



Politechnika Wroclawska

Wydział Chemiczny

Wroclaw, 29 lipca 2019 r

Prof. dr hab. inż. Paweł Pohl
Zakład Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej
Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska
Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wroclaw
e-mail: pawel.pohl@pwr.edu.pl
tel.: 071 320 24 94

Recenzja rozprawy doktorskiej pani **mgr Aleksandry Bogusz**

pt.:

**Wpływ biowęgla na sorpcję, mobilność i biodostępność wybranych metali ciężkich w
glebie użyźnionej osadem ściekowym**

przygotowanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie
pod kierunkiem pana **dr hab. Patryka Oleszczuka, prof. UMCS**

1. Podstawa prawna

Recenzja pracy doktorskiej pani mgr Aleksandry Bogusz (z d. Tytlak) została opracowana w odpowiedzi na pismo z 11 lipca 2019 roku (L. dz. 544/WCHD/19) od pani Dziekan Wydziału Chemii UMCS w Lublinie, prof. dr hab. Anny Deryło-Marczewskiej. Pismo to informowało, że decyzją Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej (UMCS) w Lublinie zostałem powołany na recenzenta w przewodzie doktorskim pani mgr A. Bogusz. Jednocześnie podana została informacja, że w przypadku oceny niniejszej pracy doktorskiej obowiązują przepisy określone w Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z 30 października 2015 roku w sprawie szczegółowego trybu

i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dziennik Ustaw Rzeczypospolitej Polskiej z 10 listopada 2015 roku, pozycja 1842).

2. Ocena formalna i merytoryczna pracy doktorskiej

2.1. Cykl opublikowanych prac naukowych

Praca doktorska pani mgr A. Bogusz pt.: Wpływ biowęgla na sorpcję, mobilność i biodostępność wybranych metali ciężkich w glebie użyźnionej osadem ściekowym została przygotowana w Zakładzie Chemii Środowiskowej Wydziału Chemii UMCS w Lublinie pod opieką naukową pana dr hab. P. Oleszczuka, prof. UMCS. Pracę tę stanowi cykl pięciu artykułów naukowych opublikowanych w latach 2014-2018 wraz z pięćdziesięcio jednostronicowym opracowaniem dotyczącym tematyki badawczej wspomnianej pracy doktorskiej, jej celowości i znaczenia poznawczego wyników tej pracy dla rozwoju nauk chemicznych w zakresie ochrony środowiska.

Wspomniane prace naukowe zostały opublikowane w czasopismach o cyrkulacji międzynarodowej poświęconych naukom o środowisku, w tym ochronie środowiska i chemii środowiska, i niewątpliwie stanowią oryginalne rozwiązanie określonego problemu naukowego, tj. doświadczalnemu określeniu wpływu dodatku biowęgla do osadów ściekowych na sorpcję, mobilność i biodostępność wybranych metali ciężkich w glebie użyźnionej tego rodzaju osadem. Wszystkie te czasopisma posiadają bardzo wysokie wartości wskaźników cytowań (według listy publikacji będących przedmiotem rozprawy doktorskiej na str. 7):

- 3,03 – praca o nr 1 wydana w *Environmental Science and Pollution Research*,
- 5,98 – praca o nr 2 wydana w *Bioresource Technology*,
- 4,45 – praca o nr 3 wydana w *Journal of Environmental Management*,
- 2,73 – praca o nr 4 wydana w *Environmental Geochemistry and Health*,
- 4,99 – praca o nr 5 wydana w *Science of the Total Environment*.

Średnia wartość wskaźnika cytowań przypadających na jedną pracę wynosi zatem 4,24 i gwarantuje, że prace wybrane przez panią mgr A. Bogusz mają wysoki poziom merytoryczny (co do przebiegu zaplanowanych doświadczeń, sposobu ich realizacji i interpretacji otrzymanych wyników), a zagadnienia w nich poruszane są ważne z punktu widzenia oceny oddziaływania wybranych metali ciężkich na środowisko wodno-glebowe w warunkach

użyźniania gleb osadami ściekowymi. Oprócz doktorantki i promotora, współautorami w czterech pracach są inni badacze. Deklarowany i potwierdzony stosownymi oświadczeniami wkład pani mgr A. Bogusz w powstanie prac naukowych ocenianego cyklu wynosił 40% (praca o nr 3), 60% (prace o nr 1, 2 i 4) i 70% (praca o nr 5), co dowodzi, że posiada ona umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych. Opis zamieszczony w oświadczeniach pani mgr A. Bogusz wskazuje ponadto, że brała ona udział w opracowywaniu koncepcji wszystkich tych prac, przeprowadzała wszystkie zaplanowane w tych pracach badania, analizowała otrzymane wyniki doświadczeń, interpretowała te wyniki oraz brała udział przy przygotowaniu tekstu tych prac.

2.2. Opracowanie dołączone do cyklu prac

W dołączonym do cyklu prac naukowych opracowaniu mgr A. Bogusz przedstawiła stan wiedzy nt. skutków obecności metali ciężkich w środowisku, źródeł pochodzenia tych metali oraz sposobów ich usuwania ze środowiska, w szczególności na drodze sorpcji przy użyciu węgla aktywnego i biowęgla (rozdział 1.1, str. 8 i 9). W dalszej części opracowania opisane zostały sposoby produkcji biowęgla z różnego rodzaju surowców wtórnych i odpadowych pochodzenia biologicznego, korzyści użytkowania biowęgla, wynikające przede wszystkim z dodatku biowęgla do gleby celem jej rekultywacji chemicznej poprzez selektywne usuwanie zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych ze środowiska wodno-glebowego, oraz mechanizmy odpowiedzialne za zatrzymywanie jonów metali, np. wymiana jonowa przez hydroksylowe, fenolowe i karbosylowe grupy funkcyjne (rozdział 1.2, str. 10-13). Rozdział 1.3 (str. 13-15) jest w szczególności ciekawy, ponieważ dotyczy wpływu form specjacyjnych metali ciężkich występujących w środowisku wodno-glebowym na mobilność i biodostępność tych metali, jak również sposobu wydzielania grup związków (tzw. frakcji) metali o różnej mobilności i biodostępności z gleby na drodze ekstrakcji sekwencyjnej (analiza frakcjonowana lub specjacja operacyjna) i określania ich oddziaływania na środowisko (rozdział 1.3, str. 13-15). Kolejny rozdział, tj. 1.4 (str. 15 i 16) przybliży z jednej strony ważny problem zwiększającej się w Polsce i na świecie ilości osadów ściekowych, a z drugiej strony niebezpieczeństwo ich użytkowania i zagospodarowania poprzez użyźnianie gleb, związane z obecnością różnych metali ciężkich.

W dalszej części niniejszego opracowania zostały przedstawione cele naukowe pracy doktorskiej oraz przyjęty plan badawczy, który prowadził do ich osiągnięcia (rozdział 1.5, str. 16-19). Pierwszym celem prowadzonych badań było empiryczne określenie zdolności biowęgla wytworzonych z biomasy roślinnej oraz odpadów z biogazowni do zatrzymywania

z roztworów wodnych wybranych metali ciężkich. Te doświadczenia modelowe miały dostarczyć cennej informacji o kinetyce i równowadze sorpcji wybranych jonów prostych tych metali, tj. Cd^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} , przez biowęgle pozyskane z różnych surowców (prace o nr 1-3). Dalsze badania miały na celu zweryfikować, czy dodatek różnych ilości biowęgla do osadu ściekowego spowoduje skuteczne zatrzymanie wybranych metali ciężkich, tj. Cd, Cu, Ni i Zn, z roztworów przez gleby użyźnione takim osadem, a w konsekwencji zmniejszy mobilność i biodostępności tych metali ciężkich w środowisku wodno-glebowym (prace o nr 4 i 5). Te doświadczenia prowadzone były w warunkach polowych. W ich przypadku również określono kinetykę i równowagę sorpcji wybranych metali przez glebę w warunkach jej użyźniania osadem ściekowym z dodatkiem i bez dodatku biowęgla (praca o nr 4). Określono również, jaka frakcja wybranych metali, tj. Ni i Zn, w glebie użyźnionej osadem ściekowym z dodatkiem biowęgla i bez tego dodatku jest zatrzymywana przez glebę (praca o nr 5).

Rozdział 2 (str. 19-25) podaje metody badawcze, które zastosowano w pracach o nr 1-5, w tym *i*) sposób wykonania doświadczeń prowadzących do wyznaczenia wielkości sorpcji jonów Cd^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} z roztworów modelowych przez biowęgle otrzymane z biomasy roślinnej i pozostałości organicznej z biogazowni, *ii*) sposób wyznaczania równowagi i kinetyki sorpcji jonów metali z roztworów, *iii*) sposób prowadzenia badań polowych i przygotowania gleby nieużyźnionej, gleby użyźnionej osadem ściekowym i gleby użyźnionej osadem ściekowym z dodatkiem biowęgla, *iv*) sposób wyznaczania równowagi i kinetyki sorpcji jonów Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} z roztworów przez każdą z gleb, oraz *v*) sposób wydzielania z każdej z gleb różnych frakcji Ni i Zn, w tym frakcji metali związanych z węglanami (F1), frakcji metali związanych z amorficznymi tlenkami Fe i Mn (F2), frakcji metaloorganicznej i siarczkowej (F3), i frakcji pozostałych form metali rozpuszczalnych w wodzie królewskiej (F4), na drodze ekstrakcji sekwencyjnej wspomaganą ultradźwiękami.

Kolejne strony opracowania (str. 26-37) przynoszą syntetyczne omówienie poszczególnych prac cyklu. Opracowanie kończy podsumowanie wraz z omówieniem najważniejszych wniosków, które pokazują ważność prowadzonych badań oraz ewolucję w stopniu skomplikowania poszczególnych prac, tj. od modelowych badań laboratoryjnych do badań polowych.

2.3. Wartość merytoryczna prac cyklu

O wartości merytorycznej prac naukowych ocenianego cyklu świadczą wysnute wnioski nt. mechanizmu sorpcji metali przez biowęgle, równowagi i kinetyki sorpcji metali przez te

materiały sorpcyjne oraz równowagi i kinetyki sorpcji metali przez glebę użyźnianą osadem ściekowym z dodatkiem biowęgla. Wnioski, które wyciągnęła mgr A. Bogusz są bez wątpienia ciekawe i ważne, oprócz wartości poznawczej mają również duże znaczenie praktyczne. Zaobserwowała ona, że:

- najlepszą zdolnością sorpcyjną jonów prostych wybranych metali ciężkich z roztworów charakteryzują się biowęgla zawierające duże ilości C i O (większa ilość polarnych grup funkcyjnych na powierzchni materiału sorpcyjnego) i/lub mające dużą powierzchnię właściwą,
- tego rodzaju biowęgla charakteryzują się również większą tolerancją na obecność jonów przeszkadzających, tj. NO_3^- , Cl^- , w warunkach sorpcji jonów metali ciężkich z roztworów,
- biowęgla pozyskiwane z organicznej pozostałości z biogazowni wykazują większą zdolnością adsorpcyjną w stosunku do jonów prostych metali ciężkich niż biowęgla produkowane z biomasy,
- dodatek biowęgla do osadu ściekowego zwiększa pojemność sorpcyjną gleby w stosunku do jonów prostych wybranych metali ciężkich w porównaniu do gleby użyźnionej tylko osadem ściekowym,
- dodatek biowęgla do osadu ściekowego, którym użyźniana jest następnie gleba powoduje zmniejszenie ruchliwości jonów prostych metali i ich desorpcję z gleby */w szczególności ten wniosek jest bardzo ciekawy i ma znaczenie praktyczne, ponieważ bezpośrednio pokazuje, że rutynowe dodawanie biowęgla do osadów ściekowych może zmniejszać ryzyko zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi, zwiększając bezpieczeństwo ich stosowania do celów nawozowych/*,
- użyźnianie gleby osadem ściekowym powoduje zwiększenie w niej udziału frakcji najbardziej ruchliwej i biodostępnej, tj. frakcji związanej z węglanami (F1), wybranych metali ciężkich, co stwarza realne ryzyko zanieczyszczenia środowiska wodno-glebowego wskutek łatwego wypłukiwania tej frakcji metali i ich dalszej akumulacji,
- dodatek do osadu ściekowego biowęgla ogranicza wspomniany efekt poprzez obniżenie udziału frakcji związanej z węglanami (F1) w glebie użyźnionej osadem ściekowym i biowęgłem,
- dodanie biowęgla do osadu ściekowego prowadzi do przekształcenia mobilnych i dostępnych form wybranych metali ciężkich w odpowiednie formy niemobilne i niedostępne, tj. frakcji F4, zmniejszając tym samym ryzyko związane z ich niekontrolowanym uwolnieniem do środowiska */jak poprzednio, ten wniosek jest również*

bardzo ważny i ma ogromne znaczenie praktyczne, ponieważ dobitnie wskazuje, że dodatek biowęgla do osadów ściekowych, używanych do użyźniania gleb, prowadzi do zmniejszenia zawartości wybranych metali we frakcji mobilnej kosztem frakcji niemobilnej, zmniejszając tym samym ryzyko związane z wykorzystaniem osadów ściekowych w rolnictwie.

3. Uwagi krytyczne

Lektura prac o nr 1-5, stanowiących pracę doktorską mgr A. Bogusz, oraz dołączonego opracowania zrodziła jednak we mnie kilka pytań, na które nie znalazłem odpowiedzi, a które są ważne z punktu widzenia kontroli i zapewnienia jakości wyników przeprowadzanych analiz spektrochemicznych:

1. W pracach o nr 1-3 i 4 do oznaczania stężeń metali użyto metody FAAS, nie znalazłem jednak informacji, w jaki sposób określano spójność i poprawność wyników analiz tą metodą w przypadku wszystkich roztworów otrzymywanych po oddzieleniu różnych materiałów sorpcyjnych (biowęgla, gleb, osadów, gleb z osadem, gleb z osadem i biowęgłem),
2. W pracach o nr 1 i 2 nie znalazłem informacji o precyzji pomiarów stężeń wybranych metali metodą FAAS, jak również tego, czy dane pomiarowe związane z kinetyką i równowagą sorpcji pokazywane na odpowiednich rysunkach są wartościami średnimi; brak jest również odpowiedniej informacji o błędach pomiarowych, np. o słupkach błędów na rysunkach pokazujących równowagę i kinetykę sorpcji, wydajności sorpcji i desorpcji w różnych warunkach doświadczalnych (np. w pracach o nr 3 i 4 takie słupki błędów na odpowiednich rysunkach zostały naniesione), czy niepewności/błędy wartości wyznaczanych parametrów fizykochemicznych sorpcji, np. pojemności sorpcyjnej,
3. W pracach o nr 1-4 nie znalazłem informacji, czy w przypadku pomiarów stężeń metali metodą FAAS w roztworach zawierających duże stężenia jonów NO_3^- i Cl^- stosowano kalibrację z użyciem wzorców z dopasowaniem odpowiedniej matrycy; podobnie w przypadku badań desorpcji metali, czy do pomiaru stężeń metali w roztworach zawierających znaczne stężenia HCl (do 10 mol/dm^3) i HNO_3 (do 14 mol/dm^3) również stosowano kalibrację z użyciem wzorców z dopasowaniem matrycy ze względu na możliwe interferencje chemiczne w płomieniu acetylen-powietrze?
4. Dość wyczerpujące informacje na temat kontroli i zapewnienia jakości zostały podane w pracy o nr 5, ponieważ do zapewnienia spójności i poprawności wyników pomiarów

stężeń Ni i Zn użyto odpowiedniego matrycowego (osad jeziorny) certyfikowanego materiału odniesienia BCR-701. Domyślam się, przeprowadzono ekstrakcję sekwencyjną Ni i Zn w próbkach użytego certyfikowanego materiału odniesienia, oznaczono zawartości obu metali w poszczególnych frakcjach metodą ICP-OES i zestawiono je ze stężeniami Ni i Zn podanymi w teście celem zweryfikowania poprawności zastosowanej metody analitycznej. Niestety nigdzie nie znalazłem takiego zestawienia, ani komentarza, czy uzyskano zgodność między zmierzonymi i certyfikowanymi stężeniami Ni i Zn w tym materiale.

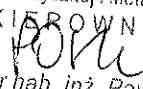
5. W pracy o nr 5 do obliczania udziałów procentowych poszczególnych frakcji Ni i Zn posłużyła suma stężeń tych metali oznaczonych w zebranych ekstraktach (dla F1, F2 i F3) i mineralizacie pozostałości (F4). Czy sprawdzono dla np. jednej próbki gleby, że suma stężeń Ni i Zn w wydzielonych frakcjach jest statystycznie identyczna z zawartością całkowitą tych metali otrzymaną po rozkładzie mokrym tejże próbki?
6. W pracy o nr 5 nie znalazłem również informacji, czy do pomiaru stężeń Ni i Zn w wydzielonych ekstraktach i mineralizacie stosowano kalibrację z użyciem wzorców z dopasowaniem matrycy, czy też stosowano proste wzorce, ponieważ sprawdzono, że nie występują żadne interferencje chemiczne w plazmie sprzężonej indukcyjnie.

4. Wniosek końcowy

Pomimo podanych powyżej uwag, stwierdzam, że praca doktorska pani mgr Aleksandry Bogusz spełnia kryteria ustawowe stawiane tego rodzajom prac (zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z 30 października 2015 roku), przedstawia bowiem oryginalne rozwiązanie określonego problemu naukowego. Zbiór pięciu opublikowanych i spójnych tematycznie artykułów naukowych mgr A. Bogusz potwierdza, że ma ona odpowiednią wiedzę w dyscyplinie nauk chemicznych w zakresie ochrony środowiska i potrafi samodzielnie prowadzić pracę naukową w obszarze tej dyscypliny. Stanowi to zatem odpowiednią podstawę do tego, by nadać mgr A. Bogusz stopień naukowy doktora nauk chemicznych, o co wnioskuję do Rady Wydziału Chemii UMCS w Lublinie.

Mając na uwadze znaczącą aktywność naukową pani mgr Aleksandry Bogusz w latach 2014-2019, w tym współautorstwo ogółem 9 artykułów naukowych opublikowanych w renomowanych czasopiśmie naukowych o łącznym wskaźniku cytowań równym 31,90, 7 rozdziałów w recenzowanych opracowaniach pokonferencyjnych, 4 rozdziałów w monografiach i 24 komunikatów i plakatów konferencyjnych, uważam, że jej przewód

doktorski zasługuje na wyróżnienie. W decyzji tej utwierdza mnie również to, że mgr A. Bogusz była dwukrotnie kierowniczką grantów naukowych finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki i Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

POLITECHNIKA WROCLAWSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
Zakład Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej
KIEROWNIK

Prof. dr hab. inż. Paweł Pohl