

Prof. dr hab. inż. Grzegorz Malina
Katedra Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej
Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska
AGH Kraków
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

RECENZJA
rozprawy doktorskiej mgr Roksany Kruć-Fijałkowskiej

**pt.: Mikrozanieczyszczenia organiczne w wodach powierzchniowych
i infiltracyjnych ujęcia Mosina-Krajkowo zaopatrującego
aglomerację poznańską**

Recenzja została wykonana dla Rady naukowej dyscypliny nauki o Ziemi i środowisku UAM (uchwała 32-2021/2022) na podstawie umowy o dzieło nr WG-7/2022 zawartej dnia 07.03.2022 r.

CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA ROZPRAWY

Opiniowana rozprawa doktorska Pani mgr Roksany Kruć-Fijałkowskiej pod podanym wyżej tytułem została wykonana pod kierownictwem dr hab. Krzysztofa Dragona, prof. UAM oraz dr hab. Dariusza Drożdżyńskiego. Przedstawiona rozprawa doktorska stanowi zbiór powiązanych tematycznie 4. artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych z bazy JCR: sumaryczny IF=8,598, suma punktów MEiN = 370, a łączna liczba cytowań (bez autocytowań) według bazy Scopus - 27. Wskazane artykuły zostały poświęcone ocenie występowania mikrozanieczyszczeń organicznych (farmaceutyków, pestycydów, używek i środków kosmetycznych) w wodach powierzchniowych i infiltracyjnych ujęcia Mosina-Krajkowo oraz identyfikacji czynników i procesów warunkujących migrację tych zanieczyszczeń. Cykl publikacji uzupełniają następujące rozdziały: wprowadzenie, materiały i metody, obszar badań, metodyka, problematyka i wyniki badań, wnioski.

ANALIZA I OCENA ROZPRAWY

Znaczenie podjętej tematyki badawczej

Niezanieczyszczone środowisko jest warunkiem niezbędnym dla prawidłowego funkcjonowania ekosystemów oraz zdrowia człowieka, zwłaszcza dzieci i kobiet, które są szczególnie podatne na zagrożenia związane z toksynami. Nowo pojawiające się zanieczyszczenia (*ang. emerging contaminants - EC*) organiczne i nieorganiczne takie, jak: farmaceutyki, produkty higieny osobistej, pestycydy, herbicydy, rtęć, itp. zostały wykryte w światowych źródłach wody pitnej w ilościach śladowych (stąd bywają często określane jako mikrozanieczyszczenia). Zgodnie z raportami Agencji Ochrony Środowiska i wieloma publikacjami, EC są coraz częściej wykrywane w wodach powierzchniowych i podziemnych, a z uwagi na nie do końca rozpoznane ryzyko zdrowotne i środowiskowe istnieje obawa, że mogą one mieć negatywny wpływ na zdrowie człowieka i ekosystemy wodne. Dlatego lepsze zrozumienie warunków występowania i migracji EC

w środowisku wodnym, wpływu na zdrowie ludzkie i środowisko oraz opracowanie strategii kontroli i monitoringu na szczeblach krajowych i międzynarodowych są niezbędne dla prawidłowego zarządzania tymi zanieczyszczeniami. Coraz więcej nowych substancji wprowadzanych na rynek jest trwałych w środowisku i obejmowanych traktatami międzynarodowymi, takimi, jak np. Konwencja Sztokholmska w sprawie trwałych związków organicznych (*ang. persistent organic pollutants - POP*). W tym kontekście wysiłki zmierzające do opracowania metod skutecznego wykrywania i monitorowania EC w środowisku wodnym, zwłaszcza na terenie ujęć wody są celowe. Dlatego uważam, że znaczenie przedstawionej problematyki w pełni uzasadnia wybór tematyki rozprawy doktorskiej.

Nie podlega więc dyskusji, że badania związane z występowaniem EC (farmaceutyków i pestycydów) w rzece Warcie, ich migracją na drodze rzeka – studnie ujęcia infiltracyjnego Mosina-Krajkowo, zagrożeniami w kontekście zapewnienia dostaw wody o odpowiedniej jakości oraz monitoringiem w celu oceny stanu zanieczyszczenia ujmowanych wód są w pełni uzasadnione. Recenzowana praca dotyczy aktualnie ważnego problemu i jest związana właśnie z tego rodzaju obszarem badań i aplikacji.

Charakterystyka i ocena ogólna rozprawy doktorskiej

Autorka rozprawy podjęła się zadania polegającego na analizie mikrozanieczyszczeń organicznych (głównie farmaceutyków i pestycydów) należących do grupy EC w wodach powierzchniowych i infiltracyjnych ujęcia Mosina-Krajkowo zaopatrującego w wodę pitną aglomerację poznańską. Zadanie to starała się zrealizować w oparciu o badania stanowiące treść cyklu opublikowanych artykułów będącego podstawą merytoryczną rozprawy doktorskiej. W Polsce dotychczas poza kilkoma wyjątkami nie podejmowano na większą skalę badań związanych z rozpoznaniem i migracją EC (w tym m. in. farmaceutyków i pestycydów) w środowisku wodnym oraz zagrożeń z tym związanych, dlatego przedłożoną pracę należy traktować jako jedną z pionierskich w tym zakresie.

Rozprawa składa się z 4. recenzowanych artykułów naukowych, które zostały poświęcone ocenie występowania mikrozanieczyszczeń organicznych (farmaceutyków, pestycydów) w wodach powierzchniowych i infiltracyjnych ujęcia Mosina-Krajkowo oraz identyfikacji czynników i procesów warunkujących ich migrację.

W artykule nr 1 dokonano oceny usuwania naturalnej materii organicznej i mikrozanieczyszczeń na ujęciu infiltracyjnym Mosina-Krajkowo, a także zależności stopnia usuwania zanieczyszczeń od odległości między studniami i rzeką oraz związanych z tym czasów migracji. Wysoką redukcję rozpuszczonego węgla organicznego - RWO (40–42%), chemicznego zapotrzebowania na tlen - ChZT (65-70%) i barwy (42-47%) stwierdzono w studniach infiltracyjnych na brzegu rzeki w odległości 60-80 m od rzeki. Niższe redukcje RWO (26%), ChZT (42%) i barwy (33%) zaobserwowano w studni poziomej. W przypadku większych odległości studni od rzeki usuwanie

pozostałości farmaceutycznych i pestycydów mieściło się w zakresie, odpowiednio 52-66% i 55-66%. Najwyższą redukcję pozostałości farmaceutyków i pestycydów stwierdzono w studni zlokalizowanej 250 m od rzeki, natomiast w studni odległej o 680 m od rzeki nie wykryto żadnych mikrozanieczyszczeń. Uzyskane wyniki wskazują zdaniem autorów na wysoką skuteczność infiltracji brzegowej w usuwaniu tych zanieczyszczeń.

W artykule nr 2 przedstawiono analizę migracji pestycydów na ujęciu infiltracyjnym Mosina-Krajkowo dla różnych schematów poboru wody. Woda eksploatowana jest przez dwie grupy studni (jedna położona 60-80 m a druga ponad 400 m od rzeki Warty) oraz przez studnię z drenami poziomymi zlokalizowanymi 5 m poniżej dna rzeki. Analizowano stopień redukcji zawartości pozostałości pestycydów w studniach znajdujących się w różnych odległościach od koryta rzeki. Wyniki trzech kampanii poboru próbek (lato i jesień 2017 oraz zima 2018) potwierdziły obecność pestycydów w rzece Warcie (stężenie całkowite $\leq 0,171 \mu\text{g/l}$) oraz studni poziomej (stężenie całkowite $\leq 0,137 \mu\text{g/l}$). Znacznie mniejsze stężenia ($\leq 0,064 \mu\text{g/l}$) zaobserwowano w studniach pionowych położonych 60-80 m od rzeki. Dodatkowo, w studni położonej 250 m od rzeki stwierdzono tylko dwie grupy pestycydów w stężeniach tuż powyżej granicy wykrywalności. W studni położonej 680 m od rzeki stężenia pozostałości pestycydów były poniżej granicy wykrywalności za wyjątkiem izoproturonu (stężenia nieco powyżej granicy wykrywalności). Wyniki badań ilustrują zdaniem autorów skuteczność usuwania pestycydów przez infiltrację brzegową.

Artykuł nr 3 przedstawia badania nad obecnością farmaceutyków w wodzie na ujęciu infiltracyjnym Mosina-Krajkowo. Wstępne badania wykazały obecność farmaceutyków zarówno w wodach powierzchniowych jak i infiltracyjnych. Rozszerzona analiza wykonana w lipcu, sierpniu i październiku 2018 roku obejmowała wody powierzchniowe oraz studnie ujęcia położone w różnej odległości (5-250 m) od rzeki Warty i dla różnych czasów migracji (1-150 dni). Spośród 75. badanych substancji (antybiotyki, leki przeciwzapalne i przeciwbólowe, leki psychotropowe, środki rentgenowskie i blokery) wykryto 25 z nich w rzece lub w wodach infiltracyjnych. Najwyższe ich stężenia zaobserwowane w wodzie rzecznej uległy zmniejszeniu wzdłuż drogi migracji od rzeki do studni ujęcia. Punkty poboru zlokalizowane w pobliżu rzeki (< 38 m) charakteryzowały się niskim stopniem redukcji, podczas gdy większy stopień redukcji zaobserwowano w studniach zlokalizowanych 64-82 m od rzeki, natomiast w studniach oddalonych o 250 m od rzeki większości związków nie stwierdzono (stężenia poniżej granicy oznaczalności). Najczęściej występowały: karbamazepina, gabapentyna, tramadol, oksypuryinol, flukonazol i lamotrygina. Niektóre z badanych substancji, np.: jopromid, diklofenak, joheksol, klindamycyna, feksofenadyna i walsartan występowały tylko w wodzie rzecznej. Badania wykazały, że na badanym ujęciu można osiągnąć znaczne redukcje stężeń farmaceutyków przy czasie migracji 40-50 dni i odległości 60-80 m od rzeki. Natomiast znacznie wyższe stopnie redukcji stwierdzono w studni znajdującej się ponad 250 m od rzeki.

W artykule nr 4 omówiono badania migracji farmaceutyków na drodze rzeka - studnie ujęcia infiltracyjnego Mosina-Krajkowo wykonane w okresie listopad 2019 - czerwiec 2020. Wszystkie spośród 10. badanych farmaceutyków zostały wykryte w wodzie, przy czym najczęściej stwierdzano obecność: karbamazepiny, flukonazolu, tramadolu, sulfametoksazolu i sulfapyridyny, a najwyższe stężenia obserwowano w wodzie rzecznej. W studni poziomej z drenami zlokalizowanymi poniżej dna rzeki nastąpiło obniżenie ich stężeń średnio o 17%. Znacznie wyższe redukcje (53-71%) zaobserwowano w studniach pionowych. Wskazano mieszanie, sorpcję i biodegradację jako procesy odpowiadające za redukcję farmaceutyków na drodze przepływu od rzeki do studni ujęcia. Według autorów redukcja stężeń w otworze poziomym następuje na skutek sorpcji na osadach drobnych o wysokiej zawartości materii organicznej i biodegradacji tlenowej. Z kolei w otworach pionowych jest to efekt biodegradacji tlenowej i mieszania wody z niezanieczyszczonymi wodami podziemnymi i do pewnego stopnia sorpcji na drobnych osadach koryta rzeki, zwłaszcza podczas niskich stanów wody w rzece. W studniach pionowych zlokalizowanych w podobnych odległościach od rzeki stwierdzono różne stężenia związków farmaceutycznych ze względu na różnice w budowie geologicznej, warunkach hydrogeologicznych i parametrach pracy ujęcia.

Artykuły cyklu zawierają dobrze udokumentowany i wartościowy materiał badawczy spełniający wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Powstały one w ramach projektów AguaNEST oraz GGeo-Inter-Application współfinansowanych przez UE a realizowanych pod kierunkiem Pana Profesora Józefa Górskiego uznanego nie tylko w kraju specjalistę z tego zakresu, co już stanowi dla mnie gwarancję odpowiedniego poziomu naukowego realizowanych badań. Pod względem metodycznym nie budzą one zastrzeżeń, a postępowania badawcze zostały przeprowadzone prawidłowo według przyjętych metod badawczych. Wnoszą one oryginalny wkład w stan wiedzy i otwierają nowe perspektywy w obszarze badania zagrożeń związanych z farmaceutykami i pestycydami, z uwagi na nie do końca jeszcze rozpoznane ryzyko dla zdrowia ludzkiego. Nie mam szczegółowych uwag do poszczególnych artykułów tym bardziej, że zostały już one ocenione przez niezależnych recenzentów na etapie ich publikacji i byłaby to polemika nie tylko z autorami ale również z recenzentami, co nie wydaje się sensowne.

Mam natomiast uwagę formalną. Mam wątpliwości czy artykuł, w którym swój udział Doktorantka określa na 20% można włączyć do cyklu publikacji, na podstawie których ma ona uzyskać stopień doktora. Moim zdaniem, jeżeli już uwzględniamy udziały procentowe (osobiście uważam to za pozbawione sensu – lepszym wskaźnikiem byłoby podanie, np. kto jest autorem korespondencyjnym albo wiodącym), to powinny one być wyższe niż 50% w przypadku, gdy jest 2. autorów oraz najwyższe ze wszystkich autorów, jeżeli praca ma ich wielu. Wtedy można wskazać kto jest autorem wiodącym. Jeżeli się z tym zgodzić, to artykuł nr 2 nie powinien być uwzględniany w omawianym cyklu publikacji, tym bardziej, że jeden ze współautorów określa swój udział na 40% co sugeruje, że to on jest autorem wiodącym. To samo może dotyczyć także artykułu nr 1 – 40%

udział Doktorantki w jego powstaniu nie jest najwyższy, bowiem taki sam udział wykazuje inny z autorów tej publikacji. Kto więc w tym przypadku jest autorem wiodącym? Powstaje zatem pytanie, jak ocenić na ile recenzowana praca doktorska jest samodzielnym dokonaniem Doktorantki. Ponieważ jednak nie znalazłem jednoznacznych wytycznych w tym zakresie, ani w ustawie ani w wewnętrznych przepisach uczelni doktoryzującej, dlatego nie wziąłem pod uwagę tych wątpliwości formułując ostateczny wniosek mojej recenzji. Tym bardziej, że właściwa Rada Dyscypliny dopuściła pracę doktorską opartą na ww. cyklu publikacji do dalszego procedowania. W przypadku artykułów nr 3 i 4 nie ma żadnych wątpliwości i nawiasem mówiąc stanowią one najistotniejsze dokonania Doktorantki z punktu widzenia opiniowanej rozprawy.

Uwagi krytyczne

O ile nie mam krytycznych uwag merytorycznych do publikacji, to mam je zarówno do tytułu rozprawy doktorskiej jak i większości rozdziałów części nazwijmy ją pierwszej, która obejmuje: wprowadzenie, materiały i metody, problematykę badawczą oraz wnioski.

Tytuł rozprawy zbyt ogólny i w związku z tym bardzo pojemny. Można pod nim umieścić każde badania, które w jakiś sposób dotyczą mikrozanieczyszczeń organicznych i badanego ujęcia infiltracyjnego. Osobiście jestem zwolennikiem formułowania bardziej szczegółowych tematów rozpraw, które konkretnie wskazują główną tematykę realizowanych badań.

W przypadku pracy doktorskiej opartej na publikacjach konieczne jest przedstawienie dodatkowego tekstu mającego stanowić swego rodzaju „klamrę” spinającą artykuły cyklu w jednolitą całość. Tekst ten winien również stanowić rozszerzenie/uzupełnienie o dodatkowe informacje istotne z punktu widzenia rozprawy doktorskiej, a które z różnych przyczyn nie mogły znaleźć się w opublikowanych artykułach. Przedstawiony w pracy tekst takiej roli nie spełnia i nie wskazuje w sposób jasny i precyzyjny, iż cykl artykułów jest spójny i ściśle powiązany. W tego typu pracy doktorskiej bardzo istotne, wręcz konieczne jest przedstawienie sposobu podejścia do rozwiązania postawionego problemu i udowodnienia (bądź obalenia) postawionych tez, i na tym moim zdaniem powinna skupiać się ocena recenzentów. Należało zatem przedstawić przyjętą koncepcję i strukturę logiczną pracy ze wskazaniem, w jaki sposób poszczególne artykuły ją odzwierciedlają.

Wprowadzenie jest również zbyt ogólne. Należało podkreślić wagę problemu, jaki stwarzają farmaceutyki i pestycydy oraz jego zakres: lokalny, regionalny i globalny powołując się na stosowną literaturę w znacznie szerszym zakresie niż obecnie. Powinny się tutaj także znaleźć, m.in.:

- charakterystyka i podstawowe właściwości fizykochemiczne konkretnych/kluczowych pestycydów i farmaceutyków objętych badaniami;
- podstawowe informacje na temat sorpcji oraz przykładowych ścieżek biodegradacji tlenowej wybranych pestycydów i farmaceutyków, ze wskazaniem czynników od których biodegradacja

zależy, konkretnych grup mikroorganizmów odpowiedzialnych za biodegradację tlenową oraz spodziewanych produktów pośrednich (metabolitów), których pojawienie się w wodzie mogłoby świadczyć, że taka biodegradacja zachodzi; jest to o tyle istotne, że w artykułach wskazuje się sorpcję i biodegradację jako procesy odpowiedzialne za redukcję stężeń/ładunków zanieczyszczeń podczas ich migracji na drodze rzeka - studnie ujęcia, jednak bez podania szczegółowych informacji na ten temat;

- w artykułach dużo mówi się o migracji zanieczyszczeń na drodze rzeka - studnie ujęcia, więc dobrze byłoby przedstawić ogólny model koncepcyjny (w formie rysunku/schematu) ze wskazaniem głównych ognisk zanieczyszczeń pestycydami i farmaceutykami oraz dróg ich migracji.

Postawiona hipoteza badawcza jest mało ambitna i sformułowana niezbyt fortunnie, dlatego odniesione do niej postępowanie badawcze (wyrażone poprzez prawidłowo sformułowaną strukturę pracy) było trudne do przedstawienia według jasno i szczegółowo omówionej metodyki umożliwiającej pogłębioną dyskusję wyników oraz wyciągnięcie precyzyjnych wniosków ogólnych i szczegółowych. Zapoznanie się z podstawową literaturą światową na temat obecności farmaceutyków i pestycydów w wodach powierzchniowych poparte faktem, że Polska jest jednym z większych światowych rynków zbytu farmaceutyków a także istotnym rynkiem dla pestycydów, a większość oczyszczalni ścieków nie posiada dotychczas możliwości ich usuwania, pozwala bez konieczności prowadzenia szeroko zakrojonych badań stwierdzić z prawdopodobieństwem graniczącym z pewnością, że „możliwe jest ich występowanie w wodach rzeki Warty”. Bardziej interesujące z punktu widzenia mieszkańców aglomeracji poznańskiej byłoby postawienie pytania badawczego, np.: czy rozważane zanieczyszczenia występują w wodach rzeki Warty w stężeniach przekraczających wartości uznawane za dopuszczalne i czy w związku z tym istnieje zagrożenie w kontekście zapewnienia dostaw wody o odpowiedniej jakości? Tym bardziej, że we wnioskach artykułów nr 1 i 2 autorzy wskazują wysoką skuteczność infiltracji brzegowej w usuwaniu badanych zanieczyszczeń. Czy w związku z tym odbiorcy wody mogą spać spokojnie, bo ujęcie ze względu na swój charakter samo poradzi sobie z tymi zanieczyszczeniami?

Wskazane cele pracy, poza pierwszym, chociaż sformułowane precyzyjnie, nie zostały moim zdaniem w pełni osiągnięte:

Cel 2. „Zidentyfikowanie czynników i procesów warunkujących migrację mikrozanieczyszczeń organicznych z rzeki do studni” – czynniki zostały zidentyfikowane, ale w żadnym z artykułów cyklu nie znalazłem wystarczających dowodów naukowych (badań przeprowadzonych przez Doktorantkę) uprawniających do jednoznacznego stwierdzenia, że sorpcja i biodegradacja odpowiadają za redukcję zanieczyszczeń na drodze przepływu rzeka - ujęcie infiltracyjne Mosina-Krajkowo.

Cel 3. „Wypracowanie wskazówek dla projektowania i monitoringu ujęć infiltracyjnych w kontekście nowo pojawiających się mikrozanieczyszczeń” - zarówno w publikacjach cyklu, jak i w omawianym tekście (poza jednym wnioskiem) nie znalazłem konkretnych badań na ten temat

Problematyka badań przedstawia w zasadzie streszczenia poszczególnych publikacji cyklu i nie wnosi nic istotnego do pracy. Zamiast/oprócz tego wolałbym tutaj znaleźć szeroką dyskusję uzyskanych wyników zakończoną próbą syntezy przeprowadzonych badań, na podstawie której znacznie łatwiej byłoby przedstawić wnioski ogólne, a następnie szczegółowe. Obecnie wnioski szczegółowe są wymieszane z ogólnymi, a dwa z nich są nie do końca uprawnione, bowiem nie wynikają z badań własnych Doktorantki tylko z analizy doniesień literaturowych na ten temat. Poza tym, w żadnej z omawianych części rozprawy nie znalazłem informacji, czy i na ile cele pracy zostały zdaniem Doktorantki zrealizowane, a teza udowodniona lub obalona.

Zadaję sobie sprawę, że moje uwagi krytyczne przedstawione powyżej mogą mieć po części charakter polemiczny, dlatego bardzo chętnie przedyskutuję wymienione kwestie z Doktorantką podczas publicznej obrony.

PODSUMOWANIE RECENZJI

Wybór tematyki pracy doktorskiej uznaję za trafny, zarówno ze względów poznawczych jak i w pewny stopniu aplikacyjnych. Postawiona hipoteza badawcza (choć słaba) została potwierdzona, a cele (choć nie w pełni) osiągnięto poprzez realizację przyjętego zakresu badań, wykorzystanie przyjętej metodyki, dobrze dobrany warsztat badawczy, dobrą ilustrację wyników oraz na ogół poprawną ich interpretację. Strony merytoryczna i metodyczna cyklu artykułów nie budzą zastrzeżeń, a uzyskane wyniki świadczą o doświadczeniu Doktorantki w zakresie tematu rozprawy oraz wiedzy w swojej dyscyplinie naukowej.

Dlatego stwierdzam, że mimo przedstawionych uwag krytycznych praca doktorska mgr Roksany Kruć-Fijałkowskiej, głównie dzięki wartości poznawczej, stanowi istotny wkład w rozwój nauk o Ziemi i środowisku oraz spełnia podstawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim, zgodnie z Uchwałą nr 133/2020/2021 Senatu Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu z dnia 28 czerwca 2021 r. dotyczącą określenia sposobu postępowania w sprawie nadania stopnia doktora, na podstawie art. 192 ust. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 t.j. ze zm.) raz ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższych i nauce (Dz. U. z 2018 r., poz. 1669 ze zm.). **W związku z powyższym wnioskuję o jej przyjęcie przez Radę dyscypliny nauki o Ziemi i środowisku UAM w Poznaniu oraz dopuszczenie do publicznej obrony, mając nadzieję, że Doktorantka odniesie się w jej trakcie do przedstawionych uwag i wyjaśni powstałe wątpliwości.**

Kraków, marzec 2022

