



UNIwersytet w Białymstoku

Wydział Chemii



15-245 Białystok, ul. Ciołkowskiego 1K, ☎ (+48-85) 738-8050; e-mail: chemia@uwb.edu.pl

Białystok, 1.09. 2022

Prof. dr hab. Joanna Karpińska
Wydział Chemii
Uniwersytet w Białymstoku

Recenzja pracy doktorskiej mgr Daniela Łukasza 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”

Wstęp

Przedstawiona do recenzji praca została wykonana w Katerze Analizy Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego pod kierunkiem dr hab. Jolanty Kumirskiej, prof. UG. Wyniki uzyskane w trakcie realizacji założeń rozprawy zostały przedstawione w formie klasycznej monografii. Praca składa się z siedmiu rozdziałów: części teoretycznej poprzedzonej wykazem stosowanych w pracy skrótów i wstępem, części eksperymentalnej zawierającej spis odczynników i stosowanej aparatury oraz opis procedur wykorzystywanych do realizacji podjętych badań. Kolejny rozdział zawiera omówienie i dyskusję uzyskanych wyników. Rozdział piąty jest podsumowaniem przeprowadzonych działań. Część teoretyczną przygotowano na podstawie przeglądu 210 pozycji literaturowych. Do pracy dołączony został również wykaz dorobku naukowego Doktoranta.

Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Tematyka rozprawy doktorskiej mgr Daniela Woleckiego skupia się wokół dwóch zagadnień: pierwsze z nich dotyczy oceny efektywności wykorzystania procesów fitoremediacji do usuwania pozostałości antropogennych związków organicznych. Spośród różnorodnych związków tworzących tę grupę zanieczyszczeń zostało wybranych do badań 15 farmaceutyków o różnym charakterze chemicznym (związki kwasowe, zasadowe, obojętne) i właściwościach fizycznych (polarność, rozpuszczalność w wodzie, lotność) oraz sześć estrów kwasu ftalowego. Wybór ten nie jest przypadkowy i wpisuje się w zakres tematyki realizowanej w Katedrze Analizy Środowiska Wydziału Chemii UG. Związki te były oznaczane w ściekach przed etapem fitoremediacji, po tym etapie oraz w materiale roślinnym. Drugi poruszony w pracy problem to ocena wpływu awarii oczyszczalni ścieków komunalnych Czajka



UNIWERSYTET W BIAŁYMSTOKU

Wydział Chemii



15-245 Białystok, ul. Ciołkowskiego 1K, ☎ (+48-85) 738-8050; e-mail: chemia@uwb.edu.pl

w Warszawie na zmianę profilu stężeń wybranych analitów (trzech leków z grupy NPLZ i paracetamolu oraz ftalanów) w próbkach wód i osadów dennych z rzeki Wisła.

Oznaczanie mikrozanieczyszczeń organicznych w próbkach środowiskowych jest trudnym zadaniem analitycznym, gdyż związki te występują w środowisku wodnym w szerokim zakresie stężeń od kilkuset $\mu\text{g L}^{-1}$ w ściekach komunalnych i w odciekach ze składowisk odpadów komunalnych po kilkadziesiąt ng L^{-1} w wodach powierzchniowych. Wymaga to stosowania czułych technik detekcji, wieloetapowego procesu przygotowania próbek obejmującego ekstrakcję, oczyszczanie i zateżanie ekstraktów. Stosowane procedury powinny być w pełni zwalidowane. W pierwszym etapie realizacji założeń rozprawy doktorskiej, mgr Wolecki przygotował odpowiednie narzędzia analityczne. Do wydzielenia badanych farmaceutyków z próbek wód wykorzystał opracowaną w Katedrze Analizy Środowiska procedurę badawczą wykorzystującą technikę ekstrakcji do fazy stałej (SPE). Uzyskane ekstrakty były odparowywane do sucha i następnie poddawane derywatywacji. Tak przygotowane próbki analizował za pomocą układu GC-MS pracującego w trybie monitorowania wybranych jonów fragmentacyjnych (SIM). W przypadku próbek materiału roślinnego lub osadów dennych farmaceutyki ekstrahował wykorzystując technikę przyspieszonej ekstrakcji rozpuszczalnikiem stosując dwie wartości temperatur: 50 i 80° C. Do oznaczania ftalanów zarówno w próbkach wód powierzchniowych i ścieków, jak też w materiale roślinnym oraz w próbkach osadów dennych Doktorant wykorzystał własne opracowane procedury. W przypadku próbek stałych, izolację analitów prowadził z wykorzystaniem techniki ekstrakcji rozpuszczalnikiem wspomaganą ultradźwiękami (ang. *ultrasound-assisted extraction*, UAE) w połączeniu z doczyszczaniem uzyskanego ekstraktu przy użyciu SPE. Wszystkie stosowane procedury zostały zwalidowane. Zostały wyznaczone podstawowe parametry analityczne takie jak zakres liniowości metody, współczynnik dopasowania krzywej kalibracyjnej (R^2), średnia precyzja pomiaru (wyrażana za pomocą względnego odchylenia standardowego, RSD), odzysk średni (ang. *mean recovery*, MR), odzysk bezwzględny (AR), granica oznaczalności (MQL) oraz wykrywalności (MDL) metody oraz wyznaczono efekty matrycowe (ME). Zwalidowane procedury zostały wykorzystane do oznaczeń zawartości badanych związków w próbkach wód powierzchniowych, ściekach surowych oraz poddanych procesowi fitoremediacji, w biomase roślinnej pobranej z modułu hydroponicznego oczyszczalni oraz w próbkach wód z rzeki Wisła i osadach dennych z tej rzeki. W trakcie realizacji pracy doktorskiej miały miejsce dwie awarie (rok 2019 i 2020) oczyszczalni ścieków komunalnych Czajka w Warszawie. Ten fakt skłonił Doktoranta do podjęcia dodatkowych zadań badawczych: oceny stopnia rozprzestrzenienia zanieczyszczenia rzeki Wisły farmaceutkami po awarii oczyszczalni w roku 2019 i ftalanami po awarii



UNIWERSYTET W BIAŁYMSTOKU

Wydział Chemii



15-245 Białystok, ul. Ciołkowskiego 1K, ☎ (+48-85) 738-8050; e-mail: chemia@uwb.edu.pl

w roku 2020 oraz ich trwałości w środowisku wodnym. W przypadku pierwszej awarii skupił się na oznaczaniu czterech najczęściej znajdowanych w środowisku naturalnym leków: ibuprofenu, paracetamolu, naproksenu i diklofenaku. Zarówno w przypadku pierwszej, jak też drugiej awarii próbki wód i osadów były pobierane z 10 lokalizacji, począwszy od punktu w dole Wisły, 300 m przed zrzutem ścieków a skończywszy na wodzie morskiej z ujścia Wisły do Morza Bałtyckiego. W celu oszacowania potencjału naturalnych procesów samooczyszczania oraz środowiskowych losów zanieczyszczeń, w obu przypadkach próbkowanie było powtórzone w odpowiednich odstępach czasu.

Realizując pierwsze zadanie badawcze jaki była ocena efektywności usuwania farmaceutyków ze ścieków w oczyszczalni komunalnej w Sochaczewie stosującej modul hydroponiczny, potwierdził obecność w ściekach nieoczyszczonych dwunastu z piętnastu badanych związków. Imipramina, diklofenak i nadolol występowały w stężeniach poniżej granicy oznaczalności metody. Pozostałe związki występowały w zakresie stężeń od 51 (flurbiprofen) do prawie 3500 ng/L (naproksen). Po procesie fitoremediacji wykorzystującym trzy gatunki (ciborę zmienną, tojeść gajową i trzmielinę zwyczajną) ilość wykrytych związków zmniejszyła się prawie o połowę, a ich stężenie uległo znaczącej redukcji co świadczy o wysokiej efektywności tego procesu. Wyznaczona efektywność eliminacji wynosiła od 99% dla większości związków do 35% w przypadku difunisalu. Oznaczono również ilość farmaceutyków zawartych w częściach naziemnych roślin. Obecność farmaceutyków w suszu części zielonych może wskazywać na procesy fitoakumulacji.

W tej części zabrakło mi głębszej dyskusji dotyczącej roli roślin w procesie usuwania związków organicznych. Fakt, że nie wykryto danego związku w tkankach roślin nie oznacza braku pobierania go przez roślinę. Pobrane związki mogły zostać wykorzystane jako źródło węgla w procesach metabolicznych, ulec fitostabilizacji w ryzosferze lub być usunięte z rośliny poprzez procesy transpiracji bądź ulec degradacji pod wpływem substancji wydzielanych przez system korzeniowy. Zabrakło tutaj również informacji co przedsiębiorstwo komunalne robi z wyprodukowaną biomasą. Skoro część zanieczyszczeń organicznych kumuluje się w organizmach roślinnych, to nie może być ona wykorzystana jako pasza dla zwierząt. Czy modul hydroponiczny w oczyszczalni ścieków komunalnych w Sochaczewie działa przez cały rok, czy tylko w sezonie wegetacyjnym? Ciekawi mnie również, czy w module hydroponicznym uprawiane są tylko te trzy gatunki, czy też są inne rośliny.

Drużga część podjętych badań dotyczyła oceny efektywności roślin w usuwania ftalanów. Spośród wybranych do badań sześciu związków nie wykryto zarówno w ściekach surowych jaki i oczyszczonych jedynie ftalanu dimetylu (DMP). Pozostałe ftalany występowały w ściekach nieoczyszczonych w zakresie



UNIWERSYTET W BIAŁYMSTOKU

Wydział Chemii



15-245 Białystok, ul. Ciołkowskiego 1K, ☎ (+48-85) 738-8050; e-mail: chemia@uwb.edu.pl

od 136 ng/L dla ftalanu bis(2-etyloheksylu) DEHP do ponad 10000 ng/L w przypadku ftalanu dietylu (DEP). W ściekach oczyszczonych te stężenia były o wiele niższe: 41 ng/L dla DEHP do 397 dla ftalanu dibutyłu (DBP). Również w tym przypadku efektywność eliminacji była bardzo wysoka dla badanych związków za wyjątkiem ftalanu di-n-oktylu (DOP), którego stężenie było wyższe w ściekach oczyszczonych co może świadczyć o jakimś dodatkowym źródle tego związku w trakcie obróbki ścieków po etapie hydroponicznym. Została zbadana zawartość ftalanów w suszu części zielonych. Wyniki również wskazują na wysoki stopień akumulacji przez rośliny.

Tutaj również mam te same uwagi jak w przypadku badania efektywności usuwania przez rośliny farmaceutyków. Dodatkowo chciałabym zapytać o poziom sygnału ślepej próby. Ftalany są wszechobecne, tak więc wysokie wartości odzysków mogły być spowodowane zanieczyszczeniem związanym ze stosowaniem np. kolumnenek ekstrakcyjnych z tworzywa sztucznego. Czy za każdym razem była przygotowywana ślepa próba? Czy wyniki oznaczeń ftalanów korygowano o wartość ślepej próby? O tym nie ma wzmianki w pracy. Zabrakło informacji dotyczących sposobu pakowania materiału roślinnego i sposobu przechowywania. Czy materiał do badań (susze i liofilizaty osadów dennych) były chronione przed kontaminacją ftalanami i w jaki sposób? Czy w całym procesie analitycznym unikano stosowania naczyń i drobnego sprzętu laboratoryjnego wykonanego z tworzyw sztucznych?

Realizacji kolejnego zadania badawczego jakim była ocena stopnia rozprzestrzenienia zanieczyszczenia rzeki Wisły farmaceutykami oraz ftalanami Doktorant podjął się bezpośrednio po awariach oczyszczalni Czajka w Warszawie w roku 2019 i 2020. Przeprowadzone przez Niego oznaczenia pozwoliły na oszacowanie ładunku farmaceutyków i ftalanów jakie zostały zrzucone do rzeki wraz z nieczystościami. Jednocześnie pozwoliły na obserwację zmian ich stężeń wzdłuż biegu rzeki oraz w czasie. Doktorant wykazał, że osad denny jest miejscem depozycji większości badanych zanieczyszczeń organicznych. Zaobserwował silną korelację pomiędzy stężeniem ftalanów w fazie wodnej i w osadach dennych. Zrealizowane przez Doktoranta badania mogą stać się przyczynkiem do podjęcia systematycznych badań stanu zanieczyszczenia związkami organicznymi pochodzenia antropogenne rzeki Wisła.

Do tej części badań w zasadzie nie mam uwag krytycznych. Uważam, że ich podjęcie świadczy o wrażliwości Doktoranta na bieżące wydarzenia oraz Jego praktycznym spojrzeniu na możliwość wykorzystania posiadanych narzędzi analitycznych do oceny nagłej sytuacji wywołanej nieoczekiwanymi zdarzeniami. Zabrakło mi jedynie informacji technicznych dotyczących poboru próbek osadów dennych. W jakiej odległości od brzegu/nurtu głównego były pobierane, z jakiej głębokości.



UNIwersytet w Białymstoku

Wydział Chemii



15-245 Białystok, ul. Ciołkowskiego 1K, ☎ (+48-85) 738-8050; e-mail: chemia@uwb.edu.pl

Ocena formalna pracy

Praca napisana jest w sposób zwięzły i klarowny. Została przygotowana bardzo starannie. Potknięcia językowe i literówki w przedstawionej rozprawie są sporadyczne i nieistotne. Wyniki uzyskiwane w kolejnych etapach realizacji rozprawy zostały przedstawione w formie tabelarycznej, co ułatwia czytelnikowi ich analizę. Bardzo przydatne do zrozumienia struktury pracy są diagramy (str.74-77) pokazujące poszczególne etapy jej realizacji. Po każdym zrealizowanym etapie zamieszczona została dyskusja wyników w odniesieniu do osiągnięć innych ośrodków badawczych zajmujących się podobną tematyką. Świadczy to o dobrym rozeznaniu literaturowym Doktoranta oraz jego umiejętności krytycznej analizy uzyskanych wyników.

Podsumowując analizę rozprawy doktorskiej mgr Woleckiego, stwierdzam że założone we wstępie cele badawcze zostały zrealizowane. Do najważniejszych osiągnięć Doktoranta zaliczam:

- opracowanie i zwalidowanie procedur badawczych ASE-SPE-GC-MS(SIM) oznaczania 15 farmaceutyków w materiale roślinnym oraz w próbkach osadów dennych;
- opracowanie i zwalidowanie procedury badawczej UAE-SPE-GC-MS(SIM) oznaczania sześciu ftalanów w materiale roślinnym i osadach dennych;
- wykorzystanie opracowanych procedur analitycznych do oceny efektywności modułu hydroponicznego do usuwania badanych analitów ze ścieków komunalnych;
- wykorzystanie opracowanych procedur do oceny ładunku wybranych farmaceutyków i ftalanów wprowadzonych do rzeki Wisła w wyniku awarii oczyszczalni Czajka w Warszawie.

Wniosek końcowy

Na podstawie lektury rozprawy doktorskiej mgr Daniela Łukasz Woleckiego mogę stwierdzić, że Doktorant wykazała się szeroką wiedzą na temat problemów związanych z obecnością mikrozanieczyszczeń organicznych w środowisku. Jego rozprawa spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim (art. 13 ust. z dnia 14 marca 2003 Dz. Ustaw nr 65, poz. 595) i wnoszę o dopuszczenie mgr Daniela Łukasz Woleckiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Dodatkowo, biorąc pod uwagę wysoki poziom zrealizowanych badań udokumentowany publikacjami w czasopiśmie o wysokim współczynniku oddziaływania, wnoszę o wyróżnienie przedstawionej mi do oceny pracy.

Joanna Kozłowska