

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Justyny Wrzosek-Jakubowskiej pt. „Wpływ zeolitów na inaktywację wybranych środków ochrony roślin w środowisku wodnym oraz glebowym”

Niniejsza recenzja rozprawy została przygotowana w odpowiedzi na pismo dr hab. Grażyny Garbaczewskiej prof. SGGW Dziekan Wydziału Rolnictwa i Biologii SGGW w Warszawie z dnia 17.09.2015 r.. W piśmie zamieszczona była informacja, że zgodnie z uchwałą Rady Wydziału Rolnictwa i Biologii z dn. 17 września 2015 r. zostałem powołany na recenzenta rozprawy doktorskiej mgr Justyny Wrzosek-Jakubowskiej pt. „Wpływ zeolitów na inaktywację wybranych środków ochrony roślin w środowisku wodnym oraz glebowym”. Przedłożona rozprawa została wykonana w Zakładzie Gleboznawstwa Katedry Nauk o Środowisku Glebowym pod kierunkiem prof. dr hab. Barbary Gworek.

Ocena problematyki badawczej

Rosnące stosowanie środków ochrony roślin (pestycydów) jest spowodowane intensyfikacją rolnictwa na świecie, które ma na celu zachowanie bezpieczeństwa żywieniowego i żywnościowego. Jednak, oprócz efektów pozytywnych wzrostu ilościowego i jakościowego plonów roślin uprawnych, substancje aktywne wielu pestycydów są toksyczne dla organizmów żywych, trudno ulegają rozkładowi, są przemieszczane do wód powierzchniowych i gruntowych oraz akumulowane w glebach. Mogą powodować choroby nowotworowe, alergie, uszkodzenie układu nerwowego oraz zmniejszać zdolności rozrodcze.

Powyższe fakty przekonująco uzasadniają podjęcie w rozprawie doktorskiej badań, których celem była ocena efektywności i selektywności naturalnych i syntetycznych zeolitów do oczyszczania wód i gleb z dwóch substancji aktywnych środków ochrony roślin, glifosatu i pendimetaliny. Oprócz znaczenia praktycznego związanego z ochroną gleb i wód praca ma również duże znaczenie poznawcze w zakresie badania istoty mechanizmów wiązania substancji aktywnych przez zeolity z wykorzystaniem bardzo zaawansowanych metod badawczych i aparatury laboratoryjnej.

Formalna ocena rozprawy

Oceniana rozprawa doktorska zawiera oryginalne wyniki badań eksperymentalnych, uzyskane z przeprowadzonych doświadczeń laboratoryjnych i wazonowych. Maszynopis rozprawy obejmuje 88 stron i składa się z następujących rozdziałów: 1. wstęp i cel pracy (2 strony), 2. aktualny stan wiedzy (17 stron), 3. materiały i metody (15 stron), 4. wyniki badań i dyskusja (36 stron), 5. wnioski (2 strony), 6. bibliografia (7 stron) oraz streszczenie w języku polskim i angielskim (2 strony). Układ treści jest logicznie zredagowany i rozprawa jest napisana językiem poprawnym pod względem stylistycznym, co ułatwia czytelnikowi zapoznanie się z jej treścią. Bogaty materiał badawczy jest przedstawiony w 17 tabelach oraz na 41 rysunkach i 5 fotografiach. Spis literatury składa się 86 pozycji, w tym 66 anglojęzycznych.

Merytoryczna ocena rozprawy

We wstępie mgr Justyna Wrzosek-Jakubowska krótko przedstawiła dobrze sformułowany cel rozprawy oraz potrzebę i znaczenie przeprowadzonych badań nad możliwością wykorzystania wybranych zeolitów do inaktywacji substancji aktywnych niektórych pestycydów w wodzie i glebach. W rozdziale drugim, poświęconym przeglądowi literatury, przedstawiła w sposób prosty, ale interesujący aktualny stan wiedzy związany z tematem pracy. Na uwagę zasługuje staranny dobór w zdecydowanej większości angielskojęzycznych źródeł literatury, opublikowanych w ostatnich lat. Rozdział ten wskazuje na bardzo dobre opanowanie przez Autorkę wiedzy o budowie i właściwościach zeolitów oraz o właściwościach, przemianach w środowisku i szkodliwości środków ochrony roślin.

Do realizacji celu badań wykorzystano naturalną skałę zeolitonosną o różnej średnicy ziaren (1 - 0,5 mm i < 0,002 mm) oraz zeolity syntetyczne typu NaY i 4A o średnicy ziaren odpowiednio 1,6-2,5 i 3,0-3,5 mm. Zastosowane zeolity różniły się między innymi składem mineralogicznym, średnicą kanałów i komór, porowatością, powierzchnią zewnętrzną i wewnętrzną. Do badań wykorzystano środek ochrony roślin Panida 330 EC (z substancją aktywną pendimetaliną) i Roundup 360 SC (z substancją aktywną glifosatem). Badania prowadzono metodami pośrednimi oznaczając zawartość węgla organicznego w wodzie zanieczyszczonej pendimetaliną bądź glifosatem przed i po wprowadzeniu zeolitu. Natomiast metodą bezpośrednią oznaczano stężenie powyższych substancji aktywnych w wodzie i

glebie przed i po wprowadzeniu zeolitów oraz ich zawartość w zeolitach po eksperymencie adsorpcji.

Badania laboratoryjne zostały przeprowadzone w szerokim zakresie, z zastosowaniem odpowiedniej metodyki oraz wykorzystaniem nowoczesnej aparatury laboratoryjnej, co między innymi przesądza o wysokiej wartości naukowej recenzowanej pracy. W badaniu właściwości zeolitów stosowano: skaningową (SEM) i transmisyjną (TEM) mikroskopię elektronową, dyfraktometrię rentgenowską (XRD), spektroskopię podczewieni, natomiast w modelowaniu molekularnym sorpcji substancji aktywnych na zeolitach wykorzystano moduł *Adsorption Locator* z programu komputerowego do modelowania molekularnego *Material Studio*. W celu zbadania mechanizmów sorpcji pendimetaliny na zeolitach wykonano także analizy niezbędne do wykreślenia izoterm adsorpcji Freundlicha, Langmuira. Zawartości glifosatu oznaczano na chromatografii cieczowej z detekcją fluorescencyjną HPLC, a pendimetaliny także tą samą techniką, ale z wykorzystaniem spektrometru masowego HPLC-MS. Uzyskane wyniki badań poddano analizie statystycznej metodą analizy wariancji wieloczynnikowej z wykorzystaniem programu StatGraphics 4.0.

Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że naturalna skała zeolitonosna zbudowana jest głównie z minerału heulandytu i w mniejszym stopniu z klinoptilolitu, ma dominujący udział makroporów w ogólnej porowatości, a ilość wszystkich rodzajów porów jest zdecydowanie większa w skale o średnicy ziaren $< 0,002$ mm niż o średnicy ziaren od 1 do 0,5 mm. Z kolei zeolity syntetyczne typu 4A i NaY wykazują dominujący udział mikroporów, bardzo dużą powierzchnię wewnętrzną oraz znacznie mniejszą powierzchnię zewnętrzną.

Najsukuteczniejszym inaktywatorem pendimetaliny i glifosatu okazała się naturalna skała zeolitonosna o średnicy ziaren $< 0,002$ mm, która zmniejszała zawartość w środowisku wodnym pendimetaliny o 98 % i glifosatu o około 45 %. Szczegółowe badania wykazały, że pendimetalina była adsorbowana przede wszystkim na powierzchni kryształów heulandytu, natomiast glifosat wewnątrz kanałów tego minerału. Zeolity syntetyczne również wykazały przydatność do oczyszczania środowiska wodnego z glifosatu. Potwierdzeniem tego było zmniejszenie stężenia węgla organicznego w wodzie zanieczyszczonej glifosatem o około 50% przez zeolit typu A i o około 20 % przez zeolit typu NaY. Stwierdzono także, że obydwie substancje aktywne w reakcji ze wszystkimi badanymi zeolitami ulegają głównie adsorpcji fizycznej. Znacznie mniejszą efektywność inaktywacji pendimetaliny uzyskano w środowisku glebowym. Naturalna skała zeolitonosna o średnicy ziaren 1 – 0,5 mm zmniejszała zawartość tej substancji aktywnej w glebie o około 40 %, natomiast zeolit

syntetyczny typu NaY od 6 do 22 %, w zależności od stopnia zanieczyszczenia gleby pendimetaliną. W badaniach laboratoryjnych wykazano również toksyczny wpływ pendimetaliny na wzrost siewek wybranych gatunków roślin w środowisku wodnym oraz istotne, zróżnicowane zmniejszenie jej toksyczności przez naturalną skałę zeolitonośną o średnicy ziaren $< 0,002$ mm. Podobny efekt zmniejszenia toksyczności pendimetaliny przez skałę zeolitonośną stwierdzono przy wzroście siewek gorczycy w glebie.

W rozdziale 4, oprócz przedstawienia i logicznej analizy własnych wyników badań, Autorka skonfrontowała własny materiał analityczny z wynikami uzyskanymi przez innych autorów. W rozdziale tym zwraca uwagę na jej szeroki zakres wiedzy o właściwościach zeolitów, właściwościach, mobilności i szkodliwości środków ochrony roślin oraz umiejętność dokonania wnikliwej i obiektywnej interpretacji i dyskusji uzyskanych wyników badań. Sformułowane wnioski końcowe, pod względem merytorycznym stanowią wyczerpującą odpowiedź na postawiony cel rozprawy i są trafnymi uogólnieniami uzyskanych wyników badań.

Oceniana rozprawa wyróżnia się szerokim zastosowaniem nowoczesnych metod badawczych i aparatury laboratoryjnej, co umożliwiło głębsze poznanie skomplikowanych mechanizmów sorpcji na poziomie sieci krystalicznej zeolitów. Oprócz nowatorskich treści poznawczych rozprawa zawiera również wyniki badań o dużym znaczeniu praktycznym, które mogą być wykorzystane do opracowania nowych technologii oczyszczania gleb i wód zanieczyszczonych pestycydami. Dobrze udokumentowany materiał analityczny, wykonany nowoczesnymi metodami jest punktem wyjścia do tworzenia dalszych kierunków badań.

Uwagi językowo-redakcyjne nie zmniejszające wartości naukowej rozprawy

Praca generalnie napisana jest poprawnym językiem z użyciem właściwej terminologii, a uzyskane wyniki przejrzysto przedstawione i prawidłowo zinterpretowane. Stwierdzono jednak, między innymi, następujące w jej tekście błędy redakcyjne:

- część wyników badań zawartych w tabelach: 7, 9, 11, 15 była także przedstawiona odpowiednio na następujących rysunkach: 21, 23, 28, 39

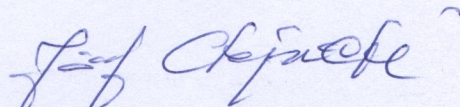
Wizualne przedstawienie wyników badań na rysunkach zwiększa ich czytelność, jednak generalnie w opracowaniach naukowych nie stosuje się podwójnego prezentowania wyników. Powyższą zasadę stosują także renomowane czasopisma naukowe.

- stwierdzono także błędy językowe, głównie literowe, na str.: 15, 18, 22, 24, 29, 30, 32, 57, 62, 65, 78.

Wniosek końcowy

Recenzowana praca doktorska pt. „Wpływ zeolitów na inaktywację wybranych środków ochrony roślin w środowisku wodnym oraz glebowym” mgr Justyny Wrzosek-Jakubowskiej wnosi znaczący wkład w rozwój nauki w zakresie ochrony środowiska. Ocenianą rozprawę wyróżnia wysoki poziom naukowy wszystkich jej elementów, od szerokiego zakresu badań, poprzez przejrzyste przedstawienie i zinterpretowanie wyników, wnikliwą dyskusję wyników po prawidłowe końcowe wnioskowanie. Całość opracowania świadczy o dojrzałości Autorki do prowadzenia samodzielnych badań naukowych. Przedstawione w recenzji krytyczne uwagi dotyczą głównie jej strony redakcyjnej i powinny być uwzględnione przy publikacji wyników.

Uważam, że recenzowana praca spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym (Dz. U. nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami) i wnoszę o jej przyjęcie przez Radę Wydziału Rolnictwa i Biologii SGGW oraz dopuszczenie do publicznej obrony. Biorąc pod uwagę bardzo wysoki poziom naukowy recenzowanej pracy w zakresie głębszego poznania zjawiska sorpcji oraz możliwości wykorzystania praktycznego uzyskanych wyników badań stawiam wniosek o jej wyróżnienie.


prof. dr hab. Józef Chojnicki