

Prof.dr hab.inż.Barbara Gworek
Instytut Ochrony Środowiska-
Państwowy Instytut Badawczy
Warszawa

Warszawa 10.10.2015

Recenzja

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Piotra Antosa

pt.:

**„Remediation of pesticide contaminated soil Rusing advances
oxidation methods”**

wykonanej na

Wydziale Biologiczno-Rolniczym Uniwersytetu Rzeszowskiego w Katedrze
Chemii i Toksykologii Żywności

Promotor prof. dr hab. Maria Droba

Promotor pomocniczy dr inż. Maciej Balawejder

1.Wprowadzenie

Niniejsza recenzja została przygotowana w odpowiedzi na pismo Dziekana Wydziału Biologiczno-Rolniczego Uniwersytetu Rzeszowskiego dr hab.inż.prof.UR Zbigniewa Czerniakowskiego

2.Formalna analiza rozprawy

Oceniana rozprawa doktorska zgodnie z wymogami Ustawy o stopniach i tytule naukowym ma postać monotematycznej dysertacji zawierającej 108 ponumerowanych stron tekstu, łącznie z zestawieniem cytowanej literatury. W tekście zawarto 13 tabel i 50 rysunków. Zasadnicza część pracy została przedstawiona w 12 rozdziałach z licznymi podrozdziałami wyodrębnionymi w spisie i posiadających własny tytuł, co nadaje rozprawie przejrzystość i ułatwia lekturę.

Struktura całości pracy nie odbiega od zwyczajowo przyjętych rozdziałów : Wstęp i Część literaturowa obejmuje 31 str., część badawcza wraz z Dyskusją wyników - 61 str., Oszacowanie kosztów opracowanej metody oczyszczania gleb skażonych pestycydami 2 str., Podsumowanie - 3 str., oraz 112 pozycji literatury.

We Wstępie pracy Autor rozprawy uzasadnił wybór problematyki badawczej związanej ze skutkami niewłaściwej gospodarki odpadami pestycydowymi w środowisku i ich wpływ na zdrowie człowieka, ze szczególnym uwzględnieniem substancji aktywnych pestycydów należących do grupy trwałych zanieczyszczeń organicznych . W Części literaturowej Doktorant szczegółowo omówił problemy związane ze składowaniem przeterminowanych środków ochrony roślin w mogilnikach w Polsce w nawiązaniu do Konwencji Sztokholmskiej i Krajowych Planów Gospodarki Odpadami, zwracając szczególną uwagę nie tylko na ich ilość, ale także i na zanieczyszczone gleby wokół miejsc składowania. W sposób jasny i wyczerpujący wyjaśnił problemy związane z fizykochemicznymi i biologicznymi metodami oczyszczania gleby z zanieczyszczeń pestycydowych . W tej części pracy omówił metody oparte na wykorzystaniu ozonu do usuwania zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych w matrycach środowiskowych wraz z opisem procesów jakie zachodzą podczas degradacji wybranych substancji aktywnych środków ochrony roślin. Przegląd ten został dokonany przez Doktoranta na podstawie 112 pozycji literatury, w tym 89 to literatura obcojęzyczna. Przy czym ok.50 % stanowi literatura po 2005r. Treść tego rozdziału wiąże się ściśle z problematyką pracy i jest świadectwem dobrego czytania Autora.

W Części badawczej Doktorant przedstawił tezę badawczą, opisał materiał badawczy, metodykę i zastosowaną aparaturę do badań oraz wyniki badań wraz z ich omówieniem. Po omówieniu wyników badań przedstawił oszacowanie kosztów zastosowania opracowanej metody w porównaniu do innych metod oraz podsumowanie i spis literatury.

3. Merytoryczna ocena rozprawy

Celowość podjęcia badań zmierzających do opracowania efektywnej metody oczyszczania gleby zanieczyszczonej środkami ochrony roślin zwłaszcza takiej, która nie wprowadza do matryc środowiskowych kolejnej, toksycznej substancji w celu ich inaktywacji uzasadniają argumenty środowiskowe i ekonomiczne a także większa akceptowalność społeczna. Stąd też praca jest niezwykle wartościowym uzupełnieniem stanu wiedzy na temat metod remediacji

środowiska w przypadku zanieczyszczenia środkami ochrony roślin, jak również może być wykorzystana do zanieczyszczenia innymi trwałymi zanieczyszczeniami organicznymi. W powyższym kontekście problematyka rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Piotra Antosa jest trafnie dobrana. Od strony metodycznej praca oparta jest na dobrych podstawach.

W pierwszym etapie Doktorant starannie zaplanował dobór najbardziej trwałych środków ochrony roślin - MCPA (kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy) linuron (pochodna mocznika), symazyna (pochodna triazyn), chlorfenvinphos (z grupy związków fosforoorganicznych) i DDT (dichlorodifenylotrichloroetan). Część z nich jest obecnie powszechnie stosowana w ochronie roślin m.in. MCPA a część od dawna wycofana z użytkowania jak DDT czy symazyna, aczkolwiek obecnie są problemy środowiskowe związane głównie z wcześniejszym, niewłaściwym składowaniem przeterminowanych i wycofanych z obrotu tych środków. W celu przeprowadzenia eksperymentów skonstruowany został reaktor fluidalny w skali laboratoryjnej oraz w skali ćwierć technicznej. Reaktor został wypełniony złożem, który to stanowiła gleba. Podstawowe właściwości fizyczne i chemiczne gleby oznaczono metodami ogólnie przyjętymi w badaniach gleboznawczych. Natomiast w pracy nie zamieszczono wyników badań właściwości chemicznych badanej gleby. Właściwości te mają istotny wpływ na zachowanie badanych substancji aktywnych w środowisku glebowym. W pracy zamieszczono jedynie skład granulometryczny gleby z błędnym określeniem grupy granulometrycznej powołując się na autora wg. którego określono tę właściwość (jednakże w spisie literatury Doktorant jej nie zamieścił). Na przyszłość proponuję stosować „Klasyfikację uziarnienia gleb i utworów mineralnych” wg. Polskiego Towarzystwa Gleboznawczego. Ponadto zastosowano niewłaściwe tłumaczenie grupy granulometrycznej-tab.2. Zamiast „dust” powinno się używać „silt”.

Drugi etap pracy stanowiły badania degradacji wybranych substancji aktywnych w skali laboratoryjnej w reaktorze fluidalnym z modyfikacjami. Ponadto Doktorant wprowadził test biologiczny – pieprznicę siewną (*Lepidium sativum* L.)- w celu oceny toksyczności wybranych substancji. Oceny tej dokonano na podstawie zahamowania kiełkowania, suchej masy części nadziemnych rośliny oraz długości jej części nadziemnych.

Szczegółowy opis badań został jasno przedstawiony przez Doktoranta.

Wyniki badań zostały obszernie omówione i umiejętnie przedstawione w tabelach i zilustrowane na rysunkach w rozdziałach dotyczących opisu wyników badań doświadczalnych. Ta część pracy zawiera bardzo obszerny program analityczny dotyczący procesów degradacji wybranych substancji aktywnych stosowanych pestycydów obecnie jak i

wycofanych z użytkowania. W rozdziałach tych Autor w sposób właściwy wyznaczył parametry kinetyczne dla badanych substancji oraz produktów ich degradacji.

Dyskusję otrzymanych wyników badań Doktorant w sposób interesujący przedstawił w kolejnych rozdziałach i podrozdziałach oddzielnie dla każdej z badanych substancji. Ocena efektywności procesu degradacji substancji aktywnych środków ochrony roślin podczas ozonowania potwierdzona testami biologicznymi jest niezwykle cenną wiedzą, także w wymiarze utylitarnym. Interesujące są wyniki badań wskazujące na dość szybki rozkład badanych substancji (kilka do kilkunastu godzin) w stosunku do ich czasu półtrwania w środowisku. Zastosowanie procesu ozonowania do degradacji substancji aktywnych środków np. MCPA, pochodnych mocznika (linuron) jest na tyle istotne, że powoduje on pełną ich mineralizację, a zatem nie powstają produkty degradacji, które najczęściej negatywnie oddziałują na organizmy nie będące celem zwalczania a także na środowisko. Dla części substancji pojawiły się metabolity w niewielkich stężeniach, które to również uległy mineralizacji. Dyskusyjnym problemem jest tłumaczenie przez Autora wyników degradacji opisywanych substancji aktywnych sorpcją a nawet silną sorpcją ich w glebie, w przypadku DDT czy symazyny. Gleba użyta do doświadczeń to nie glina piaszczysta lecz piasek słabogliniasty o niewielkiej pojemności sorpcyjnej (takich wyników nie podano w pracy). Trudno zatem mówić zwłaszcza o silnej sorpcji w glebie jakichkolwiek związków jeśli zawiera 80% frakcji piasku. Być może sorpcja o której mówi Autor była spowodowana obecnością związków organicznych (związki humusowe). Hipotezy tej nie można zweryfikować z uwagi brak w pracy wyników węgla organicznego, który jak Autor podaje w rozdziale dotyczącym oznaczenia właściwości gleby został oznaczony.

Doktorant prowadząc badania w skali laboratoryjnej i ćwierć technicznej dotyczące ozonowania gleby zanieczyszczonej środkami ochrony roślin dla każdej z analizowanych substancji aktywnych w sposób logiczny opisał ścieżkę jej rozkładu. Ponadto opisał inne reakcje, które mogą towarzyszyć głównemu procesowi rozkładu. Badania przeprowadzone przez Doktoranta jednakże udowodniły, że degradację pozostałości środków ochrony w glebie można w sposób efektywny przyspieszyć poddając je procesowi ozonowania.

Reasumując powyższe badania należy stwierdzić, że Doktorant osiągnął założony cel badań i w sposób właściwy zweryfikował postawioną hipotezę badawczą a opracowana metoda może w sposób bezpieczny być wykorzystana do rozkładu substancji aktywnych pozostałości środków ochrony roślin w glebie w krótkim czasie. Jednocześnie Autor podał przybliżone koszty oczyszczenia gleby zaproponowaną metodą, z których wynika, że jest to porównywalny

koszt z przechowywaniem zanieczyszczonej gleby na składowiskach odpadów niebezpiecznych, nie wliczając do tego ostatniego kosztów środowiskowych.

Autor zamiast wniosków przygotował podsumowanie wyników badań wraz z ich interpretacją mającą uzasadnienie w opisanych eksperymentach. Mam nadzieję, że przygotowując prace do druku Autor wyciągnie wnioski odpowiednie wnioski z przeprowadzonych badań.

Uwagi, które wyżej wymieniałam są dyskusyjne i nie umniejszają bardzo dobrej oceny całości pracy. Cel pracy został przemyślany a jego realizacja została wykonana poprawnie pod względem metodycznym i przy użyciu odpowiednich metodyk badawczych. Uzyskane przez Doktoranta wyniki wnoszą znaczący wkład do wiedzy dotyczącej remediach gleb zanieczyszczonych trwałymi związkami organicznymi.

4. Wniosek końcowy

Reasumując powyższe stwierdzam, że przedstawiona do oceny praca doktorska mgr inż. Piotra Antosa pt.: Remediation of pesticide contaminated soil "Using advances oxidation methods", ma dużą wartość naukową oraz poznawczą. Praca ta spełnia wszystkie wymogi ustawowe stawiane pracom doktorskim. Na tej podstawie zwracam się z wnioskiem do Wysokiej Rady Wydziału Biologiczno-Rolniczego Uniwersytetu Rzeszowskiego o jej dopuszczenie do publicznej obrony.

