

Kraków, 20.11.2023

Dr hab. inż. Barbara Bielowicz, profesor uczelni
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie
Wydział Geologii Geofizyki i Ochrony Środowiska
Katedra Geologii Złożowej i Górniczej
Adres: al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
e-mail: bbiel@agh.edu.pl

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr Marty Składowskiej zatytułowanej:
**„Metody remediacji *in situ* z wykorzystaniem naturalnych właściwości skał
oraz organizmów żywych”**

1. Wprowadzenie

Recenzja została sporządzona na podstawie Uchwały nr 38/2023 Rady Naukowej Instytutu Nauk o Ziemi Wydziału Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Śląskiego z dnia 12 września 2023 r., o czym zostałam powiadomiona w odpowiednim piśmie przez Dyrektora Instytutu Nauk o Ziemi Wydziału Nauk Przyrodniczych i Przewodniczącą Rady Naukowej Instytutu Nauk o Ziemi dr hab. Ewę Łupikasz, prof. UŚ.

Recenzja została wykonana zgodnie z wymogami zapisanymi w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2022 r. poz. 574 ze zm.) oraz Poradnikiem Rady Doskonałości Naukowej z 2022 roku pt. *Recenzje w postępowaniach o awans naukowy*. Recenzja została wykonana na podstawie przesłanej rozprawy doktorskiej w postaci papierowej i elektronicznej.

Promotorem rozprawy doktorskiej mgr Marty Składowskiej jest prof. dr hab. Leszek Marynowski, a opiekunem przemysłowym dr Leszek Majgier. Praca wykonana została na Wydziale Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Śląskiego w ramach projektu „Doktorat wdrożeniowy”.

Rozprawa została napisana w języku polskim, a zamieszczone streszczenie jest w języku angielskim. Rozprawa obejmuje 128 stron, na które składa się tekst wraz z 36 figurami i 15 tabelami. Wykaz literatury obejmuje 163 pozycje.

Zadaniem Doktorantki było określenie gatunków roślin i dodatków doglebowych, mających realny wpływ na efektywny proces remediacji zanieczyszczonych gleb, ze szczególnym

uwzględnieniem metali ciężkich i substancji ropopochodnych. Dodatkowo w pracy wskazano także domieszki surowców mineralnych, które wspomagają proces remediacji.

2. Problem badawczy

Jednym z elementów oceny recenzenta jest ocena wraz z uzasadnieniem, czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, oryginalne rozwiązanie w zakresie zastosowania wyników własnych badań naukowych w sferze gospodarczej lub społecznej albo oryginalne dokonanie artystyczne. Tej oceny dokonuje się poprzez weryfikację czy zostało przedstawione poprawne rozwiązanie wybranego problemu naukowego w badanym *case study*. W rozprawie nie podano jasno jaką tezę Doktorantka chciałaby udowodnić, jednak z informacji, które są zawarte w manuskrypcie wynika, że „Generalnym celem pracy było zwrócenie uwagi na problem skażenia gleb substancjami ropopochodnymi oraz metalami ciężkimi i przedstawienie rezultatów własnych badań nad procesem remediacji gleb zanieczyszczonych tymi związkami, głównie poprzez fitoremediację, dokonanych zgodnie z wytycznymi Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz.U.2016, poz.1395)” oraz „Głównym celem pracy było wypracowanie na drodze doświadczalnej lepszych lub zoptymalizowanie obecnie stosowanych metod remediacji *in situ* zanieczyszczonej gleby, z wykorzystaniem naturalnych właściwości skał i organizmów żywych, głównie roślin.”

Z uwagi na typowo aplikacyjny charakter pracy należy w rozprawie poszukiwać rozwiązań, które oprócz nowości naukowej przyniosą także korzyść w sferze gospodarczej. Rozwiązaniem problemu naukowego ma być „**wskazanie gatunków roślin i dodatków doglebowych, mających realny wpływ na efektywny proces remediacji zanieczyszczonych gleb, ze szczególnym uwzględnieniem metali ciężkich i substancji ropopochodnych.**” To co wyróżnia badania Pani mgr Składowskiej, to użycie do procesu fitoremediacji rodzimych gatunków roślin oraz wykorzystanie gotowej, dostępnej na rynku mieszanki nasion kwiatów i traw tworzących tzw. łąki kwietne do oczyszczenia gleb zanieczyszczonych związkami ropopochodnymi.

3. Analiza treści rozprawy doktorskiej

Rozprawa została podzielona na 9 rozdziałów.

Pierwszym rozdziałem jest **Wprowadzenie**, gdzie Doktorantka wskazuje konieczność oczyszczania zanieczyszczonych gleb oraz przedstawia korzyści z zastosowania

fitoremediacji. W części tej zostało przytoczonych kilka definicji jak np. gleba, ziemia, wody gruntowe. W mojej opinii przydatny byłby słowniczek, który definiuje też inne pojęcia takie jak np. fitoremediacja i fitotoksyczność (str.8). Dodatkowo, należałoby także akty prawne cytowane w pracy zawrzeć w spisie literatury lub osobnym wykazie aktów prawnych na końcu rozprawy.

Przegląd literatury to rozdział drugi, który został podzielony na cztery podrozdziały. W pierwszym przytoczono szereg aktów prawnych dotyczących oceny stopnia zanieczyszczenia gleb. Doktorantka wyczerpująco przedstawiła obowiązujące akty polskie jak i unijne. Pani Marta słusznie zauważyła, że polskie standardy prawne nie biorą pod uwagę większości właściwości gleby i odnoszą się jedynie do całkowitej zawartości metali ciężkich, nie uwzględniając formy geochemicznej w jakiej występują. Dlatego w swojej pracy Doktoranta przedstawia wyniki dotyczące całkowitej zawartości metali ciężkich w glebie, zgodnie z obowiązującymi regulacjami prawnymi

W dalszej części rozdziału drugiego scharakteryzowano związki ropopochodne oraz opisano ich toksyczność. W szczególności Autorka zwróciła uwagę na zagrożenia płynące z zanieczyszczenia gleb przez węglowodory.

Podrozdział 2.3 dotyczy metali ciężkich. Doktorantka używa tutaj także wymiennie do metali ciężkich określenia „metale śladowe” (str. 16), które nie jest jasno zdefiniowane, powołując się na literaturę („W literaturze obok terminu metale ciężkie często pojawia się także określenie metale śladowe”), bez podania źródeł. Określenie śladowe odnosi się raczej do pierwiastków chemicznych występujących w bardzo małych (śladowych) ilościach, istotnym jest, że do pierwiastków śladowych zaliczamy żelazo, cynk, selen, miedź, jod, fluorki, mangan, chrom i molibden, które są niezbędne dla prawidłowego rozwoju organizmów. Bardziej właściwym byłoby określenie, że do metali ciężkich zaliczamy także metale śladowe.

W omawianym podrozdziale została scharakteryzowana toksyczność wybranych metali ciężkich oraz zagrożenia związane z ich zanieczyszczeniem w glebie. Na stronie 17 podano, że „Do metali ciężkich zalicza się metale o gęstości powyżej 5 g/cm.”, jednak Doktorantka nie podała źródła. W opisie poszczególnych pierwiastków szkodliwych warto by było rozwinąć temat rtęci i Konwencji Minamata.

Opis technologii metody remediacji gleb zanieczyszczonych związkami ropopochodnymi i metalami ciężkimi to podrozdział 2.4. Autorka w sposób zwięzły opisuje tu: bioremediację, fitoremediację oraz wspomaganą fitostabilizację. Przy opisie fitoremediacji warto byłoby podać w jaki sposób są wykorzystywane zbierane części roślin (str. 23). Ważnym jest gdzie

trafiają szczątki organiczne, czy są spalane, kompostowane itp. Brakuje także przykładów procesu fitowolatyżacji.

Mam pewne zastrzeżenia do wykorzystania wierzby *Salix viminalis* stosowanej w procesie fitoremediacji do celów energetycznych (str. 25). W głównej mierze wierzba energetyczna jest materiałem do produkcji brykietu, który jest przede wszystkim spalany w gospodarstwach domowych, które nie są wyposażone w systemy oczyszczania spalin.

Przy opisie procesu fitostabilizacji Autorka wspomina o preparatach doglebowych wspomagających ograniczenie aktywności substancji zanieczyszczających glebę (str. 26). Brakuje przykładów tych preparatów. Podczas charakterystyki węgla brunatnego jako dodatku do gleby użyto sformułowania "węgiel poprzez swoją chemiczną budowę posiada silne właściwości sorpcyjne". Należałoby doprecyzować jaka jest ta budowa, co wpływa na własności sorpcyjne. Brakuje w tym fragmencie powołania na literaturę. Należy także zwrócić uwagę, że sorpcja na węglu brunatnym może mieć postać sorpcji chemicznej jak i fizycznej. Istotnym jest by wskazać jakie procesy zachodzą w mieszaninie gleby z węglem. Niewłaściwe w tym miejscu jest także cytowanie: Sorbak Z., 2010. Wykorzystanie sorbentów w procesach oczyszczania gruntu. *Chemia, Dydaktyka, Ekologia, Metrologia*, 15, 77–92. Artykuł ten dotyczy węgla aktywnych, które są całkowicie innym materiałem niż surowy węgiel brunatny.

Rozdział trzeci to **Cel i zakres pracy**. Mgr Składowska opisuje w niej firmę GBA POLSKA sp. z o.o. oraz cele rozprawy doktorskiej. Autorka przedstawia także dziewięć zadań badawczych, które były podstawą realizacji pracy. Zadania te obejmowały analizę literatury, wybór miejsca badań, gatunków roślin oraz preparatów do procesu oczyszczania gleby, badania laboratoryjne oraz analizę uzyskanych wyników.

Materiały i metody to rozdział czwarty pracy. Doktorantka opisuje w nim teren badań, metody poboru próbek gleby, zastosowane preparaty i rośliny do oczyszczania gleby, proces eksperymentu a także metody analityczne jakie zostały zastosowane do oceny zanieczyszczenia.

Mam uwagi do określenia gleby jako "zagliniona" (str. 38 oraz 102). Powinno się użyć w tym przypadku terminu gliniasta.

Moje zastrzeżenie dotyczy powtarzania całych fragmentów tekstu :

1) Strona 25 „Dodatkowo wierzba *Salix viminalis* wykorzystywana jest do celów energetycznych. Wielu badaczy potwierdziło w doświadczeniach wazonowych i polowych, duże zdolności wierzby do pobierania cynku i kadmu z podłoża oraz akumulacji tych związków w częściach nadziemnych (Baran i in. 2001; Boyter i in. 2009; Meers i in., 2007;

Pulford i in. 2002; Rosselli i in. 2003; Vervaeke i in. 2003)". Ten sam fragment został zamieszczony na stronie 95.

2) *"Rokitnik zwyczajny jest krzewem osiagającym wysokość do około 3 m, który porasta na glebach różnego rodzaju, od piaszczystych po zaglinione. Roślina ta ma dosyć niskie wymagania ekologiczne pod względem składników odżywczych oraz wilgotności gleby, natomiast preferuje dużo światła oraz zasadowy odczyn gleby. Roślina stanowi gatunek rodzimy, chociaż w Polsce naturalne jego stanowiska występują wyłącznie na wybrzeżu Morza Bałtyckiego. Często stosowana jako gatunek ozdobny, a ze względu na specyficzny system korzeniowy doskonale nadaje się do umacniania skarp. W stanie dzikim rokitnik zwyczajny objęty jest częściową ochroną gatunkową na mocy Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 października 2014 r. w sprawie ochrony gatunkowej roślin (Dz. U. 2014, poz. 1409). Rokitnik ma bardzo dobrze rozwinięty system korzeniowy, rozmieszczony tuż pod powierzchnią gleby. Główna masa korzeni zalega na głębokości 50 cm w obrębie projekcji korony — 2–3 m od pnia. Charakterystyczną cechą rokitnika jest tworzenie korzeniowych odrostów. Dodatkowo zastosowanie tej rośliny może powodować wzrost różnorodności biologicznej okolicy, w której jest stosowany oraz poprawę warunków estetycznych. Roślina nie jest gatunkiem inwazyjnym, toteż nie zachodzi niebezpieczeństwo jej niepożądanego rozrostu w sposób niekontrolowany".* Powyższy tekst pojawia się w rozprawie dwukrotnie. W pierwszym przypadku na stronie 39 z powołanie na literaturę Surmiński, 2008, a przy powtórzeniu tego samego tekstu na stronie 102 jest brak odwołania.

3) Powtórzenia całych fragmentów tekstu dotyczą też charakterystyki biopreparatu do bioremediacji: *"Do procesu bioremediacji skażonej gleby zastosowano komercyjnie dostępny enzymatyczny preparat mikrobiologiczny firmy Cleanbacter Instytut Technologii Mikrobiologicznych Sp. z o.o. W procesie bioremediacji zastosowano bakterie tlenowe m.in. z rodzaju Bacillus Sp., Pseudomonas fluorescens oraz enzymy i biosurfaktanty."*, którą można znaleźć na stronach 39, 65 oraz 111.

W opisie sorbentów mineralnych na stronie 39 i 40 brakuje informacji czy parametry użytych materiałów zostały oznaczone przez Doktorantkę czy są podane przez producenta.

Należy także zwrócić uwagę na nieprawidłową, przestarzałą nomenklaturę litotypów węgla brunatnego. Aktualnie nie stosuje się określenia "węgiel ziemisty", a zostało zastąpione terminem "węgiel detrytowy" (str.40).

W zdaniu "Stężenia wszystkich oznaczonych metali ciężkich były niskie, większość oznaczanych pierwiastków nie przekroczyła dolnej granicy oznaczalności zastosowanej metody badawczej" brakuje informacji na temat zastosowanej metody badawczej.

Mam także pytania dotyczące pokosu powstałego z łąki kwietnej. Czy była analizowana w nim zawartość metali ciężkich? Czy na obszarze kontrolnym dla łąki kwietnej były wykonywane jakieś dodatkowe zabiegi np. odchwaszczanie? Nie jestem w stanie wyobrazić sobie, że przez 30 miesięcy nic nie wyrosło na poletku kontrolnym. Czy w tym samym czasie były podlewane łąka kwietna i poletko kontrolne? Podobne pytania mam do doświadczeń z wykorzystaniem rokitnika, śnieguliczki białej i wierzby wiciowej.

Ogólna moja uwaga dotycząca całego rozdziału opisującego metodykę to konieczność umieszczenia nazw norm w spisie literatury. Koniecznym jest także powołanie się na procedury badań, które nie są znormalizowane, jeśli te badania były wykonywane w akredytowanym laboratorium.

W rozdziale piątym Doktorantka prezentuje **wyniki badań**. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że badane gleby to w głównej mierze glina z domieszkami ilu lub piasku oraz piasek gliniasty. Moja uwaga dotyczy niejednorodności badanej gleby. Już sam większy udział minerałów ilastych w badanym materiale sprawia, że gleba ma większe zdolności sorpcyjne i w lepszym stopniu „trzyma” wilgoć. Czy wpływ zawartości minerałów ilastych w glebie był brany pod uwagę przy porównaniu wyników pomiędzy rezultatami z próby wazonowej, gdzie ilu było 30,8% i 16%.

Bardzo ciekawe są wyniki uzyskane po zastosowaniu komercyjnego preparatu mikrobiologicznego na glebach skażonych substancjami ropopochodnymi. Skąd może pochodzić zwiększone stężenie substancji ropopochodnych w glebie po 2 tygodniach w próbie 2 (str. 67)? Jak widać skuteczność tego preparatu jest bardzo duża. Czy Mgr Składowska przeprowadzała analizę ekonomiczną, w której porównywała koszt zastosowania komercyjnego preparatu z kosztem zastosowania roślin analizowanych w rozprawie?

Na stronie 69 w opisie tabeli 9 błędnie podano numer sekcji jako 1. Według danych jest to sekcja 2.

Na wykresach 25 i 26 Doktorantka przedstawia stopień redukcji metali ciężkich w glebie. Jak można zauważyć na poletku kontrolnym także w przypadku np. chromu, kobaltu, kadmu czy niklu ta redukcja ma miejsce. Czy Autorka może wytłumaczyć dlaczego obserwowana jest także redukcja metali ciężkich na poletkach nie poddanych fitoremediacji?

Mam także pytanie do rysunku 28. Dlaczego stężenie arsenu i kadmu jest wyższe w próbce kontrolnej po 24 miesiącach niż w próbce „0”?

Rozdział szósty pt. **Dyskusja wyników** został podzielony na dwa podrozdziały dotyczące związków ropopochodnych i metali ciężkich. W mojej opinii lepszym rozwiązaniem jest

interpretowanie wyników i ich dyskusja razem z prezentowanymi wynikami przeprowadzonych eksperymentów. W rozdziale szóstym Autorka prowadzi interpretację uzyskanych wyników i porównuje ją z doniesieniami literaturowymi. Jak zaznacza „Podczas prowadzenia badań polowych należy jednak zwrócić szczególną uwagę na warunki pogodowe, które mogą istotnie wpływać na uzyskane rezultaty.” Warto byłoby w kilku słowach opisać jak poszczególne warunki wpływają na proces fitoremediacji i fitostabilizacji. Na stronie 93 przy cytacji Rezek i in. podano nieprawidłowy rok publikacji.

Brak cytacji w tekście pozycji z literatury: Pawlas K., Langauer-Lewowicka H., 2014. Ołów. W: Langauer-Lewowicka H. (red), Metale - zagrożenia środowiskowe i zawodowe. Wydawnictwo Instytutu Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego, 9-27.

W przypadku cytacji Surmiński (2008) w spisie literatury zapisano ją jako Surminski.

Część aplikacyjna rozprawy została opisana w rozdziale siódmym pt. **Wdrożenie usługi remediacyjnej – procedura postępowania**. Pani Marta w szczegółowy sposób przedstawia tu wszystkie czynności jakie należy przedsięwziąć w celu zastosowania procedury remediacyjnej. Opisuje jakie trzeba uzyskać dokumenty do rozpoczęcia procedury oraz jak tę procedurę poprawnie przeprowadzić.

W ósmym rozdziale w ośmiu punktach zostały przedstawione **Wnioski**. Rozwinięciem wniosków jest rozdział dziewiąty zatytułowany **Podsumowanie**. W mojej opinii można je było połączyć w jeden rozdział.

4. Wnioski końcowe

Zgodnie Rozdziałem 2 - Stopień doktora - Prawa o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U.2023.742), należy stwierdzić, że opinia dotycząca danej rozprawy doktorskiej powinna zawierać następujące elementy:

- 1) ocena wraz z uzasadnieniem, czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora w określonej dyscyplinie albo dyscyplinach;
- 2) ocena wraz z uzasadnieniem, czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej lub artystycznej przez osobę ubiegającą się o nadanie stopnia doktora;
- 3) ocena wraz z uzasadnieniem, czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, oryginalne rozwiązanie w zakresie zastosowania wyników własnych

badan naukowych w sferze gospodarczej lub społecznej albo oryginalne dokonanie artystyczne.

W prezentowanej rozprawie Autorka wykazała się szeroką wiedzą z zakresu geochemii, gruntoznawstwa, ochrony środowiska a także botaniki. Na podstawie szeregu przeprowadzonych prac laboratoryjnych oraz polowych, które są ze sobą spójnie połączone należy stwierdzić, że Mgr Składowska wykazała umiejętność samodzielnej pracy naukowej. Na podstawie zamieszczonych schematów działań wyraźnie widać, że od początku Doktorantka miała jasno określony cel i tezy (choć jasno ich nie wyraziła w rozprawie), które chciała udowodnić.

Rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Doktorantka potwierdziła zapewnienia biopreparatu o skuteczności jego działania w oczyszczaniu gleb z substancji ropopochodnych. To co zasługuje na szczególną uwagę to fakt, że zaproponowała tańsze i równie skuteczne alternatywne rozwiązanie problemu zanieczyszczonej gleby przez węglowodory z zastosowaniem łąki kwietnej oraz morwy białej. Także za oryginalne rozwiązanie należy uznać określenie najlepszego dodatku mineralnego stabilizującego zanieczyszczenia metalami ciężkimi. Zadaniem recenzenta jest wskazanie niedociągnięć w rozprawie, dlatego też uwag krytycznych jest proporcjonalnie więcej niż pochwał. W pracy jest kilka niedociągnięć, które wprawdzie nie umniejszają wartości merytorycznej pracy, lecz mają wpływ na jej ogólną ocenę. Biorąc pod uwagę powyższe, **stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska spełnia wymogi ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2022 r. poz. 574 ze zm.). Niniejszym wnioskuję o dopuszczenie mgr Marty Składowskiej do dalszych etapów postępowania doktorskiego.**

Barbara Belomka