

Gdańsk, dnia 3 stycznia 2019 roku

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Justyny Kapelewskiej pod tytułem „Odcieki ze składowisk odpadów komunalnych jako potencjalne źródło zanieczyszczenia środowiska wodnego”

Nowopojawiające się zanieczyszczenia środowiska (ang. *Emerging Environmental Pollutants*) to relatywnie nowy termin w literaturze naukowej, określający szeroką grupę związków chemicznych o udowodnionej obecności w środowisku naturalnym choć nieobjętej regularnym monitoringiem. W grupie tej przeważają substancje syntetyczne takie jak plastyfikatory, środki higieny osobistej, pozostałości farmaceutyków i ich metabolity, nanocząstki metali, nanostruktury węgla, mikroplastiki i wiele innych substancji o udowodnionym, negatywnym wpływie na środowisko. Istotną cechą wielu z tych związków chemicznych jest ich immanentna, natywna aktywność biologiczna taka jak bakteriobójczość w przypadku antybiotyków, konserwantów lub nanocząstek, czynność endokrynną w przypadku steroidów, hormonów lub ftalanów czy permeacja biomembranowa w przypadku środków powierzchniowo czynnych. Cechy te nabierają zupełnie nowego znaczenia w momencie przedostania się owych nietypowych zanieczyszczeń do środowiska, gdzie mogą one oddziaływać na organizmy żywe w sposób celowy (np. etynyloetradiol powodujący feminizację ryb) jak i niecelowy (np. diklofenak skutkujący uszkodzeniem nerek u ptaków).

Dodatkowo, istnieje wiele doniesień publikacyjnych dowodzących niskiej efektywności usuwania przynajmniej części z tej grupy związków w konwencjonalnych systemach biologicznego oczyszczania ścieków. Powoduje to ich skuteczne przedostawanie się do zbiorników wód naturalnych, gdzie stanowią chroniczne narażenie dla zamieszkujących tam organizmów żywych. Mało poznana jest także skuteczność zatrzymywania tych substancji w miejscach składowania odpadów, skąd także potencjalnie mogą one migrować do wód gruntowych. Badanie skuteczności eliminacji tych zanieczyszczeń w powyższych instalacjach, a także stopnia ich rozprzestrzeniania się w środowisku wymaga z kolei stosowania wysoce czułych i selektywnych metod analitycznych, umożliwiających ich oznaczanie na śladowych poziomach stężeń. To wszystko powoduje, iż określenie ich źródeł, dróg przenikania, poziomów emisji oraz końcowych efektów środowiskowych stają się dziś jednymi z najpoważniejszych wyzwań chemii i analityki środowiska.

Tematyka rozprawy doktorskiej mgr Justyny Kapelewskiej wpisuje się znakomicie w wyżej wymienione wyzwania. Dotyczy ona oceny oddziaływania wybranych składowisk odpadów komunalnych na jakość znajdujących się na ich terenie wód gruntowych, ze szczególnym uwzględnieniem wybranych nowopojawiających się zanieczyszczeń środowiska, w tym środków higieny osobistej, związków powierzchniowo czynnych, farmaceutyków i hormonów oraz plastyfikatorów. Jednak celem pracy była nie tylko sama ocena obecności tych substancji w odciekach i wodach gruntowych, ale także wyznaczenie związanego z nią ryzyka środowiskowego dla trzech różnych poziomów troficznych reprezentujących biocenozę wodną. W pracy przeprowadzono także

kompleksową analizę typowych wskaźników jakości wód zarówno w odciekach, jak i w wodach gruntowych, wyznaczając wzajemne korelacje pomiędzy grupami tych danych oraz oszacowując indeksy sumaryczne. Badania analityczne prowadzono z wykorzystaniem technik chromatografii gazowej sprzęgniętej ze spektrometrią mas, mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej z analizą fazy nadpowierzchniowej oraz mikroekstrakcji poprzez emulgację wspomaganą ultradźwiękami. Praca została wykonana pod kierunkiem Pani Prof. dr hab. Joanny Karpińskiej (promotora) oraz dr Urszuli Kotowskiej (promotora pomocniczego) z Zakładu Chemii Środowiska Wydziału Biologiczno-Chemicznego Uniwersytetu w Białymstoku - zespołu naukowego, który od wielu lat podejmuje szeroko zakrojone badania nad analityką i obecnością środowiskową, a także kinetyką degradacji i fotodegradacji wybranych farmaceutyków.

Praca ma układ typowy. Całość rozprawy obejmuje 205 stron maszynopisu. Rozprawa podzielona jest na część literaturową, cel pracy, część eksperymentalną, podsumowanie, streszczenia, bibliografię, spisy tabel (37) i rysunków (42) oraz aneks z liczbowym zestawieniem wyników pomiarowych. Spis piśmiennictwa obejmuje 236 adekwatnych i aktualnych pozycji.

Część literaturowa dysertacji dotyczy dwóch zasadniczych obszarów: konstrukcji, funkcjonowania i chemizmu składowisk odpadów oraz charakterystyki, właściwości i aspektów środowiskowych nowopojawiających się zanieczyszczeń. Pierwszy z nich opisany jest bardzo dobrze, w wielu punktach wyczerpująco i dogłębnie, nie pozostawiając recenzentowi zbyt szerokiego pola do krytyki. Może szukając „dziury w całym” skoncentrowałbym się nieco więcej na chemicznych i fizykochemicznych aspektach pokonywania barier naturalnych i sztucznych składowisk, zarówno przez zanieczyszczenia organiczne jak i nieorganiczne. Natomiast drugi obszar części literaturowej, opisany równie dobrze i ciekawie, ma dwa istotne braki. Po pierwsze niezwykle lakonicznie potraktowano tam zagadnienie aktywności biologicznej, toksykologicznej, trwałości biodegradacyjnej oraz ekotoksykologii związków natywnych i ich metabolitów z tej grupy zanieczyszczeń. Informacje te ułatwiłyby interpretację obliczonych przez kandydatkę wielkości wskaźników ryzyka środowiskowego zaprezentowanych w części wynikowej. Drugim niedostatkim jest zbyt ogólne potraktowanie zagadnień analitycznych, będących bądź co bądź przedmiotem bezpośredniego zainteresowania kandydatki w ramach badań doktorskich. Wymienienie zagadnień problematycznych oraz ogólne wyniki oznaczeń, które można odnaleźć w literaturze nie dają pełnego obrazu wyzwań aparaturowych, pomiarowych, technologicznych ale i interpretacyjnych, jakie stoją dziś przed oznaczaniem tej bardzo złożonej grupy analitów. Po takim uzupełnieniu jednak, część ta mogłaby zostać opublikowana jako ciekawy artykuł popularno-naukowy, podobnie zresztą jak to miało miejsce z częścią dotyczącą składowisk odpadów (Kapelewska i in. 2017 *Analityka* 3).

Z kolei cel pracy podzielono na sześć odrębnych zagadnień, poczynając od opracowania i walidacji selektywnych metod analitycznych oznaczania nowopojawiających się zanieczyszczeń środowiska, poprzez analizę stężeń tych związków w próbkach rzeczywistych odcieków i wód gruntowych oraz wynikającą z nich ocenę ryzyka środowiskowego, po oznaczenia, porównania i indeksowanie konwencjonalnych wskaźników jakości analizowanych wód. Do badań mikrozanieczyszczeń organicznych wybrano reprezentatywną grupę następujących substancji: metyloparaben, etyloparaben, propyloparaben, butyloparaben, benzofenon, benzofenon-2, benzofenon-3, kamforę 4-metylobenzylidenowej, triklosan, N,N-dietylo-m-toluamid, 4-t-oktylofenol, 4-n-nonylofenol, diklofenak, klotrimazol, estron, β -estradiol, dietylostilbestrol, bisfenol A, ftalan dimetylu, ftalan dietylu, ftalan di-n-propyłu, ftalan diizobutyłu, ftalan di-n-butyłu i ftalan bis-2-etyloheksyłu. Z kolei wśród wskaźników jakości oznaczano: pH, przewodnictwo, zawartość zawiesiny ogólnej, chemiczne zapotrzebowanie na tlen, biochemiczne zapotrzebowania na tlen, zawartość ogólnego i rozpuszczonego węgla organicznego, azot ogólny i rozpuszczony, fosfor ogólny i ortofosforany.

Większość z uzyskanych przez doktorantkę wyników oceniam bardzo wysoko. Za najważniejsze osiągnięcia kandydatki uważam:

- Opracowanie i optymalizację nowatorskiej procedury analitycznej z użyciem techniki mikroekstrakcji poprzez emulgację wspomaganą ultradźwiękami oraz chromatografii gazowej sprzęgniętej ze spektrometrią mas do wydzielania i oznaczania badanych związków w próbkach odcieków składowiskowych i wód gruntowych.
- Przeprowadzenie procesu walidacji dowodzącej przydatności obu stosowanych procedur analitycznych (USAEME/GC-MS oraz SPME/GC-MS) charakteryzujących się bardzo wysoką czułością oznaczeń badanych związków.
- Oznaczenie badanych mikrozanieczyszczeń organicznych w rzeczywistych odciekach składowiskowych i wodach gruntowych pochodzących z podlaskich składowisk odpadów komunalnych, różniących się czasem eksploatacji i wielkością oraz rodzajem zastosowanej izolacji, co umożliwiło przedstawienie profilu i częstotliwości występowania tych związków, zakresu stężeń oraz różnic w zależności od źródła.
- Oszacowanie na podstawie powyższych wyników współczynników ryzyka środowiskowego dla ryb, bezkręgowców oraz glonów, wykazując, że te ostatnie są najbardziej wrażliwe na toksyczne działanie badanych związków.
- Dowiedzenie procesu „wzbogacania” wód gruntowych w badane zanieczyszczenia po przejściu przez składowiska.
- Wykonanie kompleksowych oznaczeń wybranych wskaźników charakteryzujących zanieczyszczenie wód w badanych próbkach środowiskowych dowodząc ich ilościowych zależności wraz z wiekiem składowiska, typem warstwy izolacyjnej, sposobem rekultywacji, w końcu samą lokalizacją piezometrów.

Z kolei poniżej wymieniam zagadnienia budzące moje wątpliwości oraz pytania jakie pojawiły się w trakcie lektury dysertacji:

- Opracowana metoda analityczna charakteryzuje się bardzo dobrymi parametrami walidacyjnymi. Z pracy nie wynika jednak czy wyznaczano dla niej tzw. efekty matrycowe [%], pozwalające na jednoznaczną, ilościową interpretację wyników. W przypadku tak złożonych próbek jakim jest materiał odciekowy takie oszacowanie wydaje się niezbędne.
- Na podstawie przedstawionych chromatogramów (np. Rys. 28) można zaobserwować, iż niektóre z rejestrowanych sygnałów interferują z sąsiednimi pikami, bądź ich podstawa zajęta jest tłem pomiarowym. Czy w takim przypadku stosowano jakieś szczególne metody estymacji ilościowej powierzchni pod sygnałem?
- Obie zastosowane metody analityczne umożliwiają oznaczanie całej puli wybranych do badań analitów. Rozwiązaniem dogodniejszym dla prowadzonych badań byłoby opracowanie jednej metody (np. w oparciu o USAEME/GC-MS) umożliwiającej równoczesne oznaczanie także ftalanów. Czy podejmowano takie ujednociające próby, czy jednak obawa przed tłem laboratoryjnym powodowała zastosowanie odrębnej metody dla ftalanów?
- Za bardzo cenne w recenzowanej pracy uważam wykonanie zarówno analizy mikrozanieczyszczeń organicznych, jak i wskaźników jakościowych. To czego ewidentnie zabrakło w dyskusji wyników to próba powiązania obu grup danych w poszukiwaniu istotnych zależności pomiędzy nimi. Dyskusja obejmująca zmienność występowania związku o danym pK_a w zależności od pH, czy też trwałości biodegradacyjnej w zależności od stosunku BZT₅/ChZT byłaby niezwykle cennym uzupełnieniem dysertacji.
- W pracy także nieco brakuje prób wyjaśnienia obserwowanych zmienności poziomów stężeń w zależności od struktury badanych związków i wynikającej z niej lipofilowości. Np. analizując częstotliwość wykrywania analitów w próbkach wód gruntowych, z nielicznymi odstępstwami widać, iż te najczęściej wykrywane (>60%) charakteryzują się niższymi wartościami współczynnika podziału od tych wykrywanych rzadziej. Można by zatem domniemać, iż zjawisko sorpcji na drodze migracji do wód gruntowych jest ważnym czynnikiem ograniczającym ich

skazanie. Podejrzewam, że takich konkluzji można by na podstawie uzyskanych wyników wysnuć znacznie więcej.

Przytoczone wątpliwości nie mają jednak istotnego charakteru i nie podważają w żadnej mierze wartości dysertacji i mojej niezwykle pozytywnej jej oceny. To świetnie i dojrzałe napisana rozprawa, z minimalną liczbą uchybień merytorycznych, językowych czy edytorskich. Reasumując, uważam, że cel pracy został zrealizowany, a postawione przez autorkę tezy znalazły potwierdzenie. Rozprawa mgr Justyny Kapelewskiej zawiera nowatorski, bardzo wartościowy i niezwykle solidny materiał badawczy, a Kandydatka wykazała się ponadto biegłą znajomością technik laboratoryjnych w zakresie analityki chromatograficznej, ekstrakcyjnej i derywatywizacyjnej oraz analizy statystycznej.

Biorąc pod uwagę powyższe fakty z pełnym przekonaniem stwierdzam, że przedłożona do oceny rozprawa spełnia ustawowe i zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę do Rady Wydziału Biologiczno-Chemicznego Uniwersytetu w Białymstoku o dopuszczenie mgr Justyny Kapelewskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, mając na względzie zakres wykonanych prac oraz dotychczasową bogatą aktywność naukową doktorantki zwracam się także do Wysokiej Rady z wnioskiem o wyróżnienie tej rozprawy.

Robert Stefanowski