

Białystok 19.09.2020 r.

dr hab. inż. Mirosław Skorbiłowicz, prof. PB
Katedra Technologii w Inżynierii Środowiska
Politechnika Białostocka w Białymstoku

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Maj – Zajezierskiej pt. „Ocena wpływu makrofitów jako naturalnej bariery ochronnej przed zanieczyszczeniami osadów dennych metalami ciężkimi”

1. Podstawa formalna recenzji

Recenzję opracowano na podstawie umowy o dzieło Nr NN/74/2020 z dnia 02.07.2020 r. zawartej z Politechniką Rzeszowską reprezentowaną przez Pana Prorektora ds. Nauki – prof. dr hab. inż. Grzegorza Budzika.

2. Przedmiot recenzji

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska pt. „Ocena wpływu makrofitów jako naturalnej bariery ochronnej przed zanieczyszczeniami osadów dennych metalami ciężkimi” mgr inż. Katarzyny Maj – Zajezierskiej ubiegającej się o stopień naukowy doktora w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka.

3. Charakterystyka rozprawy

W rozprawie doktorskiej podjęto próbę odpowiedzi na pytanie czy zbiorowisko jeżogłówniki gałęzistej (*Sparganium erectum L.*), powszechnie występującego makrofitu, pełni rolę strefy buforowej przed nadmiernym zanieczyszczeniem osadów dennych metalami ciężkimi w zbiorniku rzeszowskim.

Na rozprawę mgr inż. Katarzyny Maj – Zajezierskiej składa się 5 rozdziałów zamykających się w liczbie 138 stron tekstu (w tym 35 tabel, 44 rysunki i 5 załączników). Na początku pracy umieszczono niezbędny wykaz ważniejszych akronimów i skrótów. Spis literatury zestawiony w porządku alfabetycznym obejmuje 170 pozycji, w tym 98 obcojęzycznych (w języku angielskim). W trzech z nich Doktorantka występuje jako współautorka. Bogaty i różnorodny spis literatury dowodzi, że Autorka dysponuje

odpowiednim zasobem wiedzy z obszaru, którego dotyczy tematyka rozprawy oraz umiejętnie potrafi się na nią powołać w toku pracy. Na końcu rozprawy zamieszczono spisy rysunków, tabel i załączników. Pod względem językowym praca jest napisana sprawnie, również rysunki i tabele zostały zredagowane czytelnie.

4. Ocena celowości podjęcia tematu.

W recenzowanej rozprawie podjęto interesujące, lecz trudne i złożone zagadnienie zdolności bioakumulacyjnych wyższych roślin wodnych (makrofitów) w stosunku do metali ciężkich. Jak wynika z dokonanego przez Autorkę przeglądu i analizy literatury jest to zagadnienie dotychczas do końca nie zbadane w szczególności co do niektórych gatunków, w tym przypadku jeżogłówki gałęzistej. Autorka wyznaczyła 5 trafnie sformułowanych celów pracy:

1. Rozpoznanie czy zbiorowisko jeżogłówki gałęzistej pełni rolę strefy buforowej pomiędzy środowiskiem woda – osady dno na podstawie obliczonych indeksów zanieczyszczeń.
2. Analiza możliwości zastosowania jeżogłówki gałęzistej do biomonitoringu oraz fitotechnologii.
3. Rozpoznanie intensywności procesu uwalniania się wybranych metali ciężkich z osadów dennych zbiornika rzeszowskiego.
4. Analiza stopnia zanieczyszczenia osadów dennych metalami ciężkimi.
5. Analiza frakcjonowania wybranych metali ciężkich w osadach dennych pochodzących ze zbiornika rzeszowskiego.

Ostateczny rezultat badań i analiz Autorki potwierdza trafność podjętego tematu, zarówno biorąc pod uwagę względy poznawcze, jak i praktyczne.

5. Merytoryczna ocena rozprawy

We wstępie Doktorantka stawia tezę główną, że strefa ekotonowa o charakterze trzcinowiska poprzez biokumulację i/lub neutralizację zmniejsza poziom występowania metali ciężkich w osadach dennych. Zostały również sformułowane dwie tezy pomocnicze:

1. Jeżogłówka gałęzista (*Sparganium erectum L.*) bierze udział w procesach fitostabilizacji zachodzących w zbiorniku rzeszowskim.

2. Makrofity korzystnie wpływają na poprawę jakości osadów dennych zbiornika rzeszowskiego.

Podstawowym celem naukowym postawionym przez Autorkę były badania zdolności biokumulacyjnych metali ciężkich przez jeżogłówkę gałęzistą (*Sparganium erectum L.*) tworzącą skupisko *Sparganietum erecti*, które może być uznawane za strefę buforową chroniącą osady denne przed nadmiernym zanieczyszczeniem metalami ciężkimi.

Mgr inż. Katarzyna Maj – Zajezierska podjęła w swojej pracy ważny temat związany z procesami akumulacji metali ciężkich w osadach dennych i wyższych roślinach wodnych. Doktorantka podkreśla uytylitarne znaczenie swoich badań, które polega na możliwości wykorzystania jeżogłówki gałęzistej w biomonitoringu środowiska oraz w fitoremediacji.

W rozdziale pierwszym Doktorantka dokonała dość szerokiego przeglądu literatury dotyczącego między innymi osadów dennych, makrofitów oraz istoty stref buforowych. Bardzo szczegółowo charakteryzuje metale ciężkie, ich zachowanie w środowisku wodnym a na końcu każdej charakterystyki podaje ilości metali, ich zakresy w tym również ich naturalne zawartości. W celu głębszego rozpoznania problemu Autorka wykorzystwała do analizy metali ciężkich w osadach analizę specjacyjną, której istotę szczegółowo charakteryzuje w części teoretycznej. Do pełnej oceny i charakterystyki badanych osadów dennych pod względem zawartości metali Autorka wykorzystwała cztery współczynniki geochemiczne, które uzupełniła o tzw. kryteria ekotoksykologiczne związane z wartościami progowymi określanymi jako Standardy Jakości Osadów. Do oceny przebiegu bioakumulacji metali w roślinach wodnych (makrofitach) Autorka wykorzystwała trzy współczynniki, które również charakteryzuje w części teoretycznej. Już w części teoretycznej zarysowały się pewne nieprawidłowe określenia moim zdaniem, które częściej będą występować w części doświadczalnej. Autorka pisze o „średnich wartościach” metali w osadach na stronie 20 a to są przecież zawartości. Natomiast w glebie na przykład nie ma wysokich stężeń metali (strona 21) tylko duże lub małe zawartości.

W rozdziale drugim scharakteryzowano obszar objęty badaniami. Przedstawiono w nim zbiorczo informacje i dane morfometryczne obiektu badawczego jakim jest zbiornik rzeszowski i jego zlewnia bezpośrednia. W tej części Autorka podaje bardzo ważne informacje dotyczące użytkowania zlewni zbiornika. Należy wyróżnić w tej części szczegółowe informacje graficzne dotyczące głębokości zbiornika. W rozdziale drugim scharakteryzowano i opisano również badaną roślinę wodną jaką jest jeżogłówka gałęzista.

W podrozdziale metodyka badań na początku Autorka szczegółowo charakteryzuje terminy i sposób pobierania próbek osadów dennych i rośliny wodnej. Próbki pobierane były w lipcu i październiku 2016 roku oraz 2018 w maju. Przedstawia również lokalizację 5 stanowisk badawczych w obrębie zbiornika. **Mam uwagę co do trzeciego terminu badawczego (maj 2018 roku). Czy nie jest on zbyt odległy w stosunku do pozostałych? Tym bardziej, że wyniki badań próbek osadów i roślin dosyć znacznie różnią się od wyników z 2016 roku. Proszę Autorkę o wyjaśnienie tej kwestii.** W części w której Autorka opisuje pobieranie próbek roślinnych równocześnie podkreśla, że o wyborze gatunku rośliny zdecydowała jej powszechność występowania w obrębie zbiornika oraz zamierzona konieczność zbadania jej zdolności bioakumulacyjnych. Mgr inż. Katarzyna Maj – Zajezierska bardzo szczegółowo opisuje metodykę przygotowania próbek do analiz, która jest moim zdaniem prawidłowa. Próbki mineralizowano prawidłowo a uzyskane mineralizaty oznaczono właściwie za pomocą aparatu ICP – OES przy wykorzystaniu referencyjnych długości fal. **Kolejne pytanie do Autorki to, czy wykorzystywano jakiś materiał referencyjny do kontroli prawidłowości zastosowanych metod badawczych?** Zastosowana metodyka badań odczynu osadów i zawartości materii organicznej jest moim zdaniem prawidłowa. Mam pytanie co do badań odczynu osadów. **Dlaczego Doktorantka zdecydowała się na badania zarówno kwasowości potencjalnej (H₂O) jak i czynnej (KCl) osadów dennych?** Należy podkreślić, iż bardzo trafnie wybrano badania Cu, Cd, Ni i Mn w osadach dennych poddanych analizie sekwencyjnej BCR. Według Autorki zdecydował w tym względzie współczynnik fitoakumulacji (WF) wskazujący na wysoki stopień bioakumulacji analizowanych metali. **Pytanie do Doktorantki: co zdecydowało o tym, że poddała osady denne analizie sekwencyjnej właśnie z lipca 2016 roku?** Dobór metod statystycznych do analiz uzyskanych wyników jest moim zdaniem prawidłowy i trafnie zdecydowano się na wykorzystanie testów nieparametrycznych.

Rozdział dotyczący wyników badań stanowi obszerną część rozprawy. Doktorantka w zgrabny i niebudzący większych zastrzeżeń sposób przedstawiła wyniki swoich badań.

Odczyn osadów dennych mierzony w KCl mieścił się w zakresie od 7,39 do 7,93 pH, natomiast mierzony w H₂O w zakresie od 7,35 do 7,97 pH. Natomiast zawartość materii organicznej w osadach dennych wahała się od 10,9 % do 51,7 %. Największe zawartości materii organicznej były w osadach z maja 2018 roku w każdym z punktów pomiarowo – kontrolnych.

W podrozdziale 3.2 Autorka opisuje wyniki badań zawartości metali w osadach dennych. W czasie opisywania wyników posługuje się określeniem „stężenie badanych metali w osadach dennych”, „wartości stężeń” (strona 49). Moim zdaniem właściwe określenie to jest – zawartości metali w osadach dennych. Na stronie 50 rozprawy Doktorantka posługuje się współczynnikiem zmienności ale nie podaje odniesienia do tabeli lub załącznika. **W tabelach nr. 12 i 13 strona 50 – 51 podaje informację, iż zawartość Cd jest poniżej granicy oznaczalności ale nie znalazłem jaka jest wartość tej granicy dla danego aparatu ICP – OS.** W podrozdziale 3.2.3 Autorka porównuje zawartości metali w osadach dennych z zawartościami metali w osadach w otoczeniu korzeni roślin. W czasie porównań korzysta z wykresów słupkowych przedstawiających zawartości metali. Moim zdaniem porównania są jasne i zrozumiałe. Oprócz tego Doktorantka przeprowadziła analizę zależności między zawartościami metali w osadach dennych w tym również między niektórymi ich właściwościami chemicznymi. Wspomniana analiza zależności została przeprowadzona w oparciu o statystyczne korelacje Spearmana. Wymieniona analiza statystyczna została przeprowadzona właściwie a jej interpretacja jest prawidłowa. Wykryto statystycznie istotne korelacje między niektórymi metalami oraz korelacje między metalami a materią organiczną i odczynem osadów dennych.

W podrozdziale nr. 3.2.4 Autorka przeprowadziła analizę frakcjonowania metali w osadach dennych dla Cu, Cd, Mn i Ni. Analiza frakcjonowania podkreśliła mim zdaniem wysoki poziom naukowy omawianej rozprawy doktorskiej. Analiza wykazała w większości przewagę udziału procentowego frakcji III metali czyli form związanych z tlenkami Fe i Mn a następnie frakcji II – metali związanych z węglanami.

Autorka przeprowadziła ocenę zanieczyszczenia osadów dennych przy wykorzystaniu współczynników geochemicznych – indeks geoakumulacyjny. Zgodnie z klasyfikacją indeksu geochemicznego Müllera - I_{geo} najwyższa klasa zanieczyszczeń dla osadów ze zbiornika rzeszowskiego to klasa 3 obliczona dla Cr, Ni oraz Cu (tabela 19). Dla Zn zarówno w osadach – O, jak i osadach – R (pobranymi w pobliżu roślin) obliczone indeksy pozwoliły zaklasyfikować osady do niezanieczyszczonych lub umiarkowanie zanieczyszczonych (klasy 0 i 1).

Biorąc pod uwagę klasy geochemiczne zaproponowane przez BIP (Państwowy Instytut Badawczy) osady denne z uwagi na zawartość Zn i Pb spełniają wymagania klasy I

oznaczającej osady jako niezanieczyszczone. W przypadku Cd, Ni, Cu i Cr zostały sklasyfikowane jako miernie zanieczyszczone (klasa II).

Z kolei obliczone współczynniki wzbogacenia (EF) osiągnęły szeroki zakres wartości od 0,04 do 131,34 (tabela 20). Dla Cu i Ni w próbkach pobranych w terminach A i B stwierdzono ekstremalnie wysokie lub bardzo wysokie wzbogacenie, a w próbkach z pobranych w terminie C wystąpiło wzbogacenie na poziomie znaczącym. Dla Zn przeważało znaczące wzbogacenie, poza 2 próbkami B2O oraz B2R. Dla Cu i Ni w próbkach pobranych w terminach A i B stwierdzono ekstremalnie wysokie lub bardzo wysokie wzbogacenie, natomiast w próbkach z terminu C wzbogacenie na poziomie znaczącym.

Obliczony wskaźnik zintegrowanego ładunku zanieczyszczeń (PLI) wskazuje na brak zanieczyszczenia w 7 próbkach (23,3%) i obecność zanieczyszczenia dla pozostałych. Biorąc pod uwagę kryteria ekotoksykologiczne osadów dennych 8 ich próbek zaklasyfikowano do poziomu I (osady niezanieczyszczone) oraz 8 próbek do poziomu IV (osady zanieczyszczone w dużym stopniu) (tabela 21). Poziom II (osady zanieczyszczone w małym stopniu) osiągnęło 13 próbek osadów, a poziom III (osady zanieczyszczone w średnim stopniu) tylko jedna próbka.

Reasumując tą część rozprawy jej Autorka w sposób wszechstronny i co najważniejsze wymierny dokonała oceny zanieczyszczenia osadów dennych dzięki współczynnikom geochemicznym i ich pochodnym. Moim zdaniem jest to bardzo kompleksowe i wartościowe podejście do zagadnień podejmowanych w rozprawie.

W rozdziale 3.3 Autorka przedstawia wyniki badań metali w jeżogłówce gałęzistej. Wyniki badań wskazują, że zawartość metali w roślinie była zróżnicowana a największy ich udział procentowy w poszczególnych częściach roślin przypada na korzenie z wyjątkiem Ni. Dla Ni uzyskano zbliżone proporcje w korzeniach i łodygach po 34 % oraz w liściach 32 %. Dodatkowo analizowane były współczynniki korelacji między metalami w jeżogłówce gałęzistej oraz korzeniach a niektórymi właściwościami osadów dennych (odczyn – pH). Dzięki obliczeniom współczynnika fitoakumulacji Doktorantka wskazała na intensywną kumulację Mn i Cd we wszystkich próbkach korzeni. Natomiast analiza współczynnika mobilności (MR) w jeżogłówce gałęzistej wykazała większe jego wartości dla Cu, Zn i Mn w próbkach z maja 2018 r. w porównaniu z próbkami z 2016 roku. Bardzo ważne moim zdaniem są badania, które dotyczyły oceny zależności pomiędzy zawartością

metali w osadach dennych a poszczególnymi częściami rośliny. Doktorantka wykryła takie zależności w przypadku Cd.

W wyniku przeprowadzonych badań Autorka doszła do wniosku, że zbiorowisko jeżogłówki gałęzistej stanowi barierę ochronną przed nadmiernym zanieczyszczeniem osadów dennych metalami ciężkimi, co moim zdaniem jest jednym z największych jej osiągnięć. Dzięki obliczeniom współczynnika fitoakumulacji i jego analizy w korzeniach jeżogłówki gałęzistej mgr inż. Katarzyna Maj – Zajezierska dostrzegła istniejącą możliwość wykorzystania tego gatunku jako bioindykatora stanu środowiska w szczególności w stosunku do Mn, Fe, Cu i Zn.

W rozdziale 4 Autorka dokonuje wszechstronnej dyskusji osiągniętych wyników badań. Dyskusja została przeprowadzona prawidłowo przy wykorzystaniu w większości aktualnych publikacji.

Rozprawę kończy rozdział, w którym zaprezentowano siedem szczegółowych wniosków wynikających z przeprowadzonych badań i analizy uzyskanych wyników. Wnioski uzasadniają celowość przeprowadzonych badań z punktu widzenia zakresu zainteresowań i obszarów badawczych inżynierii środowiska.

Praca pod kątem językowym napisana została sprawnie, poza kilkoma wyjątkami zaburzającymi spójność tekstu ale nie mających wpływu na całość.

Reasumując merytoryczną ocenę rozprawy stwierdzam, że mgr inż. Katarzyna Maj – Zajezierska zaprezentowała oryginalne i interesujące wyniki własnych badań. Zarysowane na wstępie cele rozprawy zostały zrealizowane, a przyjęte tezy zostały obronione. Rozwiązanie złożonych zadań naukowych świadczą o dojrzałości naukowej Doktorantki i opanowaniu umiejętności samodzielnego rozwiązywania problemów naukowych. Rozprawę napisano przejrzysto, a poszczególne rozdziały stanowią logiczną całość. Część zastrzeżeń zawartych w niniejszej recenzji ma charakter subiektywny i nie wpływają na ocenę końcową rozprawy doktorskiej. Przedłożona dysertacja ma charakter pracy naukowo-badawczej i stanowi wymierny wkład w rozwój dyscypliny inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka

Moim zdaniem przedłożona do recenzji praca spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w *Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2016 r., poz. 882, 1311 art. 13 ust. 1)*.

Wnioskuje zatem o dopuszczenie mgr inż. Katarzyny Maj – Zajezierskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w szczególności do publicznej obrony swojej dysertacji.

Dr hab. inż. Mirosław Skorbiłowcz, prof. PB

A handwritten signature in blue ink, consisting of stylized, cursive letters that appear to read 'M. Skorbiłowcz'.