



dr hab. Anna Roszkowska
Katedra i Zakład Chemii Farmaceutycznej
Wydział Farmaceutyczny
Gdański Uniwersytet Medyczny
Al. Gen. J. Hallera 107, 80-416, Gdańsk
tel.: 58 349 12 36
anna.roszkowska@gumed.edu.pl

Gdańsk, 01.09.2022 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Daniela Woleckiego

pt: „Wykorzystanie upraw hydroponicznych do usuwania farmaceutyków i ftalanów w komunalnych oczyszczalniach ścieków oraz ocena zanieczyszczenia Wisły tymi związkami po awarii oczyszczalni ścieków „Czajka””

wykonanej w Katerze Analizy Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, pod kierunkiem dr hab. Jolanty Kumirskiej, profesor UG

Zanieczyszczenia środowiska spowodowane działalnością człowieka (zanieczyszczenia antropogeniczne) związane są między innymi z nadmierną emisją czynników degradujących środowisko lub są następstwem awarii powodujących przedostawanie się zanieczyszczeń do środowiska naturalnego i stanowią poważne zagrożenie dla ekosystemu. Czynniki takie, jak produkcja leków, kosmetyków i środków czyszczących, a także stosowanie estrów kwasu ftalowego (ftalanów) w przemyśle w bardzo istotny sposób przyczyniają się do wzrostu skażenia wód powierzchniowych, gleb i osadów dennych. Związane jest to między innymi z faktem, iż klasyczne systemy oczyszczania ścieków nie są projektowane z myślą o usuwaniu tego typu substancji chemicznych, a zatem związki takie, jak farmaceutyki i ftalany klasyfikowane są jako źródła wtórnego zanieczyszczenia środowiska. Tematyka poruszana w ramach niniejszej pracy doktorskiej prezentuje wielokierunkowe podejście związane z monitorowaniem stopnia zanieczyszczenia środowiska naturalnego, związanego głównie z działalnością człowieka. Przedstawiona do oceny praca wpisuje się w aktualny nurt badań w zakresie poszukiwania efektywnych i niskobudżetowych metod usuwania farmaceutyków i ftalanów ze ścieków, np. poprzez zastosowanie upraw z wykorzystaniem roślin hydroponicznych. Ponadto w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej dokonano oceny stopnia zanieczyszczenia oraz rozprzestrzenienia farmaceutyków i ftalanów w Wiśle po awaryjnych rzutach ścieków w latach 2019 i 2020 w Oczyszczalni Ścieków „Czajka” w Warszawie. Zakres

rozprawy doktorskiej i opracowana metodyka badawcza mają, obok wartości poznawczej, istotną wartość użytkową, a przedstawione wyniki badań są pierwszymi doniesieniami naukowymi z tego zakresu. Warto również podkreślić, że recenzja pracy powstaje w chwili, gdy doszło do kolejnej katastrofy ekologicznej wód naszego kraju – tym razem drugiej pod względem długości rzek w Polsce - Odry, co jedynie potwierdza słuszność i kierunek badań przedstawiony w niniejszej dysertacji, a także potrzebę prowadzenia tego typu analiz.

Rozprawa doktorska Pana mgr Daniela Woleckiego stanowi opracowanie liczące 167 stron, 21 rycin, 31 tabel oraz 210 pozycji piśmiennictwa. Praca doktorska obejmuje streszczenie w języku polskim, streszczenie w języku angielskim, wykaz skrótów oraz 7 rozdziałów: część teoretyczną, cel pracy, część doświadczalną, wyniki i dyskusję wyników, podsumowanie i wnioski, bibliografię oraz wykaz dorobku naukowego.

W obszernej części teoretycznej Autor szczegółowo przedstawił zagadnienia wprowadzające w tematykę prac nad źródłami zanieczyszczenia środowiska naturalnego, ze szczególnym uwzględnieniem zanieczyszczenia wód powierzchniowych farmaceutykami i ftalanami, a także ich wpływem na organizmy żywe. W tej części pracy doktorskiej Pan mgr Daniel Wolecki porusza również kwestie regulacji prawnych dotyczących obecności ww. związków w środowisku naturalnym oraz funkcje oczyszczalni hydroponicznych w systemie oczyszczania ścieków. Opisane zagadnienia stanowią cenne źródło informacji, prawidłowo udokumentowane aktualnymi danymi z piśmiennictwa. W podrozdziałach 1.3.3.2. oraz 1.3.4.2. „Badania w warunkach rzeczywistych” Autor stwierdza, że w literaturze naukowej wciąż jest bardzo ograniczona liczba badań odnoszących się do wykorzystania układów hydroponicznych w połączeniu z klasycznymi systemami oczyszczania ścieków w rzeczywistych oczyszczalniach ścieków, a większość danych dotyczy analiz prowadzonych w warunkach laboratoryjnych. Warto również podkreślić, że brak jest wytycznych i uregulowań prawnych określających dopuszczalne poziomy farmaceutyków i ftalanów w wodach powierzchniowych.

W rozdziale II „Cel pracy” Doktorant jasno sprecyzował zadania i hipotezy badawcze, które dotyczyły dwóch głównych nurtów badań:

I. Analiza możliwości zastosowania upraw hydroponicznych do usuwania farmaceutyków i ftalanów w komunalnych oczyszczalniach ścieków poprzez:

- opracowanie metodologii analitycznej do oznaczania farmaceutyków i ftalanów w ściekach surowych (nieoczyszczonych) i oczyszczonych (wyływających) oraz w roślinach stosowanych w uprawach hydroponicznych wraz z walidacją opracowanych kompleksowych metodyk analitycznych,

- wykorzystanie opracowanych metod do oznaczenia ww. związków chemicznych w ściekach

surowych i oczyszczonych pobranych z miejskiej oczyszczalni ścieków w Sochaczewie,

- ocenę zdolności roślin hydroponicznych do pobierania wybranych zanieczyszczeń ze strumienia ścieków w pełnowymiarowej komunalnej oczyszczalni ścieków, która wprowadziła układ hydroponiczny do ciągu technologicznego.

II. Ocena stopnia zanieczyszczenia oraz rozprzestrzenienia farmaceutyków (rok 2019) i ftalanów (rok 2020) w rzece Wisła po awarii oczyszczalni ścieków „Czajka” poprzez:

- dostosowanie opracowanych metod analitycznych do analizy osadów dennych pod kątem oznaczania wybranych farmaceutyków i ftalanów wraz z walidacją wybranej metodyki,
- pobranie próbek wód i osadów dennych z rzeki Wisła przed miejscem zrzutu ścieków nieoczyszczonych, w miejscu zrzutu i za tym miejscem, aż do ujścia Wisły
- wykorzystanie opracowanych wcześniej metod oznaczenia wybranych farmaceutyków (rok 2019) i ftalanów (rok 2020) w wodach powierzchniowych pobranych z różnych punktów rzeki.

Biorąc pod uwagę cele, jakie założył sobie Doktorant, należy uznać iż w przedstawionej do oceny rozprawie doktorskiej, zostały one w pełni zrealizowane. Wszystkie zadania zostały właściwie zaplanowane i wykonane, począwszy od przygotowania próbek i przeprowadzenia analiz GC-MS, poprzez walidację metod w oparciu o aktualne wytyczne zawarte w Międzynarodowym Słowniku Metrologicznym, po praktyczne zastosowanie opracowanych metod analitycznych do oznaczania poziomu zanieczyszczenia Wisły farmaceutykami i ftalanami podczas awarii oczyszczalni ścieków „Czajka” w latach 2019 i 2020. Należy podkreślić, iż zaplanowane prace badawcze wymagały opracowania procedur analitycznych uwzględniających specyficzność wobec badanych analitów (15 farmaceutyków i 6 ftalanów) oraz ich niską granicę oznaczalności, a także zróżnicowany materiał badawczy (ścieki nieoczyszczone i oczyszczone, rośliny hydroponiczne, osady denne).

W pierwszym etapie badań Doktorant przeprowadził analizę możliwości wykorzystania upraw hydroponicznych do usuwania 15 farmaceutyków w komunalnych oczyszczalniach ścieków. Opracowano metodę analityczną opartą o ASE-SPE-GC-MS do oceny poziomu farmaceutyków w materiale roślinnym oraz zastosowano metodę SPE-GC-MS do analizy farmaceutyków w ściekach nieoczyszczonych i oczyszczonych. Ponadto dokonano oceny uzyskanych wyników pod kątem efektywności eliminacji badanych analitów ze ścieków przez trzy gatunki roślin stosowane w hydroponicznej oczyszczalni ścieków w Sochaczewie, a także oceniono użyteczność tego typu nowoczesnych rozwiązań do usuwania farmaceutyków ze strumienia ścieków. W kolejnym etapie badań Doktorant opracował metody izolacji i analizy 6 ftalanów w ściekach (metoda SPE-LC-MS) oraz w materiale roślinnym (metoda UAE-SPE-GC-MS) oraz wyznaczył parametry walidacyjne dla opracowanych metod. Następnie metody te

zostały zastosowane do oznaczenia poziomu badanych związków w ściekach pobranych z miejskiej oczyszczalni ścieków w Sochaczewie oraz do oceny zdolności pobierania ftalanów przez rośliny hydroponiczne używane w tejże oczyszczalni. Dysponując opracowanymi metodami analitycznymi możliwe było zrealizowane kolejnego etapu badań, czyli określenie wpływu niekontrolowanego zrzutu nieczystości do wód Wisły na stopień rozprzestrzeniania się farmaceutyków i ftalanów w wodach oraz osadach dennych, a także oszacowanie potencjalnych skutków ekotoksykologicznych. Podczas awarii oczyszczalni ścieków „Czajka” w 2019 r. oznaczono poziomy 4 niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLPZ) w wodzie i w osadach dennych. Próbkę wody pobrane były w 7 punktach (1 punkt przed oczyszczalnią oraz 5 punktów za oczyszczalnią ścieków) w trzech osobnych dniach (6, 16 i 48 dni po awarii), a także jednorazowo pobierano próbki wody w miejscu ujścia Wisły do Morza Bałtyckiego, natomiast osady denne pobrano w dwóch punktach (przed i za oczyszczalnią ścieków). Warto wspomnieć, że wyniki tych pionierskich badań zostały opublikowane w 2020 r. w prestiżowym czasopiśmie naukowym *Science of the Total Environment* (IF = 7,963). Podczas awarii oczyszczalni ścieków „Czajka” w 2020 r. oznaczono stężenia sześciu ftalanów w 6 punktach Wisły (1 punkt przed oczyszczalnią oraz 5 punktów za oczyszczalnią ścieków) w trzech osobnych dniach (22, 29 i 36 dni po awarii) oraz w osadach dennych w dwóch punktach poboru (przed i za oczyszczalnią ścieków). Na zakończenie tej części pracy Doktorant porównał uzyskane wyniki badań poziomu zanieczyszczenia wody rzecznej farmaceutykami i ftalanami do innych dostępnych w literaturze danych dotyczących poziomu tych związków chemicznych w wodach powierzchniowych.

W odniesieniu do zaprezentowanych wyników badań nasuwają się następujące pytania:

1. Dlaczego analizy wód powierzchniowych i osadów dennych podczas awarii oczyszczalni ścieków „Czajka” w 2020 r. dotyczyły jedynie oznaczania poziomu ftalanów, a nie zostały poszerzone o grupę farmaceutyków?
2. Czy w trakcie prowadzonych analiz oceniono, jak długo rośliny akumulują farmaceutyki/ftalany i czy istnieje ryzyko, że z czasem związki te zostaną ‘wyplukane’ z roślin i przedostaną się do wody?
3. Czy w przyszłości planowane jest ujednoczenie etapu przygotowania próbki do analizy farmaceutyków i ftalanów tak, aby możliwa było jednoczesna analiza wszystkich związków w badanym materiale, zarówno w wodzie, jak i w roślinach?

Przedstawione na zakończenie dysertacji podsumowanie, w sposób przejrzysty uzasadnia zaprojektowany schemat badań i dobór metod analitycznych w ocenie zdolności i skuteczności usuwania farmaceutyków i ftalanów ze ścieków bazując na układach

rzeczywistych. W tej części pracy Doktorant przedstawił 6 wniosków końcowych, które wyczerpują wskazane cele i założenia rozprawy. O dojrzałości naukowej Doktoranta świadczy zamieszczenie w tej części odpowiedzi na sformułowane hipotezy badawcze oraz podkreślenie praktycznego wymiaru prowadzonych badań. Uzyskane przez Doktoranta wyniki badań zostały przedstawione w formie trzech oryginalnych publikacji o sumarycznym współczynniku wpływu *Impact factor* równym 16,787 (MNiSW = 480). W dwóch przedstawionych do cyklu pracach oryginalnych, mgr Daniel Wolecki jest pierwszym autorem, a kolejnej pracy jest drugim autorem, co świadczy o znaczącym udziale Doktoranta w powstanie powyższych publikacji.

Do najważniejszych walorów recenzowanej pracy zaliczam:

- 1) Opracowanie metody ASE-SPE-GC-MS do oznaczania 15 farmaceutyków w materiale roślinnym i w osadach dennych, a także opracowanie metody SPE-GC-MS oraz UAE-SPE-GC-MS do oznaczania 6 ftalanów odpowiednio w matrycy wodnej oraz w materiale roślinnym i w osadach dennych.
- 2) Wykorzystanie powyższych metod do analizy obecności farmaceutyków i ftalanów w ściekach oraz w roślinach pochodzących z miejskiej oczyszczalni ścieków w Sochaczewie wspomaganej uprawą hydroponiczną oraz wykazanie, że połączenie układu hydroponicznego z klasycznym systemem oczyszczania ścieków zwiększa efektywność usuwania farmaceutyków i ftalanów ze strumienia wody.
- 3) Przeprowadzenie pionierskich na skalę światową badań dotyczących analizy stopnia zanieczyszczenia wód Wisły farmaceutykami i ftalanami po niekontrolowanych zrzutach ścieków nieoczyszczonych przez oczyszczalnię ścieków „Czajka” w Warszawie w latach 2019 i 2020 r. wraz z oceną dystrybucji i pomiarem stężenia tych związków w wodach i osadach dennych rzeki Wisła.

Na zakończenie chciałabym podkreślić, że zaprezentowany w dysertacji problem naukowy, bogaty warsztat badawczy oraz analiza wyników stanowią o wysokiej wartości poznawczej oraz mają bardzo duży aspekt praktyczny. Drobne niedoskonałości (np. niezgodność opisu wyników badań z wynikami zawartymi w cytowanej pracy [103], str. 53), czy nieliczne błędy stylistyczne i literowe oraz przedstawione w recenzji pytania nie wpływają na moją pozytywną ocenę rozprawy doktorskiej Pana mgr Daniela Woleckiego.

Chciałabym również zwrócić uwagę na całkowity dorobek naukowy mgr Daniela Woleckiego obejmujący łącznie 6 publikacji z listy JCR o łącznym współczynniku IF = 34,501 (MNiSW = 934) oraz 7 publikacji spoza listy JCR, 4 referaty wygłoszone na konferencjach krajowych i międzynarodowych (w tym dwa w języku angielskim), 21 prezentacji posterowych

na konferencjach krajowych. Doktorant był kierownikiem 3 projektów Badań Młodych Naukowców (BMN) finansowanych przez Uniwersytet Gdański. Ponadto Pan mgr Daniel Wolecki odbył dwa kilkutygodniowe staże zagraniczne (Japonia – 2015 r., Niemcy – 2016 r.), a także otrzymał liczne nagrody i wyróżnienia za prowadzone prace badawcze oraz za bardzo dobre wyniki w nauce.

Podsumowując, po zapoznaniu się z całością pracy, z przekonaniem stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca Pana mgr Daniela Woleckiego odpowiada ustawowo określonym warunkom stawianym rozprawom doktorskim. W związku z powyższym wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie mgr Daniela Woleckiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Adiunkt
Katedra i Zakład Chemii Farmaceutycznej
Anna Roszkowska
dr hab. Anna Roszkowska