



Prof. dr hab. inż. Barbara Walna

Jezioro, 15.07.2014 r.

## Recenzja

### rozprawy doktorskiej mgr Ewy Marii Ryłko

#### 1. Przedmiot recenzji

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska mgr Ewy Marii Ryłko *"Badanie mobilności i biodostępności pierwiastków metalicznych w glebach"* wykonana w Instytucie Ochrony Środowiska i Zdrowia Człowieka, Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, pod kierownictwem Pana prof. dr hab. inż. Tadeusza Ossowskiego.

#### 2. Uwagi wstępne

Rozprawa doktorska Pani mgr Ewy Marii Ryłko podejmuje temat niezwykle ważny oraz budzący duże zainteresowanie, związany z zanieczyszczeniem środowiska kadmem, ołowiem, miedzią, chromem, cynkiem, niklem a także żelazem i manganem. Przeprowadzone badania zmierzały do określenia zawartości tych metali w glebach ogródków działkowych Trójmiasta, ich mobilności i biodostępności. Problematyka zrealizowanych badań opisana w niniejszej pracy jest bardzo aktualna i stanowi niezmiernie ważny dział badań chemii środowiska.



skrytka pocztowa 40, 62-050 Mosina  
NIP 777-00-06-350, REGON 000001293  
tel. +48 61 8132 711, fax +48 61 8197 404  
jeziory@amu.edu.pl

[www.amu.edu.pl/jeziory](http://www.amu.edu.pl/jeziory)



Wpłynęło dn. 23.07.2014  
L.dz. 8010-WCH/IP-1030/2014

### 3. Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Tematyka pracy doktorskiej, ze względu na różnorodność zjawisk i procesów towarzyszących depozycji zanieczyszczeń, ich migracji w glebie, zmiany form chemicznych i w końcu przejście do komórek roślinnych, wskazuje na złożoność rozpatrywanych zagadnień. Wymaga tym samym znajomości najnowszych osiągnięć z zakresu chemii gleby, a także wysokich umiejętności analitycznych. Prace o takiej tematyce musi charakteryzować interdyscyplinarne podejście do rozwiązywanych problemów, a więc korzystanie z pokrewnych gałęzi wiedzy.

Recenzowana praca składa się z 8. rozdziałów zajmujących 101 stron w tym tekst, 25 rysunków i 10 tabel, a także ze 120 pozycji cytowanej literatury oraz 9 załączników, które na 41 stronach zawierają tabele z wynikami.

We wstępie przedstawiono zarys problematyki badań oraz określono cele rozprawy. Głównym celem pracy było określenie mobilności i biodostępności badanych metali w glebach w oparciu o ekstrakcję jednoetapową, a także ekstrakcję sekwencyjną. Drugim istotnym celem było poznanie biodostępności i bioakumulacji metali w roślinach uprawianych na tych glebach. Trzecim bardzo ważnym elementem było określenie kinetyki ekstrakcji metali w różnych warunkach w celu znalezienia prostej, szybkiej i ekonomicznej metody oznaczania form biodostępnych pierwiastków śladowych.

Realizacja wymienionych wyżej zadań wymagała szczegółowego rozpoznania piśmiennictwa. Doktorantka korzystała głównie z bogatej możliwości polskiej literatury, uwzględniając także fundamentalne prace anglojęzyczne. Wydaje się jednak, że cytowania przytoczone przez Autorkę wymagają pewnej korekty. Dotyczyć powinny one głównych pozycji związanych z omawianym zagadnieniem, wymagają dodania brakujących pozycji oraz rezygnacji z cytowania w przypadku zagadnień ogólnie znanych. Szczegółowe wskazówki przekazałam Doktorantce. Przy okazji należy wspomnieć o spisie literatury, gdzie znaleźć można sporo błędów edytorskich. Zauważone usterki załączam.

Część literaturowa pracy zawarta jest w czterech rozdziałach, w których kolejno Doktorantka omawia środowisko glebowe, charakterystykę analizowanych pierwiastków metalicznych, ich wpływ na zdrowie oraz kluczowe dla pracy zagadnienie – metody

określenia form metali oraz ich związków z mobilnością. Przegląd literatury jest wystarczający, napisany zwięźle i wskazuje na dobrą znajomość podjętej tematyki.

W kolejnym rozdziale mgr Ewa Maria Ryłko podaje lokalizację dziewięciu kompleksów działkowych z których pobrano 78 próbek gleb, a odwołanie do załącznika 1 pozwala zapoznać się z gatunkami oraz częściami analizowanych roślin. Rozdział ten można by uzupełnić o współrzędne stanowisk pobierania próbek w celu powtórzenia w przyszłości podobnych badań.

Bardzo istotną część metodyki badań stanowi szczegółowy opis procedury prowadzenia ekstrakcji sekwencyjnej, gdyż każdy z parametrów odrywa tu ważną rolę. Autorka przedstawiła jasny obraz wszystkich etapów prac laboratoryjnych, związanych z ekstrakcją odczynnikami o różnych stężeniach, odpowiednie proporcje gleby i ekstrahentów, czas trwania i temperaturę, jak i szczegóły analityczne. Z opisu metodycznego i załączonych tabel wynika duży nakład pracy i sumienność w prowadzeniu zarówno prac analitycznych zmierzających do określenia poziomu zanieczyszczeń, jak i przy badaniach kinetyki przebiegu reakcji.

Rezultaty i dyskusję uzyskanych wyników Autorka rozpoczęła od omówienia wybranych cech fizyczno-chemicznych gleb. Uwzględniła pH, zawartość materii organicznej oraz pojemność wymienną. Autorka wskazała także trudności związane z indywidualnym użytkowaniem działek (różne nawożenie), co prowadzi do dużej zmienności cech gleby, np. w wartościach zawartości materii organicznej, czy pojemności sorpcyjnej, komplikując wyciąganie ogólnych wniosków. Kluczowy dla przebiegu uwalniania metali parametr pH wskazywał na obojętny i lekko zasadowy odczyn gleb.

Wyniki tzw. pseudo-całkowitej zawartości wszystkich analizowanych metali Autorka odnosi do wartości określonych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska oraz do skali zanieczyszczenia podawanych przez Instytut Uprawy, Nawożenia i Gleboznawstwa (IUNG) w Puławach uzyskując w ten sposób obraz poziomu zanieczyszczenia każdej próbki gleby każdym z metali. Bardzo istotnym elementem prowadzonych badań jest porównanie zawartości metali w poszczególnych frakcjach ekstrakcji sekwencyjnej. Daje to możliwość oceny i porównania zarówno stężeń metalu w każdej z frakcji, jak i ocenę udziału form mobilnych będących sumą frakcji wymiennej, związanej z tlenkami Fe/Mn oraz frakcji

organicznej. Omówieniu każdego z badanych metali towarzyszą wykresy umożliwiające łatwe wyodrębnienie przypadków o znacznej zawartości metalu lub odbiegających od przeciętnego rozkładu udziału czterech określanych frakcji. Omówienie wyników prowadzone jest kompetentnie i interesująco. W każdym wypadku określono także współczynnik biodostępności (BAF bioavailability factor), który obrazuje iloraz stężenia sumarycznego form biodostępnych uzyskanych przy pomocy ekstrakcji sekwencyjnej (FI + FII + FIII) i stężenia pseudo-całkowitego. Im wyższa wartość tego współczynnika tym potencjalnie mobilny i biodostępny jest dany pierwiastek. Uzyskane wyniki wskazują na bardzo duże zróżnicowanie tego parametru

Doktorantka równolegle prowadzi ocenę poprawności oznaczania zawartości pseudo-całkowitej, jak i analizę wieloetapowej ekstrakcji sekwencyjnej przy pomocy certyfikowanych materiałów odniesienia stosując takie same warunki doświadczalne jak w przypadku badanych gleb. Uzyskane wyniki nie różniły się statystycznie od wartości certyfikowanych, co wskazuje na poprawność stosowanych procedur i dobrą jakość badań.

Bardzo istotną i interesującą częścią badań Doktorantki jest analiza wyników całkowitej zawartości metali w roślinach. Uzyskane wyniki wskazują na brak zależności od gatunku rośliny i mieszczą się w bardzo szerokich przedziałach. Tutaj również wykonano równoległe badania certyfikowanego materiału odniesienia, które potwierdziły poprawność stosowanych procedur i dobrą jakość badań. Uzyskane dane posłużyły Doktorantce do obliczenia współczynnika bioakumulacji, który jest ilorazem zawartości metalu w roślinie i glebie. Okazało się, że te z warzyw których częścią jadalną są liście najsilniej gromadzą metale. Natomiast te warzywa, których częścią jadalną są owoce charakteryzują się zwykle niewielkimi wartościami współczynnika akumulacji

W kolejnym rozdziale recenzowanej pracy Doktorantka opisuje eksperyment polegający na porównaniu wyników ekstrakcji jednoetapowej oraz sumarycznej wartości form biodostępnych (FI + FII + FIII) uzyskanych w ekstrakcji sekwencyjnej. Zbadano efektywność ekstrakcji przy pomocy: roztworów dwóch soli kompleksujących - amonowej i sodowej kwasu etylenodiaminotetraoctowego, kwasów – nieorganicznego (0,5 M HCl) i organicznego (0,43 M kwasu octowego) w różnych proporcjach, oraz roztworu soli nieorganicznej (0.01 M CaCl<sub>2</sub>). Umożliwiło to, dla każdego z analizowanych metali, wskazanie jednego ekstrahenta,

którego użycie zapewnia wyniki najbardziej zbliżone do wyników zawartości form biodostępnych uzyskanych w ekstrakcji wieloetapowej. Wyniki tych badań przedstawiono w postaci tabeli jako udział procentowy, co bardzo ułatwiło interpretację wyników.

W dalszej części pracy opisano kinetykę wymywania metali z analizowanych gleb. Eksperymenty te zmierzały do optymalizacji warunków ekstrakcji poprzez zmianę stężenia roztworów etylenodiaminotetraoctanu amonu oraz kwasu chlorowodorowego, stosunków gleby do ekstrahenta, a także czasu prowadzenia ekstrakcji. Eksperymenty te prowadzono na 7 glebach o zróżnicowanej zawartości materii organicznej, pH i pojemności wymiennej. Załączone do opisu tych eksperymentów rysunki obrazujące efektywność ługowania każdego z badanych metali w odniesieniu form biodostępnych uzyskanych przy pomocy ekstrakcji sekwencyjnej doskonale obrazują decydujący wpływ cech badanej gleby na uzyskane wyniki. Równocześnie niekiedy zauważyć można znikomy wpływ czasu ekstrakcji czy rodzaju ekstrahenta. Z punktu widzenia recenzenta wydaje się celowe uzupełnienie tego rozdziału o tabelę w której wskazano by optymalny dla danego metalu ekstrahent.

Podsumowanie i wyniki stanowią ostatni rozdział pracy doktorskiej. Autorka podzieliła go na trzy podrozdziały, w których omówiła jakość gleb biorąc pod uwagę zawartość metali potencjalnie toksycznych w glebie i w roślinach oraz sformułowała wskazówki dotyczące wyboru ekstrahenta.

Można stwierdzić, że Doktorantka wykonując ogromną pracę eksperymentalną odpowiedziała na zadane pytania podbudowując wykonane eksperymenty rzetelną wiedzą. Przebieg i charakter eksperymentów został dobrze zaplanowany i wykonany. Doktorantka wykazała, że pomimo położenia ogródków działkowych w pobliżu ciągów komunikacyjnych i niejednokrotnie w sercu aglomeracji miejskiej, zawartość badanych metali potencjalnie toksycznych jest niska. W większości analizowanych gleb nie odnotowano przekroczenia dopuszczalnej zawartości dla gleb uprawnych. Podobnie, stosując kryteria do oceny stopnia zanieczyszczenia gleb przyjęte przez Instytut Uprawy, Nawożenia i Gleboznawstwa Doktorantka stwierdziła w większości przypadków ich naturalną zawartość. Z punktu widzenia ochrony zdrowia wydaje się jednak bardzo istotne wskazanie przez Doktorantkę tych próbek i lokalizacji, w których zawartość nawet jednego z badanych metali przekraczała dopuszczalne normy. Doktorantka wskazała te miejsca dokładnie opisując istniejące

zagrożenia. W podsumowaniu wyników także w sposób zwarty podano współczynniki bioakumulacji dla poszczególnych metali, gatunków i części roślin. W ostatniej części podsumowania Doktorantka stwierdziła, że ekstrakcja roztworem etylenodiaminotetraoctanu amonu może być dobrą i alternatywną metodą wskazania zawartości potencjalnie biodostępnych metali w glebach.

Podsumowując niniejszą recenzją stwierdzam, że najbardziej interesujące i znaczące dla nauki osiągnięcia Autorki recenzowanej rozprawy to bardzo wnikliwe i kompleksowe podejście do wykonanych badań, umiejętne prowadzenie dyskusji, a także zastosowanie walidacji uzyskanych wyników. Doktorantka wykazała się bardzo dobrą znajomością warsztatu badań oraz znajomością literatury przedmiotu. Praca zredagowana jest dobrze, tabele i wykresy ułatwiają ogarnięcie dużej ilości uzyskanych wyników.

Dodatkowo należy podkreślić Jej bogaty, jak na krótki okres pracy naukowej, dorobek naukowy w postaci 9 publikacji (w tym dwie w Polish Journal of Environmental Studies) oraz trzy przygotowane do druku, a także bardzo aktywny udział w konferencjach naukowych na których Doktorantka 26 razy była współautorka komunikatów naukowych.

#### **4. Wniosek końcowy**

Pani mgr Ewa Maria Ryłko wykonała dobrą, obszerną, kompleksową pracę naukową o charakterze eksperymentalno - laboratoryjnym. Opiniowana praca stanowi Jej samodzielny, znaczący dorobek naukowy i świadczy o dobrym opanowaniu problematyki badań. Rozprawa ma charakter badań nowatorskich i kompleksowych w zakresie podjętej problematyki, a otrzymane wyniki na pewno będą wykorzystywane w dalszych badaniach.

Dlatego stwierdzam, że praca "*Badanie mobilności i biodostępności pierwiastków metalicznych w glebach*" spełnia wymogi formalne i merytoryczne stawiane przez *Ustawę o tytule naukowym i stopniach naukowych* i wnoszę do Wysokiej Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie mgr Ewy Maria Ryłko do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

