

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Aliny Pohl

„Wybrane związki organiczne stosowane do produkcji tworzyw sztucznych, w osadach dennych zbiorników wodnych, w warunkach antropopresji zróżnicowanej”

wykonanej pod kierunkiem Promotora dr hab. inż. Macieja Kosteckiego, prof. Instytutu
oraz Promotora pomocniczego dr hab. inż. Malwiny Tytła, prof. Instytutu

1. Podstawa prawna recenzji

Podstawą wykonania recenzji było pismo NK/111-1.1/2025 Dyrektora Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrze dr hab. Piotra Oskara Czechowskiego z dnia 7 listopada 2025r.

2. Ogólna charakterystyka rozprawy

Rozprawa doktorska mgr inż. Aliny Pohl pt. **„Wybrane związki organiczne stosowane do produkcji tworzyw sztucznych, w osadach dennych zbiorników wodnych, w warunkach antropopresji zróżnicowanej”** jest 227-stronicowym zwartym opracowaniem. W dysertacji wyróżniono: streszczenia w języku polskim i angielskim, wykaz skrótów, wprowadzenie, hipotezę, cel z zakresem pracy, przegląd literatury, część doświadczalną, wyniki, a także dyskusję i wnioski. Całość zamyka rozdział dotyczący dalszego kierunku badań, spis dorobku, literatury, rysunków, tabel oraz załączników. W spisie literatury znajduje się 266 pozycji, wśród których, opracowania angielskojęzyczne stanowią 80%. Większość cytowanych prac zostało opublikowane w ostatnich latach. W spisie znajduje się także 10 pozycji współautorskich Doktorantki w tematyce odpowiadającej rozprawie. Układ rozdziałów jest prawidłowy, z zachowaniem proporcji pomiędzy częścią przeglądową, opisem badań, wyników oraz ich dyskusją i tym samym jest zgodny z przyjętymi zasadami redagowania rozpraw doktorskich.

3. Ocena szczegółowa rozprawy

Rozprawa doktorska mgr inż. Aliny Pohl jest rozprawą o charakterze analityczno-badawczym dotyczącym opracowania metodyki identyfikacji wybranych związków organicznych stosowanych w produkcji tworzyw sztucznych w osadach dennych zbiorników wodnych i ustalenie zależności pomiędzy zawartością tych związków w osadach dennych a parametrami charakteryzującymi zlewnię. Ważną częścią badań są testy wymywania składników tworzyw sztucznych do środowiska wodnego.

We wprowadzeniu nakreślono problem związany z zastosowaniem materiałów polimerowych do produkcji powszechnie stosowanych tworzyw sztucznych, ich identyfikacją, przenikaniem do środowiska wodnego i kumulacją w osadach dennych. Na podstawie rozpoznania literaturowego sformułowano hipotezę badawczą która brzmi: „Zanieczyszczenie osadów dennych zbiorników antropogenicznych wybranymi związkami organicznymi, stosowanymi głównie do produkcji tworzyw sztucznych, jest konsekwencją i pozostaje w związku z charakterem użytkowania zlewni tych zbiorników oraz pełnioną przez nie funkcją”

Następnie przedstawiono cel i zakres pracy. Głównym celem pracy „było zbadanie zależności pomiędzy stężeniami wybranych związków organicznych, stosowanych głównie do produkcji tworzyw sztucznych, w tym ftalanem dibutyli (DBP), ftalanem benzylu butyli (BBP), ftalanem bis(2-etyloheksyli) (DEHP), ftalanem di-n-oktyli (DOP), adypinianem bis(2-etyloheksyli) (DEHA), 4-nonylofenolem (4NP), 4-tert-oktylofenolem (4tOP) i bisfenolem A (BPA) w osadach dennych zbiorników sztucznych a charakterem użytkowania zlewni tych zbiorników, w warunkach antropopresji zróżnicowanej”.

Wątpliwości budzi sformułowanie wskazujące na wyznaczenie zależności pomiędzy wielkością mierzalną (stężenie wybranych związków chemicznych) a wielkością niemierzalną czym jest „charakter użytkowania zlewni” czy „funkcja zbiornika”. Lepszym sformułowaniem byłoby przedstawienie zależności statystycznych pomiędzy wartościami mierzalnymi. Zależności związane z zanieczyszczeniem osadów mogły być przykładowo odniesione do: stopnia uprzemysłowienia terenu zlewni w procentach, ładunku zanieczyszczeń, wyrażonych konkretnymi wskaźnikami, wprowadzanych do zbiorników wraz z dopływami /ściekami.

Zakres tematyczny określono w czterech punktach jako: przegląd literatury, badania wstępne, badania właściwe oraz analizę i opracowanie wyników. Jako badania wstępne przyjęto opracowanie metodyki oznaczania wybranych związków z wykorzystaniem zestawu złożonego z chromatografu gazowego ze spektrometrem mas (GC-MS) oraz badania wymywania DBP, BBP, DEHP, DOP, DEHA, 4NP, 4tOP, BPA z tworzyw sztucznych. W ramach badań właściwych przyjęto badania właściwości fizyczno-chemicznych oraz w/w wybranych związków organicznych w osadach dennych pobranych z wytypowanych zbiorników wodnych z terenu górnośląskiego.

Rozdział 4 będący przeglądem literatury podzielono na 5 podrozdziałów. W pierwszym przedstawiono ogólne informacje dotyczące gospodarowania tworzywami sztucznymi wraz z ich degradacją. W punkcie drugim scharakteryzowano substancje stosowane w produkcji tworzyw sztucznych. Opisano ftalany, plastyfikatory nieftalanowe, alkilofenole i bisfenol A. Każdą grupę związków opisano w podobnym układzie podając ogólną charakterystykę, zastosowanie i występowanie w środowisku oraz toksyczność i wytyczne stosowania. W ten sposób w dysertacji znajdują się po 3 podrozdziały o jednakowym tytule co jest nieprawidłowe. Są to: Ogólna charakterystyka – 4.2.1.1; 4.2.2.1 i 4.2.3.1; zastosowanie i występowanie w środowisku - 4.2.1.2; 4.2.2.2 i 4.2.3.2). Trzeci podpunkt zawiera informacje dotyczące możliwości uwalniania dodatków z tworzyw sztucznych do środowiska wodnego. W kolejności poruszono także

zagadnienie dotyczące wpływu antropopresji na kształtowanie zawartości związków organicznych w osadach dennych. Po dokonaniu przeglądu stwierdzono brak danych odnośnie zawartości tych związków w osadach dennych zbiorników wodnych na terenie Górnego Śląska.

Na zakończenie podsumowano wiadomości literaturowe, a następnie wyjaśniono kryteria wyboru związków organicznych do badań. Podstawą tego wyboru było szerokie zastosowanie w produkcji tworzyw sztucznych, nietrwale połączenia z matrycą, łatwość migracji oraz stwierdzona aktywność estrogenna wobec organizmów. Stwierdzono, że związki te wprowadzane do środowiska wodnego kumulowane są w osadach dennych i ich stężenia prawdopodobnie zależą od sposobu użytkowania zlewni.

Dokonany przegląd danych literaturowych jest ściśle związany z przedmiotem badań własnych. Informacje bazowe zostały właściwie rozpoznane i opisane, co świadczy o teoretycznym przygotowaniu Doktorantki do planowania i przeprowadzenia własnych badań.

Piąty rozdział zatytułowany *Część doświadczalna* podzielono na siedem podrozdziałów. Na wstępie ponownie opisano zakres badań wstępnych i właściwych, powtarzając informacje z rozdziału *Cel i zakres pracy*. W podrozdziale dotyczącym ustalenia warunków pracy układu GC-MS opisano wzorce, odczynniki, sprzęt laboratoryjny, warunki pracy zestawu chromatograficznego GC-MS, zakres, granice oznaczalności, dokładność, precyzję przyjętej metody i parametry analityczne. W podpunkcie 5.2 opisano przebieg badań procesu wymywania, a w kolejnym punkcie – opracowanie metodyki przygotowania osadów dennych do oznaczania wybranych związków organicznych. Informacje dotyczące analityki powinny następować po sobie, a obecnie, w rozprawie, są przedzielone opisem procesu wymywania wybranych związków z wytypowanych materiałów. Do testów wymywania przeznaczono substancje polimerowe takie jak: politereftalan etylenu (PET), polietylen o dużej gęstości (HDPE), polichlorek winylu (PVC), polietylen o małej gęstości (LDPE), polipropylen (PP), polistyren (PS) i inne. Wykorzystano opakowania po produktach spożywczych i kosmetykach, produkty stosowane do pakowania żywności, butelki z tworzyw sztucznych, kubki jednorazowe, torby foliowe, opakowania na płyny techniczne oraz przemysłowe oraz blistry stosowane do pakowania baterii. Brakuje jednak przyporządkowania w/w polimerów do materiałów, które wykorzystano w badaniach wymywania.

W ramach opracowania metodyki analizy związków organicznych dokonano wyboru rozpuszczalnika do ekstrakcji, czasu ekstrakcji ultradźwiękowej, wyznaczając wartości odzysku. W podpunkcie 5.4 opisano obszar badań, którymi były zbiorniki z terenu Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego takie jak: Nakło-Chechło, Pławniowice, Kozłowa Góra, Rybnicki oraz Dzierżno Duże. Zbiorniki te zostały scharakteryzowane wraz z opisem zlewni. W każdym zbiorniku wzdłuż osi głównej (z wyjątkiem jednego z nich) wyznaczono 5 punktów poboru próbek do badań. W każdym punkcie pobrano po 5 próbek co wskazuje, że do analiz przeznaczono 125 próbek osadów dennych. W badaniach wyznaczono wartość pH, i potencjału oksydacyjno-redukcyjnego, zawartości suchej masy, suchej masy organicznej i mineralnej oraz ogólnego węgla organicznego. W części metodycznej można było pominąć szczegóły dotyczące obliczenia

zawartości suchej masy, suchej masy organicznej i suchej masy mineralnej ponieważ jest to powszechnie stosowana metodyka. Ustalony przebieg analizy związków organicznych metodą GC-MS przedstawiono na schemacie. Opis części doświadczalnej zamyka informacja dotycząca obróbki statystycznej wyników badań, którą wykonano z wykorzystaniem programu Statistica, Excel i R Core Team. Do wyznaczenia rozkładu prawdopodobieństwa mierzonych zmiennych (wartości wskaźników fizykochemicznych osadów oraz stężeń analizowanych zanieczyszczeń) zastosowano test Shapiro-Wilka. W celu ustalenia zależności między zmiennymi zastosowano macierz korelacji rang Spearmana, a różnic między poszczególnymi zmiennymi w grupach stosowano analizę wariancji ANOVA lub test Kruskala-Wallisa. Natomiast do ustalenia czy próbki z różnych lokalizacji różnią się pod względem składu fizykochemicznego i czy potencjalnie posiadają wspólne źródło pochodzenia, po zgrupowaniu badanych parametrów w klastry, wykorzystano analizę głównych składowych PCA.

W rozdziale szóstym opisano wyniki badań z podziałem na trzy części dotyczące etapów badań. W pierwszym przedstawiono wyniki wymywania ośmiu związków organicznych z tworzyw sztucznych. Przedstawiono je pogrupowane na dwóch rysunkach, gdzie zaznaczono stężenie ftalanów i adypinianu bis(2-etyloheksylu oraz alkilofenoli i bisfenolu A po upływie 7, 30, 60, 90 dobach kontaktu materiałów polimerowych z wodą (wymywanie). Wyniki badań właściwości fizyczno-chemicznych osadów dennych przedstawiono w ustalonej kolejności dla poszczególnych zbiorników: odczyn, potencjał redox, sucha masa, sucha masa organiczna, sucha masa mineralna, OWO, ftalany, adypinian bis(2-etyloheksylu oraz alkilofenole i bisfenolu A z 5-krotnego poboru w pięciu punktach pomiarowych. Wyniki analizy statystycznej przedstawiono w formie macierzy korelacji dla poszczególnych zbiorników oraz graficznego przedstawienia wyników testu Kruskala-Wallisa. ZE względu na to, że stężenia niektórych związków były poniżej granicy oznaczalności, test obejmował 4 związki takie jak: ftalan dibutyli, ftalan bis(2-etyloheksylu), ftalan di-n-oktyli i bisfenol A. Interpretacja jednak obróbki statystycznej wyników znajduje się w innym podrozdziale (7.2), co utrudnia czytelność pracy. Rozdział siódmy zatytułowano *Dyskusja wyników badań*. W tej części pracy kolejno porównano wartości wskaźników fizykochemicznych oraz oznaczanych związków w osadach dennych pobranych z poszczególnych zbiorników. Dokonano także dyskusji wyników badań własnych z wynikami innych badaczy dostępnymi w literaturze. Komentarz uzupełniono o oddziaływanie analitów na organizmy testowe. W kolejnym podrozdziale zamieszczono interpretację obliczeń statystycznych wzbogaconą o dyskusję tych wyników. Opisano m.in. zależność między stężeniem a głębokością zbiornika Rybnickiego co jest zaskoczeniem, gdyż wcześniej nie pisano o tym w metodyce badań. Analiza PCA pozwoliła na wyznaczenie prawdopodobnych źródeł zanieczyszczenia osadów dennych badanych zbiorników pochodzących ze zlewni.

W punkcie 8 rozprawy zamieszczono 11 obszernych wniosków. Pierwsze dwa dotyczą procesu wymywania wybranych związków organicznych z produktów opakowaniowych. Piąty wniosek nie wynika z przeprowadzonych badań lecz jest odniesieniem wyników badań własnych

do danych literaturowych w zakresie oddziaływania badanych związków na organizmy bentosowe. Na zakończenie wyniki badań podsumowano i nakreślono kierunki dalszych badań. Uważa się, że należy kontynuować badania nad sporządzeniem bilansu związków organicznych pochodzących z tworzyw sztucznych w oczyszczalni ścieków. W pracy zamieszczono także informacje dotyczące dorobku i aktywności naukowej. Wymieniono publikacje w czasopismach posiadających IF, rozdziały w monografiach, publikacje popularnonaukowe, postery i referaty oraz uczestnictwo w pracach statutowych.

Analizując treść pracy, opis wyników i podsumowanie należy stwierdzić, że cel pracy został osiągnięty i udokumentowany wynikami badań. Rozprawa jest opracowaniem przedstawiającym wyniki badań naukowych dwóch zagadnień: wmywania wybranych mikrozanieczyszczeń z tworzyw sztucznych oraz zanieczyszczenia osadów dennych tymi związkami. Wyniki badań poszerzają wiedzę o wmywaniu składników tworzyw sztucznych takich jak: ftalan dibutyli (DBP), ftalan benzylu butylu (BBP), ftalan bis(2-etyloheksylu) (DEHP), ftalan di-n-oktylu (DOP), adypinian bis(2-etyloheksylu) (DEHA), 4-nonylofenol (4NP), 4-tert-oktylofenol (4tOP) i bisfenol A (BPA) do środowiska wodnego oraz poziomie skażenia osadów dennych pięciu zbiorników zlokalizowanych na terenie Górnego Śląska. Ważnym elementem pracy jest ustalenie metodyki oznaczania w/w związków w osadach dennych z wykorzystaniem układu GC-MS, ustalenie zależności pomiędzy analizowanymi wskaźnikami oraz charakterystyką zlewni. Rozprawa zawiera duży materiał wynikowy obejmujący wyniki badań wskaźników fizyczno-chemicznych osadów dennych poszerzone o wyznaczone stężenie związków z grupy ftalanów i nonylofenoli. Tematyka doktoratu wpisuje się w aktualne problemy inżynierii środowiska w zakresie monitorowania i oceny skażenia osadów dennych zbiorników związkami organicznymi, które, związane są z produkcją tworzyw sztucznych.

4. Uwagi edycyjne

Podkreślając profesjonalne podejście Doktorantki do zagadnienia, zarówno w kwestii przeglądu literatury jak i organizacji badań, a także opisu wyników, w rozprawie znalazły się drobne niedociągnięcia edycyjne. Nie mają one jednak wpływu na ocenę strony merytorycznej rozprawy. Uwagi te są następujące:

- Str. 97, str.172, str. 173 – Autorka rozprawy pisze o sobie w trzeciej osobie używając określenia „Kandydatka do stopnia doktora”
- Str. 96 – rysunek (zdjęcie) powinien być zamieszczony w rozdziale opisującym metodykę badań
- Str. 169, Rys.85 – brak legendy związanej z grupami związków
- Nieprawidłowe sformułowania: „brak normalności rozkładu”(str.140), „...posiadanie niewielkiej zlewni leśnej” (str.151), „przechodząc do kolejnego z badanych ftalanów” (str. 153), „przechodząc do sumy” (str.156)

5. Zagadnienia do wyjaśnienia w ramach obrony pracy

- Czy w obliczeniach stężenia wybranych związków organicznych uwzględniono wartości odzysku wyznaczone podczas opracowania metodyki ich oznaczania
- Wyjaśnić podstawę ustalenia obszaru zlewni zbiornika oraz procentowego udziału użytkowania terenu zlewni dla zbiorników
- Podać przyporządkowanie polimerów do badanych produktów poddawanych wymywaniu
- Wyjaśnić prawdopodobne źródła analitów w osadach dennych zbiorników, które nie mają dopływów (wody, ścieki) (Nakło-Chechło/Kozłowa Góra)
- Wyjaśnić podstawę stwierdzenia „zagospodarowanie zlewni stanowi jeden z kluczowych czynników wpływających na jakość osadów” (czy badano inne?) – wniosek 5
- Wyjaśnić sformułowanie „zrzut wody technologicznej” we wniosku 6 (na str.76 napisano, że ścieki oczyszczone wprowadzane do rzeki Rudy, poprzez rzekę Nacynę, ale „za zbiornikiem Rybnickim i nie oddziałuje na jakość wody i osadów dennych w tym rezerwarze”
- Wyjaśnić prawdopodobne źródła alkilofenoli. (poza tworzywami sztucznymi) o czym napisano we wniosku 8
- Podać potencjalne możliwości zastosowania wyników badań.

5. Wniosek końcowy

Rozpoznanie literaturowe tematu, zaplanowanie badań i ich przeprowadzenie a także szczegółowy opis wyników i ich wyczerpująca interpretacja potwierdzają teoretyczną wiedzę Doktorantki z zakresu podjętego tematu oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych. Przedmiotem rozprawy doktorskiej jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, którym było ustalenie metodyki identyfikacji ftalanu dibutyli (DBP), ftalanu benzylu butyli (BBP), ftalanu bis(2-etyloheksylu) (DEHP), ftalanu di-n-oktylu (DOP), adypinianu bis(2-etyloheksylu) (DEHA), 4-nonylofenolu (4NP), 4-tert-oktylofenolu (4tOP) i bisfenolu A (BPA) w osadach dennych, określenie zawartości tych związków w osadach dennych wybranych zbiorników oraz ustalenie zależności pomiędzy wskaźnikami jakości osadów a także pomiędzy nimi a sposobem użytkowania terenu zlewni.

Dlatego stwierdzam, że opracowanie otrzymane do recenzji spełnia aktualne warunki prawne określone dla rozpraw doktorskich (*art.,187 ust.1 i 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce – Dz. U. z 2024r. poz.1571*). Wobec powyższego, wnioskuję do Rady Naukowej Inżynieria Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrze o dopuszczenie mgr inż. Aliny Pohl do dalszego postępowania kwalifikacyjnego przewidzianego w procedurze do uzyskania stopnia doktora nauk inżynierjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka.

Anna Włodarczyk-Kocul