

**Prof. dr hab. Dorota Kalembasa**

## **Recenzja**

rozprawy doktorskiej Pani mgr Justyny Wrzosek-Jakubowskiej pt.: „Wpływ zeolitów na inaktywację wybranych środków ochrony roślin w środowisku wodnym oraz glebowym”, wykonanej pod kierunkiem Pani Prof. dr hab. Barbary Gworek, w Katedrze Nauk o Środowisku Glebowym, na Wydziale Rolnictwa i Biologii SGGW w Warszawie.

### **Ocena problematyki badawczej pracy**

Zeolity, jako mikroporowate glinokrzemiany przestrzenne, mają zdolność selektywnej sorpcji różnych substancji na powierzchni zewnętrznej i wewnętrznej. Mogą one posłużyć m.in. do inaktywacji środków ochrony roślin w środowisku przyrodniczym, co w literaturze naukowej jest stosunkowo mało rozpoznany zagadnieniem.

Podjęte badania, oceniające selektywność i efektywność naturalnych i syntetycznych zeolitów do oczyszczania środowiska wodnego i glebowego z wybranych pestycydów (zawierających substancje aktywne w postaci glifosatu i pendimetaliny), a także próbę modelowania sorpcji tych substancji, uważam za celowe i w pełni uzasadnione. Uzyskane wyniki badań mogą mieć istotne znaczenie poznawcze i użyteczne.

### **Formalna analiza rozprawy**

Rozprawa doktorska Pani mgr Justyny Wrzosek-Jakubowskiej przygotowana na podstawie wyników badań z przeprowadzonych doświadczeń laboratoryjnych oraz doświadczenia wazonowego, obejmuje 88 stron wydruku komputerowego łącznie z bibliografią. W tekście umieszczono 17 tabel (w tym 14 z wynikami badań własnych), 41 rysunków i 5 fotografii.

Tytuł pracy jest czytelny i w pełni oddaje treść przedstawionej dysertacji. Rozprawa doktorska została napisana w typowym, klasycznym układzie dla tego typu prac naukowych. Uwzględniono logicznie po sobie następujące pięć rozdziałów: wstęp i cel pracy, aktualny stan wiedzy (przegląd literatury), materiał i metody, wyniki badań i dyskusja, wnioski. W rozdziałach „Aktualny stan wiedzy”, „Materiał i metody” oraz „Wyniki badań i dyskusja” wydzielono podrozdziały pierwszego i drugiego stopnia, co nadaje rozprawie przejrzystość i lepszą czytelność. Niektóre podrozdziały zawierają krótkie podsumowanie wyników badań.

Praca została napisana poprawnym językiem naukowym, poprawnie stylistycznie i w sposób usystematyzowany. Zagadnienia w niej przedstawione omówiono w sposób logiczny, zrozumiały dla czytelnika.

### **Merytoryczna analiza pracy**

Rozdział „Wstęp i cel pracy” wprowadza w tematykę badań, a podane w nim hipotezy badawcze oraz cel badań przybliżają podjęte zagadnienia.

W rozdziale „Aktualny stan wiedzy” Autorka podała charakterystykę zeolitów naturalnych i syntetycznych; krótko omówiła ich selektywność w oczyszczaniu środowiska (zwłaszcza wodnego) z pestycydów, zużycie środków ochrony roślin oraz główne zanieczyszczenia nimi środowiska przyrodniczego.

Przegląd wiedzy w piśmiennictwie naukowym, dotyczący zagadnień związanych z badaniami, został napisany na podstawie zebranej tematycznie literatury. Obejmuje ona 84 pozycje, głównie obcojęzycznej bibliografii (oryginalne prace twórcze, opracowania monograficzne, materiały konferencyjne, strony internetowe), w większości z ostatnich lat, która wprowadza w tematykę badawczą. Cytowane piśmiennictwo świadczy o dobrym przygotowaniu Doktorantki do realizacji badań.

W rozdziale „Materiał i metody” Autorka omówiła materiał badawczy – użyte w doświadczeniach zeolity (naturalny oraz dwa syntetyczne o zróżnicowanych średnicach ziaren) oraz dwa środki ochrony roślin, z podaniem ich substancji aktywnej – glifosatu i pendimetaliny.

W metodach badań podano zastosowane techniki analityczne z użyciem nowoczesnej aparatury. Opisano doświadczenia laboratoryjne uwzględniając zróżnicowane stężenie substancji aktywnych w zastosowanych pestycydach. Mechanizm adsorpcji tych substancji na zeolitach opisano modelami izoterm Freundlicha i Langmuira. W 8 tygodniowym doświadczeniu wazonowym oceniono wpływ zeolitów (naturalnego o średnicy ziaren 1,00 - 0,50 mm oraz syntetycznego typu NaY o średnicy 1,6 - 2,5 mm) na inaktywację pendimetaliny, zastosowanej do gleby w pięciu dawkach. Badano także zmniejszenie pod wpływem ziaren skały zeolitonosnej (o średnicy  $< 0,002$  mm) toksyczność pendimetaliny o największym badanym stężeniu, wobec wybranych gatunków roślin – jęczmień, żyto, gryka, gorczyca, sorgo (umieszczonych przez 7 dni na ligninie w krystalizatorach), oceniając długość korzeni i łodyg. Dla porównania zastosowano obiekty kontrolne bez zeolitu.

Fitotoksyczność pestycydu (pendimetaliny) w glebie oceniono stosując mikrobiotest Phytotoxkit, z wykorzystaniem analizy obrazu cyfrowego. Przeprowadzono modelowanie

sorpcji substancji aktywnych użytych do badań pestycydów (glifosatu i pendimetaliny) na głównym mineralu skały zeolitonosnej – heulandycie oraz zeolitach syntetycznych, a także określono miejsca adsorpcji i geometrię cząsteczek substancji aktywnych oraz obliczono energię adsorpcji.

Analizę statystyczną otrzymanych wyników badań przeprowadzono z wykorzystaniem analizy wariancji wieloczynnikowej. Oceniając różnice między średnimi wartościami wykorzystano test Tuckeya.

Rozdział „Wyniki badań i dyskusja” stanowi zasadniczą część (44 strony) ocenianej rozprawy i jest oryginalnym osiągnięciem Autorki. Zaplanowane i przeprowadzone badania pozwoliły zgromadzić wartościowy pod względem poznawczym, materiał eksperymentalny, który Doktorantka opracowała, wykorzystując właściwie dobrane metody statystyczne.

Autorka wykazała m.in., że:

- naturalna skała zeolitonosna oraz zeolity syntetyczne mogą być wykorzystywane do oczyszczania środowiska przyrodniczego. Stwierdzono, że najlepszym inaktywatorem badanych substancji aktywnych pestycydów (glifosatu i pendimetaliny) były zeolity naturalne, zwłaszcza ziarna o średnicy  $< 0,002$  mm;
- dominującym składnikiem badanej skały zeolitonosnej jest heulandyt ( w mniejszym stopniu klinoptilolit). Ziarna tej skały o  $\varnothing < 0,002$  mm charakteryzują się większą powierzchnią zewnętrzną oraz większą objętością porów, niż ziarna większe (1,00 – 0,50 mm). Glifosat adsorbowany jest wewnątrz kanałów heulandytu, a pendimetalina na powierzchni zewnętrznej kryształu tego minerału (prawdopodobnie w wyniku adsorpcji fizycznej). Cząsteczka pendimetaliny układa się w przestrzeni, w kierunku wyznaczonego jej momentu dipolowego. Stwierdzono, że ziarna naturalnych zeolitów posiadają na powierzchni centra kwasowe typu Lewisa oraz typu Brønsteda;
- zeolity syntetyczne cechują się dużą powierzchnią wewnętrzną. Zeolit typu NaY, o dużych komorach, wykazał kilkakrotnie większe całkowite stężenie centrów kwasowych na powierzchni niż zeolit typu 4A;
- rozdrobnienie naturalnej skały zeolitonosnej istotnie wpłynęło na efektywność wiązania substancji aktywnej – pendimetaliny (ziarna o średnicy  $< 0,002$  mm wpłynęły na zmniejszenie stężenia tej substancji o ponad 99%, a ziarna 1,00 – 0,05 mm o 45-67%);
- glifosat był adsorbowany wewnątrz kanałów i komór zeolitów syntetycznych, głównie dzięki zjawisku sorpcji fizycznej. Efektywniejszym inaktywatorem tej aktywnej substancji pestycydu Roundup okazał się zeolit syntetyczny typu 4A niż typu NaY;

- wprowadzenie do gleby zanieczyszczonej pendimetaliną naturalnej skały zeolitonosnej o średnicy ziaren 1,00 – 0,50 mm spowodowało zmniejszenie jej zawartości o około 40%, a wprowadzenie zeolitu syntetycznego NaY o 6 - 22%;
- zawartość pendimetaliny w zeolitach, po ich wprowadzeniu do zanieczyszczonej gleby, zwiększała się wraz ze wzrostem stężenia substancji aktywnej pestycydu, niezależnie od typu zeolitu;
- pendimetalina wpływa toksycznie na wzrost siewek wybranych gatunków roślin, objawiający się zahamowaniem wzrostu korzeni i łodyg. Największy istotny wpływ naturalnej skały zeolitonosnej na zmniejszenie fitotoksyczności pendimetaliny stwierdzono dla zbóż – jęczmienia i żyta, a najmniejszy dla gorczycy;
- zeolity naturalne i syntetyczne wykazały selektywną sorpcję wobec glifosatu i pendimetaliny. Inaktywatorem pendimetaliny w środowisku wodnym i glebowym okazała się naturalna skała zeolitonosna, w porównaniu do zeolitów syntetycznych typu 4A i NaY.

Stwierdzenia zawarte w rozdziale „Wnioski” mają potwierdzenie w wynikach badań i są sformułowane poprawnie pod względem merytorycznym.

Z pozycji recenzentki rozprawy naukowej nasuwają się pewne uwagi, które mogą być wykorzystane przy publikacji wyników. Mają one charakter porządkujący i nie dotyczą strony formalnej pracy:

- należy zmienić skrócone słownictwo, np. „węgiel organiczny” zastąpić „zawartość węgla związków organicznych” lub „zawartość węgla w związkach organicznych”;
- 1N KCl można zapisać 1 mol KCl·dm<sup>-3</sup>; zawartość węgla związków organicznych zamiast w procentach podać w g·kg<sup>-1</sup>;
- w pracy nie podano skąd pochodziła naturalna skała zeolitonosna, a także brak jest dokładniejszej charakterystyki gleby użytej w doświadczeniu wazonowym (zwłaszcza sorpcyjnych właściwości);
- cytowanie literatury nie zawsze jest zgodne z zapisem w bibliografii.

Inne drobne uwagi zaznaczono na marginesie.

Przedstawione uwagi nie zmniejszają wartości merytorycznej pracy.

### **Wniosek końcowy**

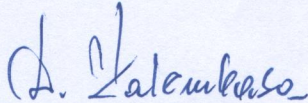
Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Justyny Wrzosek-Jakubowskiej pt. „Wpływ zeolitów na inaktywację wybranych środków ochrony roślin

w środowisku wodnym oraz glebowym” została wykonana poprawnie pod względem metodycznym. Część analityczną przeprowadzono z użyciem nowych specjalistycznych procedur analitycznych i nowoczesnej aparatury. Wybór tematyki badawczej oraz jej wartość merytoryczną oceniam wysoko. Autorka wykazała się umiejętnościami właściwego przedstawienia uzyskanych wyników badań w świetle badań literaturowych. Wyniki te wnoszą nowe, oryginalne wartości poznawcze i aplikacyjne, z zakresu badań nad zmniejszeniem fitotoksyczności środków ochrony roślin w środowisku przyrodniczym, z wykorzystaniem naturalnych i syntetycznych zeolitów oraz głębsze wniknięcie w konfigurację przestrzenną mechanizmu adsorpcji wybranych substancji aktywnych niektórych pestycydów.

Praca doktorska Pani mgr Justyny Wrzosek-Jakubowskiej stanowi oryginalne, możliwe do zastosowania, rozwiązanie problemu naukowego oraz wskazuje na dobre Jej przygotowanie teoretyczne w zakresie nauk rolniczych – gleboznawstwa oraz ochrony środowiska.

Stwierdzam, że oceniana rozprawa spełnia wszelkie wymogi stawiane pracom doktorskim.

Wniosuję o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie Pani mgr Justyny Wrzosek-Jakubowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego przed Komisją powołaną przez Radę Wydziału Rolnictwa i Biologii SGGW w Warszawie.

  
Prof. dr hab. Dorota Kalembasa

Siedlce, 20 listopada 2015 roku