

Katedra Zdrowia Środowiskowego

Wydział Zdrowia Publicznego w Bytomiu

Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach

ul. Piekarska 18, 41-902 Bytom

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Vladyslava Redko w związku z postępowaniem w sprawie nadania w/w stopnia doktora nauk medycznych i nauk o zdrowiu w dyscyplinie nauki o zdrowiu

Praca pt.: „**Identyfikacja ryzyka dla środowiska i zdrowia człowieka, powstającego podczas procesu biodegradacji produktów polimerowych**” napisana w Zakładzie Toksykologii Środowiska, WNoZ z IMMiT, GUMed pod kierunkiem Promotora Prof. dr hab. Lidii Wolskiej oraz Promotora pomocniczego: dr Marty Potrykus.

Niniejsza ocena została opracowana na podstawie pisma Przewodniczącego Rady Dyscypliny Nauk o Zdrowiu Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego Pana Prof. dr hab. Jędrzeja Antosiewicza, z dnia 20.09.2023 r.

Znaczenie podjętej tematyki

Przedłożona do oceny praca doktorska porusza bardzo aktualny problem zagrożeń środowiskowych oraz zdrowotnych związanych z obciążeniem środowiska odpadami z tworzyw sztucznych. W skali globalnej każdego roku do środowiska trafiają miliony ton odpadów z tworzyw sztucznych, których okres degradacji szacowany jest na setki lat. Najbardziej powszechną formą zagospodarowania odpadów z tworzyw sztucznych jest ich składowanie, które stanowi potencjalne źródło skażenia środowiska oraz jest źródłem narażenia społeczeństwa na zagrażające zdrowiu związki chemiczne. Zachodzące w środowisku procesy biodegradacji tworzyw sztucznych przyczyniają się do uwalniania z ich struktury do otoczenia szerokiego spektrum związków wśród, których znajdują się nie tylko fragmenty struktury polimeru stanowiącego podstawowy budulec tworzywa, ale również organiczne i nieorganiczne substancje będące dodatkami, które stosowane są w celu nadania tworzywu wymaganych właściwości np. plastyfikatory, środki przeciwpalne, stabilizatory, przeciwutleniacze i wiele innych. Szacuje się, że wspomniane dodatki mogą stanowić nawet 45-50% składu tworzywa. Na rynek wprowadzane są różne rodzaje syntetycznych tworzyw polimerowych, natomiast w ramach niniejszej pracy skupiono się na dwóch spośród najbardziej rozpowszechnionych tworzyw

polimerowych, jakimi są: polietylen (PE) oraz polipropylen (PP). Dotychczas większość badań naukowych skupiało się na procesach biodegradacji tworzyw sztucznych w układach *in-vitro* lub były ograniczone czasowo do kilku miesięcy. Brak natomiast badań, które dotyczyłyby długotrwałych obserwacji procesów degradacji tworzyw sztucznych tj. przekraczających 5 lat, jak również prowadzonych w warunkach polowych, czyli bezpośrednio na składowiskach odpadów komunalnych. W związku z powyższym, założony w niniejszej pracy model polegający na badaniach procesów zachodzących wewnątrz struktury tworzyw sztucznych w czasie, jak i po długotrwałej biodegradacji, świadczy o innowacyjnym podejściu do problemu. Dodatkowo Autor skupił się na badaniach wpływu długotrwałego procesu biodegradacji na środowisko oraz na zdrowie ludzi.

Struktura pracy

Przedstawiona do oceny rozprawa stanowi zbiór czterech powiązanych tematycznie artykułów naukowych, omówionych w autoreferacie tj.:

1. Potrykus, M., **Redko, V.**, Głowacka, K., Piotrowicz-Cieślak, A., Szarlej, P., Janik, H., & Wolska, L. (2021). Polypropylene structure alterations after 5 years of natural degradation in a waste landfill. *The Science of the total environment*, 758 (2021), 143649. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143649>
2. **V. Redko**, L. Wolska, M. Potrykus, E. Olkowska, M. Cieszyńska-Semenowicz, M. Tankiewicz., 2023. Environmental Impacts of 5-Year Plastic Waste Deposition on Municipal Waste Landfills: A Follow-up Study *The Science of the total environment*. 906 (2024), 167710. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167710>
3. **V. Redko**, L. Wolska, A. Piotrowicz-Cieślak, 2023. Decades of decay: A Comprehensive 60-year analysis of polyethylene (bio-)degradation in landfill environments. *Environmental Research Letters* - under review
4. **V. Redko**, L. Wolska, E. Olkowska, M. Tankiewicz., M. Cieszyńska-Semenowicz, 2023. Long-Term Polyethylene (Bio-)Degradation in Landfill: Environmental and Human Health Implications from Comprehensive Analysis. *Environmental Pollution* - under review.

Dwa z artykułów zostały opublikowane, jeden jest na etapie nanoszenia korekt po recenzjach, a czwarty manuskrypt został wysłany do redakcji czasopisma i jest na etapie recenzji. W trzech artykułach Doktorant jest pierwszym autorem, a w jednym drugim autorem. Autoreferat liczy 166 stron, który zawiera streszczenie w języku polskim i angielskim. Streszczenie składa się z uzasadnienia podjęcia badań, celów pracy, opisu zebranego materiału i analiz oraz wniosków. W autoreferacie zawarto cztery publikacje wchodzące w skład rozprawy, życiorys, bibliografię oraz oświadczenia współautorów o wkładzie pracy poświadczony podpisami.

Cel, hipoteza i zakres pracy

Autor ocenianej rozprawy doktorskiej postawił hipotezę badawczą, w myśl której odpady z tworzyw sztucznych przedostające się do środowiska w wyniku trwałego procesu (bio-)degradacji prowadzą do zmian chemicznych i mikrobiologicznych w środowisku otaczającym składowisko odpadów, które mogą stanowić zagrożenie dla zdrowia człowieka. Konsekwentnie, główne cele pracy stanowiły próbę weryfikacji tak postawionego pytania badawczego. Zakres przeprowadzonych badań obejmował takie działania, jak: potwierdzenie zachodzenia procesu (bio-)degradacji w pobranych próbkach tworzyw sztucznych; identyfikację pobranych próbek odpadów z tworzyw sztucznych jako materiałów otrzymywanych z surowców ropopochodnych; obserwację zmian w strukturze tworzywa sztucznego za pomocą technik mikroskopowych; oznaczanie podstawowych parametrów fizykochemicznych gleby pobranej ze składowiska odpadów; oznaczane w glebie zawartości metali, kationów i anionów oraz lotnych związków organicznych (LZO), a także identyfikację i oszacowanie stężenia zanieczyszczeń organicznych w ekstraktach z gleby; identyfikację LZO w próbkach powietrza; analizę ekotoksyczności gleby. Następnie wyniki poddano analizie w celu identyfikacji ryzyka dla środowiska i zdrowia człowieka powstającego na skutek procesu (bio-)degradacji produktów polimerowych.

Metodyka badań

Praca wyróżnia się szerokim zakresem zastosowanych metod badań służących weryfikacji założonej hipotezy badawczej. Autor w ramach prowadzonych badań dotarł do tworzyw sztucznych podlegających procesowi biodegradacji w okresie 60 lat. Było to możliwe dzięki trwającej przebudowie składowiska i odślanianiu kolejnych warstw odpadów. Na potrzeby badań zbierano również próbki gleby bezpośrednio przylegające do odpadów. W sumie zebrano 26 próbek odpadów z tworzyw sztucznych, 13 próbek gleby oraz 5 próbek powietrza. Odpady badano m.in. metodą Spektroskopii Fourierowskiej w Podczerwieni (FTIR), Mikroskopii Elektronowej Skaningowej (SEM) z mikroskopem elektronowym, różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), przeprowadzono badania żywotności bakterii na odpadach za pomocą zestawu Live/Dead BacLight z wykorzystaniem konfokalnego mikroskopu laserowego. Gleby badano metodą chromatografii gazowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas (OC-GC-MS/MS), chromatografii jonowej, spektrometrii mas sprzężonej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-ES/MS). Próbki powietrza analizowano techniką desorpcji termicznej w połączeniu z chromatografią gazową/spektrometrią mas (TD-GC-MS). Zebrane próbki analizowano również takimi testami ekotoksykologicznymi, jak: Phytotoxkit FTM, Microtox[®] oraz Ostracodtoxkit[®]. Uzyskane wyniki poddano dokładnej analizie statystycznej. Zastosowanie tak szerokiego spektrum metod badawczych budzi uznanie oraz świadczy o kompleksowym podejściu Doktoranta do rozpatrywanego problemu.

Opis badania i ocena merytoryczna

Doktorant w pierwszej kolejności przeprowadził badania mające na celu identyfikację tworzyw sztucznych występujących w analizowanym składowisku. Opisane w pierwszej z cyklu publikacji pomiary wykazały, że głównym składnikiem tworzyw sztucznych był polipropylen. Wykazano też, występowanie na polimerze struktur wskazujących na aktywność mikroorganizmów, które utworzyły na polipropylenie żywotny biofilm. Zaobserwowano zmiany na powierzchni polipropylenu o charakterze rozwarstwienia, w wyniku którego utworzyły się cząsteczki mikroplastiku. W drugiej publikacji Doktorant przeprowadził badania próbek gleby i powietrza pobranych z wybranego składowiska odpadów komunalnych. W glebach stwierdzono obecność dodatków do tworzyw sztucznych o potencjale toksycznym np. ftalanów. Ponadto, badane gleby wykazywały właściwości fitotoksyczne oraz działanie hormetyczne w stosunku do bakterii testowych *Aliivibrio fischeri*. Stwierdzono też, że zarówno w powietrzu, jak w glebie występują podwyższone ilości bakterii oraz grzybów względem obszaru referencyjnego. Na tej podstawie wykazano, że składowisko odpadów komunalnych może przyczyniać się do istotnego skażenia środowiska oraz stanowić zagrożenie dla zdrowia ludzi. W trzeciej pracy z cyklu skupiono się na odpadach z polietylenu pochodzących ze starego składowiska odpadów komunalnych, działającego od 1960 roku. Takie podejście umożliwiło analizę procesów biodegradacji zachodzących w okresie kilkudziesięciu lat. Niewątpliwym atutem pracy była możliwość dotarcia z osobna do odpadów ułożonych w warstwach, bez ich zmieszania. W rezultacie możliwym było uzyskanie wiedzy na temat dynamiki i mechanizmu procesu biodegradacji. Opisany mechanizm biodegradacji tworzyw polega na hydrolizie struktury tworzywa sztucznego, powodującej pęknięcia, a następnie na fragmentacji. Kolejna faza wiąże się z penetracją struktury tworzywa sztucznego przez mikroorganizmy, które tworzą w tych miejscach kolonie i prowadzą do rozwoju biofilmu. Stwierdzono, że mikroorganizmy tworzą kolonie głównie wokół obszarów o znacznym rozwarstwieniu w strukturze tworzyw, nawet po 60 latach składowania. Oszacowano, że całkowity czas trwania biodegradacji odpadów z tworzyw sztucznych wynosi 670 lat, a główny wpływ ma degradacja hydrolityczna. W ostatniej pracy z zaprezentowanego cyklu skupiono się na badaniu długoterminowego procesu biodegradacji polietylenu i jego wpływu na środowisko oraz na zdrowie ludzi. Uzyskane wyniki badań wskazały na obecność w glebie substancji będących dodatkami do struktury polietylenu np. ftalanów, chlorowcowanych substancji organicznych czy też metali ciężkich. W glebach spod powierzchni składowiska odnotowano właściwości fitotoksyczne badanego materiału oraz toksyczność ostrą wobec *Aliivibrio fischeri*, a na wszystkich poziomach wysoką śmiertelność *Heterocypris incongruens*. Najbardziej zanieczyszczone pokłady znajdowały się w środkowych warstwach składowiska, czyli obejmujących tworzywa sztuczne zdeponowane w latach 80-tych i 90-tych XX wieku. Autor powiązał ten fakt z przemianami gospodarczymi w Polsce, kiedy nastąpił znaczny napływ produktów z krajów zachodnich, a także wzrosła produkcja oraz popyt na tworzywa sztuczne, zwłaszcza na polietylen. Migracja substancji zanieczyszczających, w szczególności metali ciężkich i dodatków, stwarza zagrożenia dla środowiska. Poza zagrożeniem

chemicznym występuje również niebezpieczeństwo infiltracji mikroorganizmów, w tym potencjalnie patogenów, do struktur polietylenu i następnie do otaczającego środowiska przez dno składowiska odpadów. W pracy badaniem objęto także lotne związki organiczne w pobranych próbkach powietrza z różnych warstw składowiska komunalnego. Najwyższe całkowite stężenie LZO wykryto w głębszych warstwach składowiska odpadów, co sugeruje możliwą migrację substancji toksycznych nie tylko do warstwy pod składowiskiem przez glebę, ale także do powietrza, prowadząc do jego zanieczyszczenia. Podsumowując, wyniki uzyskane w pracach Doktoranta wskazują na pilną potrzebę rekultywacji terenów składowiska odpadów komunalnych, utworzenia odpowiednich systemów monitorowania, jak również polepszenia praktyk gospodarowania odpadami. Autor podsumował pracę następującymi wnioskami:

1. Proces (bio-)degradacji tworzyw sztucznych (głównie PE), przebiegający w środowisku glebowym, opiera się w pierwszym etapie głównie na wymywaniu dodatków (stanowiących nawet do 55% masy plastiku);
2. Zmiany w strukturze polimeru PE, w obserwowanym czasie ok. 60 lat, zachodzą bardzo powoli, co wskazuje na słabe oddziaływanie czynników fizycznych takich, jak temperatura czy promieniowanie UV;
3. Łuszcząca się powierzchnia plastiku stanowi miejsce kolonizacji PE przez mikroorganizmy, które mając zdolność tworzenia biofilmów wewnątrz struktury plastikowej, zwiększając swoją przeżywalność;
4. Łuszcząca się powierzchnia plastiku generuje powstawanie mikroplastiku i nanoplastiku;
5. Do gleby, w której deponowany był PE, migrują związki będące składnikami dodatków do plastiku, które poprawiają funkcjonalność tworzyw;
6. Gleba, zanieczyszczona związkami emitowanymi z PE, stanowi zagrożenie dla środowiska i zdrowia ludzkiego poprzez transport drogą powietrzną (porywy wiatru), oraz transport w glebie, który prowadzi do zanieczyszczenia wód gruntowych;
7. Migracja zanieczyszczeń, zwłaszcza metali ciężkich (które charakteryzują się wolną migracją), w kierunku głębokich warstw i na dno, podkreśla kluczowe znaczenie konieczności likwidacji takich składowisk, wprowadzenia systemów monitorowania i optymalizacji praktyk zarządzania odpadami w celu zmniejszenia licznych ryzyk dla środowiska;
8. Rozwój mikroorganizmów, w tym patogennych, w przestrzeniach łuszczących się struktur plastiku, dodatkowo zwiększa czynniki ryzyka środowiskowego i zdrowotnego.

Biorąc pod uwagę powyższe, zaprezentowaną pracę pod względem merytorycznym oceniam bardzo wysoko. Na podkreślenie zasługuje szeroki zakres zastosowanych technik badawczych wykonanych z wykorzystaniem nowoczesnej aparatury analitycznej, jak również jej wieloaspektowość oraz płynące z niej konkluzje.

Podsumowanie i wnioski końcowe

Po szczegółowej analizie rozprawy stwierdzam, że Pan mgr inż. Vladyslav Redko wykazał się dużą wiedzą z zakresu chemii środowiska, toksykologii środowiskowej oraz ekotoksykologii, a także opanowaniem i sprawnym postępowaniem się warsztatem badawczym. Autor wykazał się również umiejętnością korzystania z dotychczasowego dorobku nauki w przedmiotowym zakresie badań. Rozprawa doktorska mgr inż. Vladyslav Redko „Identyfikacja ryzyka dla środowiska i zdrowia człowieka, powstającego podczas procesu biodegradacji produktów polimerowych” stanowi oryginalny, uzasadniony oraz twórczy wkład w dyscyplinę nauki o zdrowiu. Rozprawa zawiera poprawnie sformułowany i rozwiązany problem badawczy, a także stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Wobec powyższego, z ogromną przyjemnością stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim, które określono w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r., poz. 478 ze zmianami) w sprawie kryteriów oceny osiągnięć osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora. W związku z powyższym, wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauk o Zdrowiu Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego o dopuszczenie Pana mgr inż. Vladyslawa Redko do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponieważ przedstawiona rozprawa wyraźnie wykracza poza typowy poziom przyjęty dla rozpraw doktorskich w dyscyplinie nauki o zdrowiu, wnioskuję o jej wyróżnienie.

KIEROWNIK
Katedry Zdrowia Środowiskowego
Śląskiego Uniwersytetu Medycznego w Katowicach
Dziubań
dr hab. n. o. zdrowiu Grzegorz Dziubań, prof. SUM