

Olsztyn, 17.12.2014

dr hab. inż. Julita Dunalska, prof. UWM
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie
Wydział Nauk o Środowisku
Katedra Inżynierii Ochrony Wód
ul. Prawocheńskiego 1, 10-957 Olsztyn
tel. (+48) (89) 523 37 68
e-mail: julitad@uwm.edu.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Bańkowskiej
pt. „Zastosowanie kalcytu do immobilizacji fosforu w osadach dennych jezior”

Promotor rozprawy: dr hab. inż. Zbigniew Popek, prof. SGGW, Katedra Inżynierii Wodnej
Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska SGGW

Podstawa opracowania

Formalną podstawą przygotowania opracowania jest Pismo prof. dr hab. inż. Macieja Maciejewskiego, Zastępcy Dyrektora ds. Badawczych Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej Państwowego Instytutu Badawczego, zgodnie z umową nr 348/2014 z dnia 14 listopada 2014 r.

Celowość podjęcia tematu

Wysokie tempo eutrofizacji prowadzi do drastycznych zmian w ekosystemach wodnych. Jednym z najbardziej niebezpiecznych zjawisk jest przebudowa struktury fitocenozy jezior, charakteryzująca się wzrostem udziału inwazyjnych i silnie toksycznych sinic. Kolejne negatywne zjawiska to: zmiana barwy, smaku i zapachu wody oraz mała przezroczystość, przetlenienie warstw powierzchniowych, a odtlenienie wód przydennych, pojawienie się siarkowodoru. W skrajnych przypadkach obserwuje się masowe śnięcie ryb, będące konsekwencją braku tlenu rozpuszczonego w wodzie. W takiej sytuacji zbiorniki przestają pełnić funkcje użytkowe i rekreacyjne. Jedynym rozwiązaniem dla tego typu jezior są

kosztowne zabiegi ochronne i rekultywacyjne, które dają możliwość cofnięcia lub choćby spowolnienia procesów eutrofizacji. W osadach jezior silnie zdegradowanych zmagazynowane są bardzo duże ilości fosforu i azotu, stanowiąc teoretycznie ich niewyczerpany magazyn. Zatem jednym z największych wyzwań w skutecznych metodach rekultywacji jest trwałe zablokowanie substancji biogennych w osadach dennych. Rozpoznanie związków przyczynowo - skutkowych pomiędzy stosowanymi preparatami do immobilizacji fosforu a tempem procesów wymiany tego pierwiastka w interfacie woda - osady denne jest jednym z najważniejszych elementów analizowanych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej. Wyniki badań mogą stanowić cenny materiał naukowy na rzecz wdrażania innowacyjnych metod rekultywacji jezior, opracowywania nowatorskich rozwiązań w inżynierii środowiska w zakresie czynnej ochrony zasobów wodnych oraz wpisują się w zadania Ramowej Dyrektywy Wodnej 2000/60/WE (RDW) z dnia 23 października 2000 r., która nakłada na kraje Unii Europejskiej obowiązek uzyskania dobrego stanu wszystkich wód.

Ocena formalna

Rozprawa obejmuje 214 stron. Pracę podzielono na 9 części. Wyniki badań przedstawiono w 29 tabelach i na 57 rysunkach. Wykaz 267 pozycji bibliograficznych jest zgodny z treścią pracy. 56% tych prac, to pozycje najnowsze, które ukazały się w ostatniej dekadzie. Do pracy dołączono spis tabel i rysunków, streszczenie w języku polskim i angielskim oraz informacje formalne i podziękowania. Autorka przedstawia również stosowane skróty i symbole, co znacznie ułatwia analizę wyników badań. Układ pracy jest logiczny i spójny, co odpowiada dobrym standardom przyjętym dla rozpraw. Cała praca napisana jest poprawną polszczyzną, a precyzyjny, jasny styl i zwarta narracja to zdaniem recenzenta dodatkowy walor pracy.

Ocena merytoryczna

Praca zaczyna się krótkim wprowadzeniem, gdzie Autorka w sposób syntetyczny uzasadnia celowość prowadzonych badań, a następnie formułuje hipotezy naukowe, cel główny i cele szczegółowe oraz zakres badań. Głównym celem rozprawy doktorskiej była ocena możliwości zastosowania kalcytu dla immobilizacji fosforu w osadach dennych jezior. Celowi temu podporządkowuje Autorka precyzyjnie zaplanowaną sekwencję badań

eksperymentalnych, prowadzonych w ściśle określonych warunkach. W doświadczeniu typu „batch” analizuje mechanizm wiązania fosforu przez kalcyt w zależności od jego postaci i dawki, wyjściowego stężenia fosforanów oraz właściwości roztworu. W eksperymencie inkubacyjnym bada potencjalną wydajność wiązania fosforu i trwałość jego immobilizacji w zależności od postaci kalcytu, jego dawki, warunków tlenowych oraz obecności makrobezkręgowców bentosowych z rodziny *Tubificidae*. Już na tym etapie zakres badań jest imponujący, jednak Autorka pojęła jeszcze jedno wyzwanie i wykonała szczegółową analizę składu chemicznego osadów dennych (w tym form fosforu) oraz wody śródosadowej Jeziora Zdworskiego pod kątem możliwości zastosowania kalcytu do rekultywacji tego zbiornika. Takie podejście do badań świadczy o dużej wiedzy Autorki z zakresu funkcjonowania ekosystemów wodnych oraz różnych technik rekultywacji. Dobór jakiegokolwiek metody zależy między innymi od właściwości fizyko-chemicznych wody i osadów dennych. Zatem zaplanowany w pracy zakres badań wymagał od Autorki nie tylko opanowania trudnych technik analitycznych, ale również cierpliwości i pracowitości.

Rozdział 2 poświęcony jest charakterystyce Jeziora Zdworskiego. Pomimo, że część ta przedstawia ciekawe zagadnienia dotyczące historii zabiegów ochronnych i rekultywacyjnych, reżimu hydrologicznego i danych morfometrycznych zbiornika, to zdaniem recenzenta powinna znajdować się w rozdziale „Materiał i metody”. Część dotycząca stanu eutrofizacji i jej źródeł powinna być opracowana przez Autorkę w oparciu o jej własne badania bądź dane monitoringowe. Precyzyjny opis produktywności jeziora, jego stanu troficznego, parametrów fizyko-chemicznych wody i osadów dennych na podstawie literatury „kłóci” się z obszernymi badaniami prowadzonymi na jeziorze przez samą Autorkę. Rozumiem, że celem tego rozdziału było zaprezentowanie bardzo bogatych i wszechstronnych badań zbiornika na przestrzeni lat, jednak uwzględniając temat i cel pracy, informacje na temat Jeziora Zdworskiego, zaraz po wprowadzeniu do tematyki badań, nie powinny być tak mocno eksponowane. Przykładem doskonale opracowanego materiału jest rozdział 3, gdzie Autorka w sposób przemyślany, oparty na bogatej literaturze przedmiotu, charakteryzuje kalcyt, wykazując wzajemne interakcje z fosforem, mechanizmy adsorpcji, współstrącania i precypitacji. Podaje również dane na temat dotychczasowych prac nad zastosowaniem tego materiału w rekultywacji jezior.

Rozdział 4 to opis immobilizacji fosforu bezpośrednio w osadach dennych jako metody rekultywacji jezior. W tej części, Autorka opisuje najczęściej stosowane związki oraz

ich sposób dozowania do zbiorników. Następnie skupia się na aplikowaniu preparatów do osadów metodą wymuszonej resuspensji. Pomysłodawcą metody jest Ripl (1976), w Polsce zaś tego typu zabiegi wykonano na jeziorach Jelonek i Winiary w Gnieźnie oraz Jeziorze Wolsztyńskim. Opisując bezpośrednie efekty zastosowanej metody, Autorka bazuje między innymi na informacjach zawartych w Broszurze informacyjnej Miasta Gniezna. Wykazywanie efektów jakiegokolwiek metody podając dane z jesieni, czy odwołując się do innych okresów badawczych przed i po rekultywacji, wprowadzają czytelnika w błąd i są sprzeczne z ogólnie przyjętymi metodami oceny stanu troficznego jezior np. wg Carlsona (1977), bądź oceny stanu wód zgodnie z *Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 22 października 2014 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz.U. 2014 poz. 1482)*. W tego typu opracowaniu powinny znaleźć się jedynie recenzowane prace naukowe. Ten fragment opisu nie ma wpływu na ocenę merytoryczną pracy, bowiem rozumiem, iż Autorka chciała umieścić możliwie największą ilość danych na temat aplikacji preparatów bezpośrednio do osadów, tym bardziej, że opiera na tym hipotezę swoich badań.

Rozdział 5 poświęcony jest metodyce badawczej. Zaczyna się on od opisu badań terenowych. Zdaniem recenzenta, wybór czterech stanowisk badawczych z częstotliwością 3 razy w ciągu roku, jest poprawny i umożliwia pełną analizę przestrzenną i sezonową składu chemicznego osadów dennych oraz wód śródosadowych. W dalszej części tego rozdziału, autorka bardzo szczegółowo omawia doświadczenia laboratoryjne, ich sposób przygotowania oraz przebieg doświadczenia. Bardzo czytelne schematy układów doświadczalnych znacznie ułatwiają zrozumienie poszczególnych eksperymentów. Materiał analityczny stanowią profesjonalnie wykonane pomiary parametrów fizyko-chemicznych wody jeziorowej i śródosadowej, parametrów chemicznych osadów dennych, w tym frakcji fosforu. Dodatkowo, posługując się nowoczesnymi metodami analitycznymi, wykonano obrazowania mikroskopowe oraz uziarnienie kalcytu. W celu wszechstronnej interpretacji wyników badań posługiwano się izotermami sorpcji, modelem równowagi termodynamicznej, obliczeniami strumienia fosforu na granicy faz osad-woda oraz precyzyjnie dobranymi analizami statystycznymi. Zastanawiający jest jedynie fakt, w jaki sposób suszono osad do podstawowych analiz. Suszenie w temperaturze 105°C jest niezbędne przy określeniu suchej masy osadu, natomiast świeży osad po pobraniu suszy się w temp. pokojowej do stanu tzw. powietrznie suchego, następnie uciera i poddaje dalszej

analizie. W pracy nie opisano procedury wstępnej obróbki osadów. Należy również wyjaśnić, czy przy oznaczaniu zawartości materii organicznej po spaleniu w temperaturze 550°C dokonano regeneracji węglanów poprzez zalanie wodą nasyconą CO₂.

Najbardziej rozbudowanym rozdziałem (82 strony), podzielonym na 3 główne podrozdziały („Chemizm osadów dennych Jeziora Zdworskiego”, „Doświadczenia typu „batch””, „Doświadczenia inkubacyjne”) jest analiza uzyskanych wyników badań (rozdział 6). Trzeba przyznać, że przy tak ogromnej ilości danych i szerokim zakresie analiz, część ta została opracowana w sposób wyjątkowo uporządkowany i logiczny. Bardzo dobrze i starannie przygotowana dokumentacja w postaci licznych tabel i rysunków, a nawet zdjęć analizy mikroskopowej oraz wyników analiz statystycznych, zamieszczonych w tekście, do których Autorka się odwoływała, ułatwia analizę tego niezmiernie obszernego materiału badawczego. Bardzo wysoko oceniam interpretację izoterm sorpcji, które są podstawą wnioskowania o przydatności i trwałości zastosowania kalcytu do rekultywacji jezior. Postawione hipotezy robocze testowano poprawnie dobranymi metodami statystycznymi. Drobne zastrzeżenie można mieć jedynie do sposobu prezentacji poszczególnych frakcji fosforu (np. Rys. 6.4), gdzie podany jest tylko udział %, a nie ma zawartości wagowych. Tego typu dane byłyby cenne przy analizie porównawczej różnych obiektów badawczych.

Najważniejsza część pracy, obejmująca syntezę uzyskanych wyników, zawarta została w obszernym rozdziale 7 – „Dyskusja”. Zawiera on wyselekcjonowaną wiedzę i świadczy o bardzo dobrej znajomości literatury przedmiotu i dojrzałości naukowej Autorki rozprawy. Rozdział ten stanowi dowód dużej umiejętności konfrontacji własnych wyników z danymi innych autorów. Autorka wykazała, że inaktywacja fosforu z zastosowaniem związków wapnia bezpośrednio w osadach może być potencjalną metodą rekultywacji Jeziora Zdworskiego. Jednocześnie w sposób dojrzały i obiektywny wskazuje na różne mechanizmy wiązania fosforu przez kalcyt w zależności od jego postaci i dawki oraz stężenia fosforanów. Autorka porównuje wydajność różnych preparatów oraz ich trwałość w immobilizacji fosforu (w tym chlorku żelaza i modyfikowanego bentonitu), a tym samym daje szeroką wiedzę na temat doboru odpowiedniego preparatu w warunkach specyficznych dla danego zbiornika. Cennym elementem opracowania jest również obiektywna analiza ekonomiczna w porównaniu z efektywnością wiązania fosforu i trwałością pozytywnych efektów rekultywacji. Tak szeroka analiza materiału badawczego rodzi wiele nowych pytań naukowych. Jeśli Autorka będzie kontynuowała swoją karierę naukową, zachęcam ją do

poszerzenia badań o zagadnienia mikrobiologiczne oraz szczegółową analizę nowej generacji koagulantów glinowych, które są obecnie najczęściej stosowane w rekultywacji silnie zdegradowanych zbiorników miejskich.

Rozdział 8 to „Podsumowanie i wnioski końcowe”, których treść wynika z przeprowadzonych badań i które dowodzą, że założone cele rozprawy doktorskiej zostały osiągnięte.

Uwagi szczegółowe i redakcyjne

Biorąc pod uwagę, że część symboli stosowanych w pracy pochodzi od angielskiego nazewnictwa, to proponuję aby jednostkę $[\text{mg P m}^{-2} \text{ db}^{-1}]$ zamienić na powszechnie stosowaną $[\text{mg P m}^{-2} \text{ d}^{-1}]$ - J - strumień fosforu na granicy faz osad-woda. Dodatkowe uwagi to:

- str. v - jest „statystyka F testu Fishera-Snedocora”, a powinno być „statystyka F testu Fishera-Snedecora”
- str. 27 - jest „...jest możliwe jest przy...”, a powinno być „...jest możliwe przy...”
- str. 42 - jest „...bardziej bardzie precyzyjne...”, a powinno być „...bardziej precyzyjne...”
- str. 57 – zamiast określenia „...uniknięto mieszania warstwy wody...”, proponuję „...wyliminowano mieszanie warstwy wody...”
- str. 105 - jest „...możliwe jest precypitacja...”, a powinno być „...możliwa jest precypitacja...”
- str. 132 - jest „...różniła się istotnie w między wariantami...”, a powinno być „...różniła się istotnie pomiędzy wariantami...”
- str. 138 - jest „...wahał się zakresie...”, a powinno być „...wahał się w zakresie...”
- str. 165 - jest „...w niniejszych pracy...”, a powinno być „...w niniejszej pracy...” i w następnym zdaniu powtórka wyrazów
- str. 172 - jest „Wskazuje to, że materiał ten... ”, a powinno być „Wskazuje, że materiał ten...”
- str. 212 - jest „...w samych w osadach... ”, a powinno być „...w samych osadach...”

Należy dodać, że uwagi te nie pomniejszają wartości pracy a jedynie mogą być pomocne w prezentacji wyników badań oraz przyszłych opracowaniach tego typu.

Podsumowanie

Uwagi zamieszczone w recenzji, głównie o charakterze formalnym, często dyskusyjnym, nie miały na celu obniżenie wartości merytorycznej rozprawy. Recenzent zdaje sobie sprawę z trudności związanych z wrażaniem metod odnowy wód i oceny skomplikowanych procesów zachodzących w rekultywowanym ekosystemie jeziorowym. Autorka wykazała się tu dużą dojrzałością w zaplanowaniu, a następnie przeprowadzeniu trudnych badań. Na podkreślenie zasługuje znakomita znajomość i umiejętność wykorzystania bogatej literatury przedmiotu w interpretacji ogromnej ilości danych. Uzyskane wyniki mają wyjątkową wartość poznawczą i aplikacyjną, bowiem wzbogacają wiedzę o kluczowe mechanizmy wiązania fosforu przez kalcyt. Wykazują, iż w wydajności i trwałości immobilizacji tego pierwiastka istotną rolę mają warunki fizyko-chemiczne i biologiczne występujące w osadach dennych oraz wodach śródosadowych. Praca wnosi również wiele istotnych dla praktyki informacji, które mogą być wykorzystywane przy opracowywaniu innowacyjnych systemów ochrony i rekultywacji silnie zdegradowanych zbiorników wodnych. Pozwoli to na poprawę efektywności i trwałości oraz optymalizację pod względem ekonomicznym dotychczas stosowanych metod.

Biorąc powyższe pod uwagę z całym przekonaniem stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Agnieszki Bańkowskiej pt. *„Zastosowanie kalcytu do immobilizacji fosforu w osadach dennych jezior”*, spełnia wszystkie warunki i wymagania stawiane rozprawom doktorskim, zgodnie z ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. nr 65 z 2003 r., poz. 595 z późn. zm.). Wniosuję do Rady Naukowej Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej Państwowego Instytutu Badawczego o dopuszczenie Pani mgr inż. Agnieszki Bańkowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

J. Hualke