

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Kingi ŚLÓSARCZYK pt. „Występowanie farmaceutyków i środków higieny osobistej w środowisku wodnym w wybranych obszarach południowej Polski”

1. Przedmiot recenzji

Recenzja została wykonana na zlecenie Dziekana Wydziału Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska pod tytułem „Występowanie farmaceutyków i środków higieny osobistej w środowisku wodnym w wybranych obszarach południowej Polski”. Autorką pracy jest mgr Kinga Ślósarczyk. Promotorami pracy są Pan prof. dr hab. Andrzej Witkowski oraz Pani dr Sabina Jakóbczyk-Karpierz z Wydziału Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Śląskiego.

Recenzowana praca została opracowana w formie tekstowej z 53 rysunkami i 49 tabelami. Tekst rozprawy obejmuje 235 stron. Spis literatury zawiera 278 pozycji (wraz z normami i odnośnikami do stron internetowych), w tym prawie 60% stanowią pozycje literaturowe pochodzące z ostatniego dziesięciolecia, co wskazuje, że Doktorantka zapoznała się z literaturą przedmiotu badań.

Głównym celem jaki postawiła sobie Autorka jest **rozpoznanie skali zanieczyszczenia środowiska wodnego farmaceutykami i środkami higieny osobistej (PPCP) w wybranych obszarach południowej Polski, głównie w obrębie województwa śląskiego.**

Badania realizowane były w ramach projektów badawczych finansowanych z dotacji MEiN („Przeobrażenia składu chemicznego wód podziemnych w wybranych ośrodkach hydrogeologicznych, w warunkach zróżnicowanej antropopresji z uwzględnieniem nowych wskaźników zanieczyszczeń”), środków na działalność naukową zespołu badawczego WNP UŚ, środków z programu Zielony Horyzont, a także dwóch projektów międzynarodowych INTERREG: „boDEREC-CE — Board for Detection and Assessment of Pharmaceutical Drug Residues in Drinking Water — Capacity Building for Water Management in CE” oraz „DEEPWATER-CE — Developing an integrated implementation framework for Managed Aquifer Recharge solutions to facilitate the protection of Central European water resources endangered by climate change and user conflict”.

Autorka zaplanowała i przeprowadziła dwa etapy badań wód powierzchniowych i podziemnych w zakresie PPCP w 9 obszarach badawczych (5 obszarów badań pilotażowych oraz 4 poligony badawcze), różniących się m.in. zagospodarowaniem przestrzennym, stopniem urbanizacji i rodzajem antropopresji. W ramach badań uzupełniających przeanalizowała efektywność usuwania badanych związków przez 4 oczyszczalnie zlokalizowane na terenie województwa śląskiego.

2. Charakterystyka rozprawy doktorskiej

Autorka podzieliła tekst rozprawy na 7 rozdziałów.

Po spisie treści zamieszczone są spisy tabel i rysunków, wykaz skrótów oraz nienumerowany rozdział, w którym wymienione są źródła finansowania badań.

Pierwszy rozdział numerowany to **1. Wstęp**. Autorka zawarła w nim cel pracy i zdefiniowała hipotezy badawcze.

Rozdział 2 oparty jest na przeglądzie literatury z zakresu tematyki poruszanej w doktoracie. Autorka podzieliła go na 8 podrozdziałów traktujących m.in. o procesach i czynnikach wpływających na wielkości stężeń analizowanych związków w wodach, technikach ich oznaczania, metodach stosowanych do ich usuwania ze ścieków, czy wreszcie regulacjach prawnych.

W **rozdziale 3**. Autorka zamieściła charakterystykę badanych obszarów i obiektów, w podziale na etapy badań — badania pilotażowe oraz badania prowadzone na poligonach badawczych.

Rozdział 4 opisuje metodykę badań — kameralnych (zgromadzenie danych archiwalnych oraz przegląd opracowań i raportów dotyczących badanych obszarów), terenowych (pobór próbek i oznaczenia terenowe) i laboratoryjnych (analiza podstawowego składu chemicznego oraz oznaczenia PPCP).

W **rozdziale 5** zamieszczone zostały wyniki badań, w podziale na etapy badań, w odniesieniu do poszczególnych obiektów i obszarów, zaś ich analiza i dyskusja znajduje się w **rozdziale 6**.

Rozdział 7 zawiera podsumowanie i wnioski z badań i analiz przeprowadzonych przez Autorkę oraz wskazówki i sugestie dalszych badań, które mogą być prowadzone w tym zakresie.

Pracę zamyka **Bibliografia** oraz streszczenie w języku angielskim.

Przyjęcie przez Autorkę takiego układu pracy nieco utrudnia czytanie rozprawy i analizę danych.

Dodatkowo taki schemat powoduje, że nieuniknione są powtórzenia treści zwiększające niepotrzebnie objętość pracy. Wygodniej byłoby dla czytelnika, gdyby wyniki badań poddawane były od razu analizie i interpretacji.

3. Ocena pracy, uwagi krytyczne i dyskusyjne

Nowo pojawiające się zanieczyszczenia (ang. emerging contaminants — EC), takie jak: farmaceutyki, środki higieny osobistej, czy pestycydy, wykrywane w wodach w ilościach śladowych są niebezpieczne chociażby z uwagi na fakt nie do końca rozpoznanego ryzyka zdrowotnego, czy środowiskowego. Stąd ich identyfikacja w środowisku, lepsze zrozumienie warunków występowania i migracji w środowisku wodnym, a także opracowanie strategii kontroli i monitoringu na różnych szczeblach to niezwykle istotne aktualnie zagadnienia.

Recenzowana rozprawa dotyczy zatem aktualnie ważnego problemu. Obejmuje badania interdyscyplinarne, na styku chemii środowiska i hydrogeologii.

Mgr Kinga Ślósarczyk podjęła w swojej pracy ważną tematykę aplikacyjną dotyczącą rozpoznania skali zanieczyszczenia środowiska wodnego farmaceutykami i środkami higieny osobistej. Zadanie to starała się zrealizować w oparciu o wyniki monitoringu wód powierzchniowych, podziemnych i ścieków w wybranych obszarach południowej Polski (województwa śląskiego).

W Polsce dotychczas poza kilkoma wyjątkami (wyniki badań prowadzonych i publikowanych przez ośrodki poznański, krakowski oraz PIG-PIB) nie podejmowano na większą skalę eksperymentów związanych z rozpoznaniem obecności EC w środowisku wodnym, dlatego przedłożoną rozprawę należy traktować jako jedną z pionierskich w tym zakresie.

Badania na potrzeby doktoratu Autorka prowadziła m.in. w ramach realizowanych projektów badawczych. Z pracy nie wynika jednak jaki był Jej udział w tych projektach i samych badaniach.

Ze względu na układ pracy trudno jest czytelnikowi zorientować się jak wyglądał schemat badań w odniesieniu do poszczególnych obiektów i rodzajów wód. Jakie próbki (i ile) były pobierane w poszczególnych etapach/seriach badań? Kiedy były prowadzone pobory? W jakim zakresie były analizowane pobrane próbki i w których laboratoriach? Opracowanie takiego schematu/schematów w postaci graficznej byłoby znacznym ułatwieniem dla odbiorcy pracy.

Praca jest dobrze ilustrowana graficznie i tabelarycznie. Szkoda, że dane w tabelach są zestawiane w niejednolity sposób. W niektórych przypadkach analizowane związki są porządkowane alfabetycznie, bez informacji o grupie związków, do której należą, w innych — łączone w grupy jak w tabeli 1. Wydaje się, że niektóre zestawiane w tabelach dane byłyby czytelniejsze i łatwiejsze do interpretacji w postaci wykresów (np. dane z tabeli 2). Również niektóre rysunki są mało czytelne ze względu np. na fakt upakowania dużej ich liczby na stronie formatu A4 (np. rys. 49), czy problemy z rozróżnieniem kolorów linii (jak na wykresach Shoellera — rys. 14, 16).

Wartości naukowych i aplikacyjnych recenzowanej rozprawy doktorskiej nie umniejszają niżej przedstawione ogólne i szczegółowe uwagi krytyczne i dyskusyjne, a miejscami redakcyjne dotyczące treści poszczególnych rozdziałów.

Wykaz skrótów można by uzupełnić o pozostałe techniki analityczne omawiane w rozdziale 2.6 i inne skróty pojawiające się w treści rozprawy i w bibliografii, np. MHP, MHP-PPW-WH, SMPGP (s. 80). PEW, to zgodnie z normą PN-EN 27888:1999 przewodność elektryczna właściwa.

Rozdział 1. Wstęp

Co Autorka rozumie pod pojęciem „precyzyjności oznaczeń” (s. 13)?

Rozdział 2. Przegląd literatury

W tabeli 1 zestawiono analizowane w pracy związki zaliczane do poszczególnych grup PPCP. Brakuje wyjaśnienia dlaczego właśnie te parametry wybrano do analizy. W wykazie nie ma chociażby związków znajdujących się na listach obserwacyjnych (rozdz. 2.8), takich jak 17-beta-estradiol, amoksycyklina, ciprofloksyna, czy wenflaksyna. W rozdziale 6 (s. 199) Autorka w dyskusji wyników sama zauważa: „[...] allopuryynolu, który niestety nie został uwzględniony w analizach”.

W paragrafie dotyczącym leków przeciwpadaczkowych (s. 25) autorka pisząc „są to jedne z najczęściej wykrywanych PPCP w środowisku wodnym” miała na myśli wszystkich przedstawicieli tej grupy związków, czy tylko karbamazepinę, która ma również zastosowanie jako lek przeciwbólowy?

Schemat na rysunku 1 jest opracowaniem własnym Autorki? Brakuje na nim zanieczyszczenia wtórnego wód w efekcie nawadniania pól np. uzdatnionymi wodami ściekowymi.

Jak należy rozumieć wody przeznaczone do spożycia (s. 34)? Uzdatnione wody powierzchniowe lub podziemne? Wody z kranu?

Doprecyzowania wymaga sformułowanie: „W przypadku pewnych parametrów opisujących własności fizykochemiczne substancji [...] należy zaznaczyć, że ich wartości wyznaczone są najczęściej w warunkach laboratoryjnych. Związki organiczne mogą zachowywać się inaczej w zależności od rodzaju przeprowadzonego testu/doświadczenia” (s. 36).

W podpisie do rysunku 5 można uzupełnić informację, że przykład dotyczy temperatury.

W nagłówku tabeli 3 brakuje odniesienia do pozycji literaturowych, z których zaczerpnięto zestawione parametry.

Podrozdział 2.5.2. Procesy związane z migracją i transportem zanieczyszczeń został moim zdaniem zbyt skrótowo potraktowany.

W podrozdziale 2.6 brakuje analizy wymienionych metod pod kątem parametrów w zakresie oznaczanych substancji PPCP, a także odniesienia ich do wymagań określonych w dyrektywie technicznej (2009/90/WE) ustanawiającej specyfikacje techniczne w zakresie analizy i monitorowania stanu chemicznego wód oraz przywoływanych w rozdziale 2.8 listach obserwacyjnych.

Tabela 4 zawiera wyniki efektywności usuwania PPCP ze ścieków i wód, nie wiadomo jednak których.

W rozdziale 2.8 dotyczącym regulacji prawnych dotyczących PPCP w wodach znajdują się powołania na uchylone akty prawne: Dz.U. 2019, poz. 2147 i Dz.U. 2019, poz. 2149. Brakuje zaś odniesienia do opublikowanej 19 stycznia 2022 roku decyzji wykonawczej zawierającej pierwszą listę obserwacyjną wynikającą z artykułu 13 (8) nowej dyrektywy w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

Rozdział 3. Charakterystyka badanych obszarów i obiektów

W pracy brakuje szczegółowego wyjaśnienia jak planowano monitoring wód w zakresie PPCP na obszarze województwa śląskiego.

W oparciu o jakie kryteria typowano obiekty do badań? W opisach skupiono się przede wszystkim na zagospodarowaniu przestrzennym, stopniu urbanizacji oraz warunkach hydrogeologicznych. Czy to były kryteria ich wyboru?

Autorka nie doprecyzowała na jakiej podstawie zdecydowała się kontynuować badania w drugim etapie w obszarach Gliwice-Zbrosławice oraz Skoczów-Podgórze?

Jak planowane były poszczególne serie badań? Dlaczego próbki w obrębie danego etapu badań były pobierane w różnych okresach? Np. próbki wód podziemnych w ramach badań pilotażowych pobierane były od grudnia 2018 roku do lipca 2021 roku. Z kolei w Kozłowej Górze przeprowadzono 7 serii badań wód powierzchniowych, podczas gdy próbki ścieków i wód podziemnych pobrano tylko w 3 seriach.

Jak czytamy na s. 75: „Oddzielne opróbowania wód prowadzono dla badań podstawowego składu chemicznego [...]”. Dlaczego w innych terminach niż pobór próbek na oznaczenia PPCP? Na

s. 179 Autorka pisze, że różnice w terminach poboru próbek wynikały z planu zadań w ramach działań projektowych boDEREC-CE. Nie jest to jasne. Jaki był cel badań podstawowego składu chemicznego wód w kontekście oznaczeń PPCP w wodach?

Rozdział 4. Metodyka badań

W zakresie metodyki badań laboratoryjnych i terenowych mam kilka wątpliwości.

Badania na potrzeby pracy były prowadzone w różnych laboratoriach. Czy te laboratoria stosowały program QA/QC?

Jakie były parametry metod za pomocą których oznaczano parametry nietrwałe oraz podstawowy skład chemiczny badanych wód? Czy na uzyskiwane wyniki nie miała wpływu zmiana laboratorium? Czy wyniki analiz podstawowego składu chemicznego poddawane były weryfikacji np. w oparciu o błąd liczony według bilansu jonowego?

Jak były wyznaczane granice oznaczalności metody LC-MS/MS? Jaki jest współczynnik rozszerzenia i poziom ufności podawanej niepewności oznaczeń? Czy znane są inne parametry metody — np. precyzja, odzysk?

Z czego wynikał różny zakres oznaczeń w kolejnych seriach badań?

Autorka pisze, że „wszelkie czynności terenowe związane z pomiarem parametrów fizykochemicznych oraz opróbowaniem wód podziemnych prowadzono zgodnie z ogólnymi zasadami [...] opisanymi w Katalogu (Witczaka i in. 2013)”.

Czy kierowano się również przywoływanymi w Katalogu normami serii PN-EN ISO 5667 dotyczącymi poboru próbek wód powierzchniowych i podziemnych oraz zapewnienia jakości badań? Według jakiej procedury pobierano próbki ścieków? Czy były to próbki chwilowe, czy średniodobowe?

Czy zaplanowano i przeprowadzono program terenowej kontroli jakości badań (próbki kontrolne ślepe, dublowane)? Pytanie to ma szczególne znaczenie w kontekście ewidentnej kontaminacji próbek substancją DEET w trakcie poboru (rozd. 5, 6). W jaki sposób weryfikowano, czy oznaczone w wodach podziemnych w dość wysokich stężeniach związki rzeczywiście w nich występują, a nie zostały oznaczone w efekcie np. kontaminacji aparatu analizowanymi wcześniej próbkami. Autorka sama w rozdziale 6 (s. 202) zauważa: „[...] zastanawiająca jest również obecność w wodach podziemnych antybiotyku w zimie [...], a także konserwantu leków i kosmetyków — etyloparabenu w lecie [...]. Substancji tych nie wykryto w wodach powierzchniowych”. Oczywiście trzeba mieć również na uwadze fakt, że wykrycie pewnych substancji np. latek w wodach powierzchniowych nie musi znajdować odzwierciedlenia w powiązanych z nimi wodach podziemnych. W takim kontekście potrzebna byłaby analiza ewentualnego opóźnienia w przepływie tych zanieczyszczeń, a dodatkowo uwzględnienie procesów, jakim te związki mogą po drodze ulegać. Jest to obszerne i skomplikowane zagadnienie, temat na osobną dysertację.

Rozdział 5. Wyniki badań

Co oznaczają kreski (—) w tabelach z wynikami analiz?

Zestawiana dla poszczególnych próbek liczba parametrów jest różna dla różnych typów wód. Z czego to wynika?

W tekście Autorka używa sformułowania „wykryto substancje/liczba wykrytych PPCP” mając na myśli, że zostały one oznaczone w badanych próbkach? — wyniki o wartościach powyżej granicy

oznaczalności? Zapis <LOQ oznacza, że dana substancja została wykryta w próbce, jednak w ilości nie pozwalającej na jej ilościowe oznaczenie z wystarczającą precyzją i dokładnością.

Rozdział 6. Analiza i dyskusja wyników

Szkoda, że na rysunkach 26 i 53 nie zostały opisane punkty reprezentujące poszczególne związki, albo przynajmniej wyróżnione różnymi symbolami grupy związków.

Jak wykonywano mapy rozkładu analizowanych parametrów (np. rys. 34, 39). Za pomocą jakiego narzędzia? Czy opierano się wyłącznie dla wyników analiz uzyskanych w badanych na potrzeby pracy punktach?

Wyniki oznaczeń analizowanych parametrów zaprezentowane na rysunkach 40, 51 i 52 dotyczą różnych obiektów — wód podziemnych i rzek — zatem nie jest poprawne łączenie ich liniami, sugerujące, że są to pomiary ciągłe. Lepszą formą wizualizacji danych w takim przypadku byłyby wykresy słupkowe, które Autorka stosuje w pracy.

Oznaczany powszechnie w analizowanych próbkach DEET (pomijając błąd metodyczny przy poborze próbek zidentyfikowany w pracy) to zoocyd, synergetyk stosowany z karbaminianami. W kontekście prowadzenia dalszych badań nad tym związkiem można rozważyć oznaczanie również tych insektycydów.

Związkiem, który jak wskazuje Autorka, również ma potencjał do prowadzenia dalszych badań, jest 1H-benzotriazol (m.in. składnik tabletek przeznaczonych do mycia w zmywarkach). Z przeglądu literatury przeprowadzonego przez Autorkę wynika, że brakuje publikacji dotyczących jego obecności w środowisku wodnym. Naukowcy zauważają tę lukę w wiedzy, bo w maju ukazała się w czasopiśmie *Science of the Total Environment* (839 (2022) 156246) publikacja „Environmental risk assessment of lowmolecule benzotriazoles in urban road rainwaters in Poland”.

W kontekście zaprezentowanych w pracy wyników i czasu prowadzenia badań nasuwa się wątpliwość na ile wyniki analiz z próbek pobieranych w różnym czasie mogą być ze sobą porównywane? Jak wiadomo, stężenia większości analizowanych parametrów mogą podlegać wahaniom sezonowym (i nie tylko), spowodowanym różnymi czynnikami. Czy zdaniem Autorki okres pandemii mógł wpłynąć na uzyskiwane wyniki oznaczeń?

Rozdział 7. Podsumowanie i wnioski

Założony przez Autorkę cel badań został osiągnięty. W podsumowaniu wskazała również propozycje dalszych badań i działań mających na celu lepsze rozpoznanie oraz kontrolowanie ryzyka zanieczyszczenia wód w Polsce substancjami z grupy PPCP.

4. Uwagi redakcyjne

W tekście znajdują się spolszczenia pojęć z języka angielskiego (np. adsorpcyjność — s. 36) oraz sformułowania żargonowe/skróty myślowe (np. „substancje nie przekraczały 1000 ng/l”, „najwyższą ilością charakteryzował się citalopram”, „więcej substancji oraz wyższe stężenia zaobserwowano...”, „korzystnie wpływa na powszechność karbamazepiny w wodach”).

Poniżej przedstawiam przykłady błędów redakcyjnych, uchybień językowych oraz potknięć stylistycznych, które nie wpływają na ogólną ocenę rozprawy, ale które należałoby usunąć na etapie przygotowania rozprawy lub jej fragmentów do publikacji.

- Choć dawniej występowanie PPCP w środowisku nie było oczywiste, obecnie zakłada się, że są to związki dość powszechne, szczególnie w przypadku tych charakteryzujących się wysoką mobilnością i odpornością na degradację w warunkach naturalnych [...] (s. 17);
- W kontekście farmaceutyków, istotny jest przemysł farmaceutyczny i pochodzące z niego ścieki i odpady [...] (s. 30);
- Wśród wód powierzchniowych najczęściej dotąd były badane rzeki i inne ciek powierzchniowe [...] (s. 33);
- Na podstawie tych wartości oraz podziałów opisanych w literaturze [...] związki przyporządkowano do klasyfikacji pod kątem ich rozpuszczalności, lotności, adsorpcyjności oraz degradowalności. (s. 43);
- Bardzo często przed analizami dokonuje się izolacji związków chemicznych z próbki oraz ich wzbogacanie, co pozwala na osiągnięcie odpowiednich granic wykrywalności i oznaczalności [...] (s. 46/47);
- W poniższych podrozdziałach przedstawiono interpretację w oparciu o wyniki przeprowadzonych badań [...] (s. 140);
- Z drugiej strony w próbkach środowiskowych obserwowano także związki wykazujące niską oporność w trakcie procesów oczyszczania [...] (s. 143);
- Diatrizoat jednak nie był obecny w wodach Stoły ani przed, ani ze zrzutem z oczyszczalni, dlatego należałoby uwzględnić również inne źródła PPCP dla tego rejonu. [...] (s. 149);
- W późniejszych opróbowaniach zaobserwowano zarówno mniejszą liczbę wykrytych związków, jak i niższe stężenia PPCP [...] (s. 155);
- Dla tych związków, rzędy wielkości były podobne w rzece [...], jak i w wodach podziemnych [...] (s. 158);
- W przypadku rzek, związek ten może przechodzić z wody do powietrza, co z kolei prowadzi do redukcji jego stężeń w wodach powierzchniowych [...] (s. 175).

5. Wniosek końcowy

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska mgr Kingi Ślósarczyk zatytułowana „Występowanie farmaceutyków i środków higieny osobistej w środowisku wodnym w wybranych obszarach południowej Polski” stanowi samodzielne i wartościowe dokonanie Autorki, oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

Wybór tematyki pracy doktorskiej uznaję za trafny, zarówno ze względów poznawczych, jak i w pewnym stopniu aplikacyjnych.

Wyniki przeprowadzonych przez doktorantkę analiz, interpretacji i ocen (pomimo uchybień i przedstawionych w recenzji uwag) dowodzą, że posiadała Ona ogólną wiedzę teoretyczną oraz umiejętności planowania i prowadzenia samodzielnie prac badawczych w dyscyplinie Nauki o Ziemi i Środowisku.

Przedłożona praca spełnia w moim przekonaniu wymagania stawiane rozprawom doktorskim w myśl ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz.U. 2018, poz. 1668 ze zmianami; tekst jednolity Dz.U. 2022 poz. 574). W związku z powyższym wnioskuję o jej przyjęcie przez Radę Naukową Instytutu Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego oraz dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

