



dr hab. inż. Mariusz Ślachciński
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Zakład Chemii Ogólnej i Analitycznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
tel.: tel. +48 61 665 2314, fax +48 61 665 2852
e-mail: Mariusz.Slachcinski@put.poznan.pl
www.fct.put.poznan.pl

RECENZJA
rozprawy doktorskiej

Pani Magister Inżynier Patrycji Mleczek

pt.

„Ocena wpływu ruchu drogowego na zawartość pierwiastków ziem rzadkich w wybranych gatunkach roślin zielnych”

“Assessment of the impact of road traffic on the content of rare earth elements in selected herbaceous plants species”

Przedłożona do oceny dysertacja została wykonana przez Panią Mgr Inż. Patrycję Mleczek w Katedrze Ekologii i Ochrony Środowiska Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu, pod kierunkiem Pani Prof. dr hab. inż. Klaudii Borowiak.

Podstawą do wydania opinii jest pismo Pana Przewodniczącego Rady Naukowej dyscypliny inżynieria środowiska, górnictwo i energetyki Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu, Pana Prof. dr. hab. inż. Mariusza Sojki (WI-4000-2/2022).

Praca Doktorantki wpisuje się w aktualny nurt badań związanych z oceną wpływu działalności człowieka na stan środowiska, a niezwykle dynamiczny rozwój nowoczesnych technologii i rosnące zapotrzebowanie na pierwiastki ziem rzadkich powodują konieczność monitorowania dróg ich transportu i wpływu na organizmy żywe. Z tą problematyką nierozwalnie związane jest poszukiwanie metod rekultywacji terenów zanieczyszczonych.

Jednym ze sposobów jest zastosowanie ekstrakcji pierwiastków z gleby lub roztworów wodnych przez rośliny – fitoremediacja.

Pani Patrycja Mleczek podjęła się niełatwego zadania, wymagającego nie tylko właściwego wytypowania miejsc pobierania próbek, dobrania właściwego materiału badawczego, przygotowania próbek do analizy, ale także zastosowania odpowiedniego instrumentarium analitycznego.

Rozprawa ma formę spójnego tematycznie zbioru trzech artykułów opublikowanych w recenzowanych czasopismach notowanych w bazach *Scopus* i *Journal Citation Report* (JCR). Dwie z nich (oznaczone jako P1 i P2) zostały opublikowane w roku 2017 i 2018 w czasopiśmie *Environmental Science and Pollution Research* (IF: 2,800, MEiN: 70 pkt.), a ostatnia praca (P3) w *Environmental Research* (IF: 6,498, MEiN: 100 pkt.) w roku 2021.

Czasopisma, w których ukazały się prace współautorstwa Doktorantki są powszechnie zaliczane do renomowanych wydawnictw, co potwierdzają ich wysokie wartości współczynnika oddziaływania *Impact Factor* (IF). Należy podkreślić, że rola Pani Magister we wszystkich pracach, wchodzących w zbiór, była wiodąca i wynosiła od 60 do 80%, co potwierdzają dołączone do dysertacji oświadczenia.

Zbiór publikacji naukowych został poprzedzony ponad czterdziestostronicowym przewodnikiem, który zawiera spis treści, streszczenie w języku polskim i angielskim, hipotezę badawczą wraz z celami badań, opis procedur pobierania próbek i ich przygotowania do analizy, metodykę oznaczania wybranych pierwiastków, wyniki wraz z ich dyskusją i wnioskami. Dołączone zostały także kopie opublikowanych prac, stanowiących podstawę dysertacji.

Autorka klarownie sformułowała hipotezy badawcze, wskazując, że transport drogowy stanowi istotne źródło pierwiastków ziem rzadkich (REE), wybrane części samochodowe, asfalt oraz pył drogowy zawierają pierwiastki ziem rzadkich, a rośliny zielne powszechnie występujące przy drogach, zdolne są do efektywnej fitoekstrakcji pierwiastków ziem rzadkich oraz proces fitoekstrakcji pierwiastków ziem rzadkich zmniejsza się wraz z odległością od drogi, co łączy się z malejącą zawartością tych analitów w glebie.

Jako cel podstawowy pracy wskazano określenie efektywności fitoekstrakcji pierwiastków ziem rzadkich przez wybrane gatunki roślin zielnych, rosnących przy drogach Wielkopolski.

Cel główny został uszczegółowiony w kolejnych punktach:

- określenie udziału lekkich (LREE) i ciężkich (HREE) pierwiastków ziem rzadkich w całkowitej ilości tych pierwiastków akumulowanych przez rośliny zielne;
- wstępna ocena sposobu pobierania pierwiastków ziem rzadkich przez rośliny zielne;

- określenie potencjalnych źródeł pierwiastków ziem rzadkich przy drogach;
- charakterystyka dystrybucji REE w różnych gatunkach roślin zielnych, zależnie od odległości od drogi;
- ocena korelacji pomiędzy intensywnością natężenia ruchu drogowego, stężeniem pierwiastków ziem rzadkich w glebie a ich zawartością w roślinach zielnych.

Na kolejnych stronach Doktorantka dokładnie opisała opublikowane badania, stanowiący podstawę dysertacji (prace P1-P3). Materiał badawczy stanowiło siedem gatunków roślin: *Achillea millefolium* L. (krwawnik pospolity) – P1, P3; *Artemisia vulgaris* L. (bylica pospolita) – P1, P2, P3; *Cichorium intybus* L. (cykoria podróżnik) – P3; *Papaver rhoeas* L. (mak polny) – P1, P3; *Taraxacum officinale* F. H. WIGG (mniszek pospolity) – P1, P2, P3; *Trifolium repens* L. (koniczyna biała) – P2, P3, *Tripleurospermum inodorum* (L.) Sch. Bip. (maruna bezwonna) – P1, P3. Rośliny badane w niniejszej pracy występują powszechnie w sąsiedztwie dróg. Łączna biomasa, przypadająca na jednostkę powierzchni, tych roślin jest wielokrotnie wyższa niż wielu innych gatunków rosnących pojedynczo przy drogach. Z tego powodu fitoekstrakcja wielu pierwiastków (w tym REE) może być efektywna. Analizowano również próbki gleb (publikacje P1, P2 oraz P3), asfaltu (P3), pyłu drogowego (P3) oraz wybranych części samochodowych (opony letnie i zimowe oraz okładziny klocek hamulcowych) (P3).

Dobór materiału do badań prowadzonych w ramach kolejnych prac obejmował pozyskanie jak najbardziej reprezentatywnych próbek analitycznych.

Dokładnie określono miejsca pobierania próbek roślinnych i glebowych (praca P1), wybierając miejsca znajdujące się w odległości 1-2 m od krawędzi drogi (droga wojewódzka nr 196 Poznań-Wągrowiec). Materiał badawczy pobierany był dwukrotnie (w sierpniu roku 2015 i 2016) bezpośrednio przy stacjach benzynowych, jak również w odległości 350 m od nich.

Próbki do badan opisanych w publikacji P2 pobierane były po obu stronach drogi S11 w odległości 1, 10 i 25 m od krawędzi jezdni.

Próbki roślinne (po 50 osobników tego samego gatunku roślin zielnych), jak i gleb, pobierano w tych samych terminach, w których pobierano materiał badawczy do pracy P1.

Natomiast do prac przedstawionych w publikacji P3, siedem gatunków roślin zielnych oraz gleb pobierano w pięciu różnych lokalizacji znajdujących się przy drogach Wielkopolski o zróżnicowanym nasileniu ruchu drogowego.

Rośliny w postaci siedmiu osobników każdego gatunku, pobierano wzdłuż dróg z pasów o długości 50 m i szerokości 1,5 m od krawędzi jezdni, po obu jej stronach. Natomiast

próbki pyłu drogowego pobierano trzykrotnie: w maju, czerwcu oraz lipcu 2019 roku, każdorazowo po co najmniej trzech dniach bezdeszczowych.

Próbki pyłów opadających zbierano po obu stronach dróg z powierzchni 50 m² (pasy o długości 50 m i szerokości 1 m) począwszy od krawędzi ku środkowi drogi. Zaś próbki asfaltu pochodziły z każdej powierzchni badawczej tuż przy krawędzi jezdni, celem określenia różnic w zawartości pierwiastków ziem rzadkich w drogach różnych klas.

W zakresie badań nad zawartością wybranej grupy pierwiastków w bieżnikach opon, przetestowano pięć kompletów nowych opon zimowych i letnich po ustalonym okresie użytkowania (przebiegu).

Badaniom poddano również klocki hamulcowe w celu określenia ubytku masy materiału ciernego i zawartości pierwiastków ziem rzadkich.

W ramach pracy P3 dokonano ekstrakcji stu liści pochodzących z dodatkowych roślin zebranych przy drogach w celu określenia możliwego transportu REE z gleby właśnie przez liście. Oznaczono pierwiastki zgromadzone na liściach, po ekstrakcji wodą dejonizowaną (usunięcie pyłu zgromadzonego na liściach), bezwodnym EDTA (usunięcie chemicznie związanych REE z powierzchni liści) oraz roztworem acetonu (określenia ilości REE mechanicznie zatrzymanych na powierzchni liści).

Oceniono również natężenie ruchu drogowego w latach 2015-2016 (praca P1) oraz w roku 2019 (dla potrzeb pracy P3) na drogach, przy których pobierany był materiał do badań

Badania gleb obejmowały analizę pH, przewodnictwa elektrolitycznego (zasolenie gleby), potencjału redoks, węgla organicznego, całkowitego węgla, azotu i siarki, całkowitej zawartości fosforu, wapnia, potasu, magnezu, manganu, sodu oraz żelaza techniką optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP OES). Wykonano także zmodyfikowaną ekstrakcję sekwencyjną w celu wyodrębnienia poszczególnych frakcji REE metodą BCR (ang. *Community Bureau of Reference*).

Praca obejmuje niezwykle szeroki zakres badań, od etapu pobierania materiału (próbek analitycznych), poprzez ich przygotowanie do analizy aż do etapu końcowego, który stanowił oznaczanie wybranych pierwiastków. Autorka wzięła pod uwagę szereg parametrów (zmiennych) mających wpływ na poszczególne etapy całej procedury analitycznej. Przeprowadzono walidację zastosowanych metodyk za pomocą materiałów o najwyższych wartości metrologicznej, jakimi są certyfikowane materiały odniesienia (ang. *certified reference material*, CRM): NCSDC 73349 (CNACIS, Chiny) - gałęzie i liście krzewów oraz CRM 667 osad (IRRM, Belgia) – osad estuaryjny.

Uzyskane przez Doktorantkę wyniki wskazały, że głównym źródłem zarówno LREE, jak i HREE w glebie w pobliżu dróg jest transport samochodowy, a rośliny rosnące na tych samych powierzchniach badawczych w ten sam sposób reagują na czynniki środowiskowe (deszcz, właściwości gleby, natężenie ruchu).

Wykazano również, że REE gromadziły się głównie w korzeniach, ale także w liściach badanych gatunków roślin zielnych, co wskazuje na duży potencjał tych pierwiastków w fitoekstrakcji i translokacji do nadziemnych części roślin.

Porównując stężenia poszczególnych REE w glebie i skorupie ziemskiej, zaobserwowano istotnie wyższe stężenia Tm i Y w badanej glebie w pobliżu drogi S11. W przypadku pozostałych REE, ich stężenie było wielokrotnie niższe niż w skorupie ziemskiej.

Stężenie poszczególnych REE zmniejszało zgodnie w kolejności: $Ce > Nd > La > Yb > Tb = Lu = Eu > Sm$ i różniło się w zależności od odległości od drogi.

Stwierdzono, że ścieranie opon i klocków hamulcowych jedynie w niewielkim stopniu przyczynia się do wzrostu ilości REE w środowisku. Odwrotną sytuację zaobserwowano dla asfaltu, nie tylko ze względu na masę ścieranego materiału, lecz także wysoką zawartości tych analitów.

Wyniki uzyskane w ramach dysertacji wskazują, że najwyższa średnia zawartość wybranych pierwiastków (powierzchni badawczej SP 5) wynosiła zaledwie $41,2 \text{ mg kg}^{-1}$. Jak wskazuje Autorka, nie musi to oznaczać, że obecność REE w pyłe drogowym ma znaczenie marginalne, gdyż w są okresowo wypłukiwane wraz z opadami deszczu do gleby z powierzchni asfaltowych, a następnie mogą być akumulowane przez rośliny w zależności od ich dostępności oraz warunków glebowych.

W ramach badań opisanych w publikacji P3, rośliny nie wykazywały widocznych objawów toksyczności w wyniku obecności REE w glebie lub zaadsorbowanych na powierzchni liści.

Spośród badanych gatunków roślin zielnych, najwyższą zawartością oznaczanych pierwiastków w korzeniach charakteryzował się *T. inodorum*. Uzyskane wyniki sugerują, że rozmieszczenie pierwiastków wewnątrz rośliny zależy przede wszystkim od jej gatunku.

Do obowiązków recenzenta należy również odnalezienie w pracy niedokładności, błędnych czy dyskusyjnych sformułowań oraz błędów literowych. Przewodnik po publikacjach został zredagowany bardzo starannie i poza nielicznymi drobnymi błędami, nie zauważyłem większych uchybień.

Mam jednak kilka uwag, pytań oraz wątpliwości, które mam nadzieję, będą stanowiły podstawę do dyskusji naukowej:

- różny sposób zapisu (str. 4, 14) nazwy techniki ICP OES. Dodatkowo, skrót był pisany z myślnikiem, co może sugerować zastosowanie techniki sprzężonej;
- różny sposób zapisu jednostek (str. 14), 'litr' pisany małą lub wielką literą;
- stosując procedurę przygotowania próbek nie uzyskano całkowitej mineralizację materiału roślinnego. Czy pozostałość po procesie (osad) mogła zawierać oznaczanie pierwiastki?
- dla niektórych pierwiastków uzyskano wysokie wartości odzysku, np. Ce 119%, czy Sm 118%. Czym może być spowodowane podwyższone stężenie pierwiastków? Wszak nie są to anality powszechnie obecne w przestrzeni laboratoryjnej;
- dokładność zapisu wyników, np. str. 20 i 23. Trzy czy cztery cyfry znaczące?
- niefortunne sformułowania (na str. 14): „*Kontrola jakości analiz*”, „*przepływ gazu nebulizera*”.
- fotografie typowej aparatury dostępnej komercyjnie: mineralizatora mikrofalowego oraz spektrometru ICP OES (str. 15) nie powinny być umieszczone w pracy;
- str. 15, w akapicie zaczynającym się od słów „*Przyjmuje się, że utrata asfaltu wynosi 5 mm ...*” nie podano źródła;
- str. 33, ... *toksyczności w wyniku obecności REEs w glebie lub zaabsorbowanych na powierzchni liści...* Czy opisane zjawisko, to proces adsorpcji czy absorpcji?
- czy można określić wpływ innych pierwiastków na efektywność procesu fitoekstrakcji REE przez badane rośliny zielne?

Brak jest również zbiorczej informacji podsumowującej pełny dorobek publikacyjny Pani Magister (wraz z danymi bibliograficznymi), a nie jedynie wykaz prac stanowiących dysertację.

Należy podkreślić, że powyższe uwagi nie umniejszają wysokiego poziomu merytorycznego rozprawy.

Podsumowując efekty badań zaprezentowane w załączonych artykułach wraz z dołączonym do nich przewodnikiem, będących podstawą pracy doktorskiej, zawierają istotne elementy nowości naukowej i bez wątpienia stanowią spójny zbiór artykułów, a Doktorantka w pełni zrealizowała wytyczony cel pracy. Artykuły te, zostały poddane wcześniej wnikliwej recenzji, o czym świadczy ranga czasopism, w których zostały opublikowane. Należy też podkreślić, że Pani Magister we wszystkich pracach, będących podstawą dysertacji, była pierwszym autorem.

Uważam, że rozprawa pt.: „***Ocena wpływu ruchu drogowego na zawartość pierwiastków ziem rzadkich w wybranych gatunkach roślin zielnych***” (“*Assessment of the impact of road traffic on the content of rare earth elements in selected herbaceous plants*”

species”) przedstawiona przez Panią Mgr Patrycję Mleczek spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w Ustawie z 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. Stanowi bowiem, oryginalne rozwiązanie zagadnienia naukowego oraz wykazuje niezbędną ogólną wiedzę teoretyczną Autora i umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. W związku z powyższym stwierdzam, że zasługuje w pełni na dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, doceniając wiedzę Doktorantki i wysoki poziom naukowy dysertacji, a także fakt, że uzyskane wyniki zostały opublikowane w czasopismach o wysokiej renomie (zaliczanych do grupy czasopism z pierwszego kwartyła - Q1), chciałbym wystąpić z wnioskiem o wyróżnienie recenzowanej pracy. Całkowity dorobek naukowy Autorki (sumaryczny dla Pani Patrycji Mleczek, z domu Mikołajczak) stanowi siedemnaście publikacji, notowanych w bazie *Scopus*, o wysokich wartościach współczynnika *IF* (cytowanych łącznie 244 razy, dane z 9 marca 2022) i punktów w wykazie czasopism naukowych Ministra Edukacji i Nauki.

Poznań, 10 marca 2022 roku

