczą o dobrej znajomości zagadnienia oraz o kompetencjach w prowadzeniu badań i umiejętności analizowania uzyskanych wyników.

We **Wnioskach**, w 12 punktach przedstawiono najważniejsze konkluzje wynikające z wyników badań.

W **Streszczeniu**, umieszczonym na końcu pracy i napisanym w języku polskim oraz angielskim, zostały przedstawione poprawnie i syntetycznie tezy oraz wyniki badań ocenianej rozprawy.

Praca została napisana w dobrym stylu, a przedstawione w niej zagadnienia są omówione właściwie i dokładnie. Opis zastosowanych metod badawczych i wyników jest poprawny. Na szczególne wyróżnienie zasługuje dyskusja, którą czyta się z dużym zainteresowaniem i w której Autorka gruntownie omówiła i zinterpretowała istotę wykonanych badań oraz uzyskanych wyników, nawiązując do licznych pozycji literaturowych. Przejrzyste i dobrze wkomponowane w treść rysunki, tabele i fotografie ułatwiają zrozumienie omawianych zagadnień i podnoszą wartość rozprawy. Poprawny język oraz sposób w jaki Autorka przedstawiła dotychczasową wiedzę, szeroki zakres wykonanych analiz, a także duża umiejętność uzasadnienia i wyjaśniania otrzymanych wyników w odniesieniu do literatury światowej, świadczy o profesjonalizmie Doktorantki w zakresie prowadzonych i omówionych badań naukowych.

Jak każde opracowanie, praca doktorska mgr inż. Mileny Kosiorek nie jest wolna od usterek. Do nich należą, np. niefortunne sformułowania: „różnego rodzaju dodatków dodatkowo stosowana jest” (str. 25), „co oznacza jego najmniejszy wpływ w udziale zmienności” (str.53); „wektor potasu miał najkrótszą długość, co świadczy o jego nieznacznym wpływie w udziale zmienności” (str. .54). „Dość silne ujemne korelacje” (str. 94), „jakkolwiek wpływ ten był zdecydowanie mniej jednoznaczny jak w pozostałych organach roślin testowych” (str. 94). Ponadto brak jest opisów osi OY na rys. nr 1, 2, 17. 29, 30, 39, 47 ; opisy te znajdują się pod rysunkami, co utrudnia analizę wyników.

Wymienione uwagi, niektóre są o charakterze dyskusyjnym, nie zmieniają mojej pozytywnej oceny pracy, w której zastosowano szeroki zakres nowoczesnych metod badawczych, oceniających możliwość remediacji gleby zanieczyszczonej kobaltem z wykorzystaniem substancji, których głównym zadaniem jest zmniejszenie mobilności pierwiastków śladowych w glebie poprzez ich sorpcję z roztworu glebowego do fazy stałej gleby, bądź przez procesy strącania lub kompleksowania. Praca stanowi oryginalny dorobek naukowy, a sposób opracowania rozprawy i duża swoboda poruszania się w omawianym temacie świadczą o

dojrzałości naukowej Autorki oraz o tym, że jest Ona w pełni przygotowana do prowadzenia badań. W podsumowaniu chciałabym wyraźnie podkreślić, że mgr inż. Milena Kosiorek przedstawionymi wynikami swojej pracy zrealizowała zamierzone cele.

Biorąc pod uwagę zakres przeprowadzonych badań, uzyskane wyniki, sposób ich prezentacji i interpretacji, a także ich wartości poznawcze i praktyczne uważam, że rozprawa mgr inż. Mileny Kosiorek pt. „Remediacja gleby zanieczyszczonej kobaltem” w pełni odpowiada wymaganiom stawianym rozprawom doktorskim określonym art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003r. Nr 65 poz. 595), a jej treść kwalifikuje Kandydatkę do ubiegania się o stopień naukowy doktora nauk rolniczych w zakresie dyscypliny naukowej ochrona i kształtowanie środowiska.

W związku z tym stawiam wniosek o przyjęcie rozprawy przez Wysoką Radę Wydziału Kształtowania Środowiska i Rolnictwa Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie i dopuszczenie mgr inż. Milenę Kosiorek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie biorąc pod uwagę szeroki zakres zastosowanych analiz w doświadczeniach nad remediacją gleby skażonej kobaltem i zastosowanych substancji podwyższających skuteczność oczyszczania gleby, a także możliwości praktycznego wykorzystania uzyskanych wyników, zgłaszam wniosek o wyróżnienie niniejszej pracy przez Jego Magnificencję Rektora UWM w Olsztynie.

Łódź 16. 05. 2018



Dr hab. Zdzisława Romanowska-Duda prof. nadzw. UŁ