



UNIWERSYTET GDAŃSKI



WYDZIAŁ CHEMII
Katedra Chemii Fizycznej



80-308 Gdańsk, ul. Wita Stwosza 63, tel. (+48 58) 52 35 111, fax (+48 58) 523 5012, e-mail: jerzy.blazejowski@ug.edu.pl,

www.chem.ug.edu.pl

Prof. dr hab. inż. Jerzy Błażejowski
profesor zwyczajny

Gdańsk, 16 lipca 2014 roku

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Ewy Marii Ryłko zatytułowanej

„Badanie mobilności i biodostępności pierwiastków metalicznych w glebach” przedstawionej
Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego celem uzyskania stopnia doktora nauk
chemicznych w dyscyplinie ochrona środowiska

Rozprawa doktorska gromadzi wyniki badań dotyczących: (i) modyfikacji metod ekstrakcji gleb w celu uzyskania informacji o biodostępności w nich pierwiastków śladowych, (ii) wyznaczenia parametrów fizykochemicznych wybranych gleb oraz zawartości w nich niektórych metali (Cd, Pb, Cu, Cr, Zn, Ni, Fe, Mn) oraz (iii) określenia zawartości metali w roślinach uprawianych na wyselekcjonowanych glebach, stopnia ich nagromadzenia (współczynników bioakumulacji) oraz potencjalnych zagrożeń dla materii żywej – w tym organizmu człowieka – związanych z ich obecnością. Badania były ukierunkowane na racjonalizację metod ekstrakcji (sekwencyjnej) gleb oraz ocenę: stopnia zanieczyszczenia ich niektórymi metalami, zasięgu bioakumulacji tychże metali w uprawianych na nich roślinach i potencjalnych zagrożeń dla człowieka wynikających ze spożywania tych roślin. Metale oznaczono metodą FAAS (absorpcyjną spektrometrią atomową z atomizacją w płomieniu) zgodnie z kanonami współczesnej analityki, a wyniki badań – również z prób referencyjnych – poddano standardowej obróbce statystycznej. Powyższe informacje wskazują, że tematyka rozprawy wkomponowuje się w zasadniczy nurt badań współczesnej chemii środowiska. Jest interesująca poznawczo i pod kątem wykorzystania wyników w ocenie stanu środowiska i jakości uprawianych roślin. Spełnia podstawowe kanony nowoczesnych badań naukowych. W tym kontekście wybór tematyki rozprawy należy uznać za trafny i idący naprzeciw oczekiwaniom kierowanym pod adresem środowisk naukowych.

Rozprawa doktorska podzielona jest na rozdziały w sposób typowy dla prac z zakresu nauk przyrodniczych. We *Wstępie* Kandydata zarysowała zakres badań na tle aktualnego stanu wiedzy oraz ich potencjalne znaczenie w ocenie stanu wybranych elementów środowiska – w szczególności biodostępności i mobilności wybranych metali w glebach. *Część literaturowa* gromadzi podstawowe informacje o: (i) cechach i właściwościach fizykochemicznych gleb, (ii) wybranych metalach – ich obecności w glebie i pobieraniu przez rośliny, (iii) wpływie metali na zdrowie człowieka oraz (iv) formach występowania i mobilności metali w środowisku oraz metodach określania ich biodostępności. W *Części doświadczalnej* sprecyzowane zostały cele podjętych badań oraz opisane materiały wyselekcjonowane do badań i stosowane metody analityczne. Rozdział zatytułowany *Wyniki i dyskusja* podzielony został na kilka części, które dotyczą: (i) właściwości fizykochemicznych 78 prób gleb i prób wybranych roślin uprawnych pochodzących z terenów ogródków działkowych zlokalizowanych w 9 różnych punktach w obrębie aglomeracji trójmiejskiej, (ii) zawartości metali (Cd, Pb, Cu, Cr, Zn, Ni, Fe i Mn) w próbach gleb określonej w efekcie zastosowania procedur częściowej mineralizacji oraz trój etapowej ekstrakcji sekwencyjnej rekomendowanej przez Komisję Wspólnoty Europejskiej (BCR – *Community Bureau of References*) (koncentracji form biodostępnych metali w relacji do ich pseudo-całkowitej zawartości w glebie – to jest wyznaczenia współczynnika biodostępności metali), (iii) zawartości metali w roślinach określonej w efekcie zastosowania procedur mineralizacji i rozpuszczenia w kwasach mineralnych (koncentracji metali w roślinach w relacji do ich pseudo-całkowitej zawartości w glebie – to jest określenia współczynnika ich bioakumulacji), (iv) ekstrakcji jednoetapowej metali z gleb (12 prób pochodzących z ogródków działkowych (7) i innych miejsc (5)) układami ciekłymi zawierającymi substancje kompleksujące (sól sodową lub amonową kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA)), kwas nieorganiczny (HCl), kwas organiczny (octowy) lub sól nieorganiczną (CaCl₂), (v) porównania wyników oznaczania koncentracji form biodostępnych metali w 12 próbach gleb metodami ekstrakcji jednoetapowej oraz trój etapowej ekstrakcji sekwencyjnej rekomendowanej przez BCR, (vi) określenia szybkości jednoetapowego wymywania metali z 7 wybranych prób gleb roztworami soli amonowej EDTA lub HCl o różnych stężeniach, (vii) porównania uzyskanych danych kinetycznych z danymi pochodzącymi z metody rekomendowanej przez BCR oraz (viii) oceny wiarygodności uzyskanych danych poprzez wykonanie analiz dla certyfikowanych materiałów odniesienia. Rozdział *Podsumowanie i wnioski* uwypukla najistotniejsze osiągnięcia rozprawy, które dotyczą: jakości gleb na badanych terenach działkowych, zawartości metali w roślinach uprawianych na wybranych terenach

działkowych oraz porównania wyników uzyskanych w wyniku zastosowania różnych metod ekstrakcji (jednoetapowej względnie sekwencyjnej). Rozprawę kończy *Spis literatury* obejmujący 120 pozycji, w tym 3 prace, w których Kandydatka występuje jako współautor (jedna z tych prac ukazała się w czasopiśmie *Polish Journal of Environmental Studies* (IF = 0,462) referowanym w bazie *Web of Science*, a dwie dalsze w polskojęzycznym czasopiśmie *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*). Do rozprawy dołączonych jest 9 załączników, które gromadzą szczegółowe wyniki badań. Wiele wyników w formie tabel lub rysunków wkomponowanych jest w tekst rozprawy.

Najistotniejsze osiągnięcia rozprawy scharakteryzowane są poniżej.

- Wykazanie, że: (i) zawartość metali w glebach pochodzących z terenów ogródków działkowych w zdecydowanej większości przypadków (86%) mieści się w dopuszczalnych (do rolniczego wykorzystania) granicach określonych w odpowiednim rozporządzeniu ministra, (ii) w 73% przypadków zawartość badanych metali w glebach mieści się w granicach uznawanych jako naturalne, (iii) podwyższona biodostępność metali występuje w przypadku 87% gleb (typowo cechą tę posiada 73% gleb) oraz (iv) najbardziej mobilnymi metalami w glebach są kadm i ołów, a najmniej mobilnym jest żelazo.
- Wykazanie, że: (i) akumulacja metali w roślinach jest zróżnicowana i zależy od ich cech gatunkowych oraz (ii) nagromadzenie metali w roślinach nie przekracza – w zdecydowanej większości przypadków – wartości uznawanych za bezpieczne.
- Wykazanie, że: (i) w efekcie stosowania ekstrakcji jednoetapowej uzyskuje się – na ogół – informacje o zawartości metali w glebach znacznie odbiegające od wartości pochodzących z trój etapowej ekstrakcji sekwencyjnej (rekomendowanej przez BCR) oraz (ii) najlepszą zbieżność wyników ekstrakcji jednoetapowej i trój etapowej sekwencyjnej osiąga się, gdy jako medium stosowany był roztwór wodny soli amonowej EDTA.

Ilość danych doświadczalnych zgromadzonych w pracy jest ogromna i świadczy o dużym zaangażowaniu Kandydatki w realizację badań. Wyniki przedstawione są szczegółowo, podobnie jak stosowane metody badawcze. Dyskusja i wnioski oparte są o wszechstronną analizę danych doświadczalnych. Praca napisana jest bardzo starannie i jasno. Nie dostrzegłem żadnych istotnych uchybień. Drobnym błędem zauważyłem w zestawieniu rozmiarów frakcji gleby na stronie 12; rozmiary frakcji kamienistej i zwirowej są identyczne – czy tak powinno być?

Podsumowując, rozprawa doktorska jest ciekawym zbiorem danych dotyczących zawartości wybranych metali w wyselekcjonowanych glebach pochodzących z kompleksów

ogródków działkowych zlokalizowanych w obrębie aglomeracji trójmiejskiej oraz uprawianych na nich roślinach. Zawiera informacje dotyczące mobilności i biodostępności metali. Zarysowuje możliwości zastąpienia złożonej trój etapowej ekstrakcji sekwencyjnej (rekomendowanej przez BCR) ekstrakcją jednoetapową wykorzystującą jako ekstrahent roztwór wodny soli amonowej EDTA. Należy jednak zauważyć, że materiał wyselekcjonowany do badań ma wymiar lokalny i nie odzwierciedla ani stanu polskich gleb ani jakości uprawianych na nich roślin. Poczerniające jest, że nie stwierdza się istotnych przekroczeń koncentracji metali w glebach i roślinach uprawianych na terenach ogródków działkowych w obrębie aglomeracji miejskich – narażonych szczególnie na efekty cywilizacyjne. Za wartościowy element rozprawy należy uznać podjęcie próby uproszczenia procedury ekstrakcyjnej. Wyniki uzyskane przez Kandydatkę w tym zakresie są jednak wstępne i wymagane były by dalsze potwierdzenia użyteczności metody. Oprócz 3 publikacji zacytowanych w rozprawie Kandydatka jest ponadto współautorem dalszej pracy (1) w czasopiśmie *Polish Journal of Environmental Studies*, 5 prac lub opracowań polskojęzycznych i 31 prezentacji na konferencjach międzynarodowych (5) i krajowych (26). Zgromadzony w rozprawie materiał jak i zaangażowanie Kandydatki w działalność badawczą dowodzą, że opanowała ona tajniki warsztatu naukowego i jest przygotowana do samodzielnego projektowania i prowadzenia badań.

Biorąc powyższe przesłanki pod uwagę uważam, że przedłożona do oceny rozprawa doktorska spełnia ustawowe (w świetle ustawy o stopniach naukowych i tytułach naukowych oraz o stopniach i tytułach w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. Nr 65 poz. 595, z późn. zm.), a także wydanego na jej podstawie rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora z dnia 15 stycznia 2004 roku (Dz. U. Nr 15 poz. 128, z późn. zm.)) oraz zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim.

Wnoszę o dopuszczenie rozprawy do publicznej obrony.