



**POLITECHNIKA  
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY

Gdańsk, 15.10.2023 r.

Politechnika Gdańska  
Wydział Chemiczny  
ul. G. Narutowicza 11/12  
80-233 Gdańsk  
dr hab. inż. Justyna Kucińska-Lipka, prof. PG  
tel. 668376436  
e-mail: juskucin@pg.edu.pl

### **Recenzja**

**rozprawy doktorskiej mgr inż. Vladyslava Redko**

**„ENVIRONMENT AND HUMAN HEALTH HAZARD IDENTIFICATION  
ARISING FROM THE BIODEGRADATION PROCESS OF POLYMER PRODUCTS”-  
„IDENTYFIKACJA RYZYKA DLA ŚRODOWISKA I ZDROWIA  
CZŁOWIEKA, POWSTAJĄCEGO PODCZAS PROCESU BIODEGRADACJI  
PRODUKTÓW POLIMEROWYCH.”**

#### **1. Uwagi ogólne**

Praca doktorska dotyczy badań prowadzonych w celu oceny wpływu degradacji odpadów z tworzyw sztucznych na zmiany chemiczne i mikrobiologiczne w środowisku, które stanowią zagrożenie dla zdrowia człowieka. Tematyka pracy jest aktualna, gdyż tworzywa sztuczne cieszą się ogromnym popytem na całym świecie ze względu na ich trwałość, koszt jak i prosty proces przetwórstwa oraz możliwość dostosowania do wielu zastosowań. Wymagający rynek konsumencki przyczynił się do wprowadzania na rynek wielu nowych dodatków do tworzyw sztucznych, aby dostosować je do coraz szerszej grupy zastosowań. Ten proces przyczynił się do zwiększenia się ilości możliwych rodzajów oddziaływań tego typu produktów na środowisko podczas degradacji. Ogromną część odpadów z tworzyw sztucznych stanowią użytkowe opakowania, które zamiast do punktów selektywnej zbiórki trafiają bezpośrednio



do środowiska w tym mórz i oceanów. W przemyśle opakowaniowym najczęściej mamy do czynienia z dwoma rodzajami polimerów: polietylen (PE) i polipropylen (PP), które to używane są w produkcji różnych przedmiotów, takich jak torby, pojemniki czy butelki. Poużytkowe wyroby z tych tworzyw według wytycznych powinny trafiać do ponownego obrotu w postaci materiałów recyklingowych. Niestety często proces ich oczyszczania jest nieekonomiczny, przez co trafiają na składowiska, gdzie ulegają powolnej degradacji.

Mechanizmy degradacji polimerów mogą przebiegać w różnych środowiskach i pod wpływem różnych czynników, jednakże należy pamiętać, iż są to procesy długotrwałe i wieloetapowe, które mogą być zależne nie tylko od rodzaju polimeru, lecz także dodatków, głównie w postaci napelniaczy zarówno aktywnych jak i nieaktywnych stosowanych w procesie produkcji.

Przedstawiony do recenzji zbiór materiałów w postaci:

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, 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* – publikacja w trakcie recenzji w dniu 12.10.2023 zaakceptowana

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* - publikacja w trakcie recenzji

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*- publikacja przesłana do czasopisma

dotyczy rozwiązania problemów oceny wpływu degradacji tworzyw sztucznych na składowiskach odpadów komunalnych na środowisko. Oczywiście istnieją prace w tym temacie, jednakże Doktorant zaproponował w rozprawie doktorskiej nowe podejście wykorzystujące badania zarówno gleby jak i powietrza próbek, których składowania wynosiło ok. 60 lat.

Rozprawa doktorska napisana jest jako opis czterech materiałów publikacyjnych na różnym stopniu procedury edytorskiej.



Praca napisana jest w sposób klarowny i nie budzi zastrzeżeń pod względem edycyjnym i merytorycznym, każda publikacja składa się z podrozdziałów, w których opisano szczegółowo zagadnienia główne, nowość, metodykę, badania, przedstawiono analizę wyników i wnioski.

## 2. Cel rozprawy i zadania szczegółowe

Odpady z tworzyw sztucznych składowane na miejskich wysypiskach pochodzą z frakcji zmieszanej i nie są poddawane procesowi dalszego recyklingu. W obecnym czasie coraz większy procent tych odpadów jest zagospodarowywany, ale należy pamiętać, iż proces ich składowania trwa dziesiątki lat i, zalegając na kwaterach, podlegają wpływowi różnorodnych czynników środowiskowych, które uruchamiają procesy degradacyjne. W trakcie tych procesów powstają mikroplastiki jak również mogą być uwalniane związki stosowane jako napelniacze tworzyw sztucznych. W miejscu kontaktu plastiku z glebą, poziom stężeń związków wymywanych z tworzyw sztucznych może być znacząco wysoki, a nieprawidłowe zabezpieczenie składowiska może powodować migrację tych składników do gleby i wód podziemnych, prowadząc do znaczących zmian w jakości chemicznej i mikrobiologicznej środowiska.

Celem pracy jest interdyscyplinarne i kompleksowe określenie zmian w środowisku (wodnym czy glebowym), w którym zachodzi proces degradacji.

Główne cele badań wykonanych w ramach niniejszej pracy doktorskiej skupiały się na:

- Ocenie zmian w strukturze odpadów z tworzyw sztucznych podczas (bio-)degradacji.
- Ocenie zmian zachodzących w środowisku otaczającym składowisko odpadów, mogących stwarzać ryzyko dla zdrowia ludzkiego.

W ramach realizacji zadań związanych z badaniem zmian w strukturze tworzyw sztucznych określono:

- Zachodzenie procesu (bio-)degradacji w pobranych próbkach tworzyw sztucznych.
- Rodzaj pobranych próbek odpadów z tworzyw sztucznych, jako materiałów otrzymywanych z surowców ropopochodnych.
- Zmiany w strukturze tworzywa sztucznego, obserwowane za pomocą technik mikroskopowych.

Druga część badań ukierunkowana była na ocenę zmian w środowisku i obejmowała:

- Oznaczanie podstawowych parametrów fizyko-chemicznych gleby;



•Oznaczanie w glebie metali, kationów i anionów oraz lotnych związków organicznych (LZO), a także identyfikację i oszacowanie zanieczyszczeń organicznych w ekstraktach z gleby;

- Identyfikację LZO w próbkach powietrza;
- Analizę ekotoksyczności gleby.

Na podstawie wyników utworzono bazy danych, które poddano kompleksowej analizie w celu identyfikacji ryzyka dla środowiska i zdrowia człowieka powstającego na skutek procesu (bio-)degradacji produktów polimerowych.

Cel rozprawy doktorskiej oraz zadania szczegółowe zostały sformułowane jasno i klarownie, a badania wykonane w ramach tych zadań nie budzą większych zastrzeżeń. Moje wątpliwości skierowane są na pobieżną analizę strukturalną badanych materiałów, braku uwzględnienia wielowarstwowych kompozytów polimerowych w rozważaniach (często stosowanych jako folie pokrywające pojemniki np. z mięsem) a także brak dyskusji na temat postępu w jakości wytwarzanych polimerów na przestrzeni lat i wpływu tego postępu na możliwą degradację. Szczególnie ta ostatnia kwestia zasługuje na rozwinięcie podczas publicznej obrony, gdyż wnioski wyciągane z degradacji 60-letnich próbek, niekoniecznie mogą się odnosić do polimerów wytwarzanych przy użyciu nowoczesnych katalizatorów i procesów produkcyjnych.

### **3. Krótkie omówienie rozprawy doktorskiej**

Prace badawcze w ramach przewodu doktorskiego były prowadzone etapowo, a ich realizacja doprowadziła do osiągnięcia zamierzonego celu. Przeprowadzone prace eksperymentalne opisane w manuskryptach za każdym razem zostały poprzedzone dość krytycznym przeglądem literatury przedmiotu, gdzie Doktorant opisał m. in.: opis rynku tworzyw sztucznych na świecie i w Polsce, przedstawił właściwości tworzyw sztucznych wpływające na ich popularność, mechanizmy degradacji polimerów. Przedstawił również istniejące metody określania postępu w procesie degradacji m.in. za pomocą technik spektroskopowych, mikroskopowych czy mikrobiologicznych. Opisany został również sposób badania wpływu degradacji tworzyw sztucznych na środowisko.

Należy w tym miejscu podkreślić, że każdy wstęp teoretyczny był napisany dobrze, szczegółowo, a konstrukcja manuskryptów wprowadza stopniowo w zagadnienia badawcze.



Prace badawcze obejmowały natomiast: możliwość użycia wybranych technik badawczych do oceny procesu degradacji tworzyw sztucznych, określenia wpływu degradujących tworzyw sztucznych na zanieczyszczenie środowiska oraz analizę dotychczas otrzymanych danych badawczych w celu krytycznej oceny oddziaływań produktów degradacji tworzyw sztucznych na środowisko, zarówno w ujęciu krótkoterminowym (5 lat), jak i długoterminowym (60 lat). Badania zostały przeprowadzone w sposób przemyślany a rezultaty badań podparte użyciem różnorodnych metod badawczych.

Pozyskana wiedza i informacje z tych badań pozwoliły osiągnąć postawiony cel rozprawy doktorskiej.

#### **4. Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej**

Tematyka pracy doktorskiej jest ciekawa i ważna z punktu widzenia pozyskania informacji na temat wpływu procesu i produktów degradacji tworzyw sztucznych na środowisko. Najważniejszym elementem rozprawy, podlegającym szczegółowej ocenie są wyniki badań przedstawione w rozprawie doktorskiej. Wyniki powinny stanowić oryginalne rozwiązanie postawionego problemu naukowego. Z pełnym przekonaniem mogę stwierdzić, że przedstawione wyniki prac badawczych spełniają powyższy warunek i wskazują na umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych, krytycznej dyskusji wyników oraz formułowania na ich podstawie istotnych wniosków. Wniosek ten uzasadnia: opis prowadzonych badań, dyskusja wyników oraz sformułowane konkluzje, które potwierdziły właściwe zaplanowanie a także wykonanie prac eksperymentalnych doprowadzając Doktoranta do realizacji głównego celu rozprawy doktorskiej. Część z prowadzonych badań została już opublikowana w prestiżowym czasopiśmie z 95 percentyla, co dodatkowo potwierdza istotność podjętego tematu oraz uzyskanych wyników i wniosków.

Przedstawione w recenzowanej pracy doktorskiej rezultaty badań wnoszą wg mnie elementy nowości w rozwoju nauki dotyczącej degradacji tworzyw sztucznych i wpływu tego procesu na środowisko naturalne. Do najważniejszych osiągnięć Doktoranta zaliczyłabym:

1. Opisanie folii polipropylenowych jako źródła źródłem ogromnej ilości mikroplastików, co prawdopodobnie doprowadziło do niekontrolowanego skażenia powietrza i gleby na składowisku odpadów.
2. Zaobserwowanie na powierzchni tworzywa sztucznego żywych komórek bakteryjnych, prawdopodobnie tworzących biofilm, co może sugerować, że udało im się rozłożyć



starą folię PP, co z kolei mogło doprowadzić do uwolnienia różnych dodatków, które mogą okazać się szkodliwe dla środowiska i zdrowia ludzkiego. Różnorodność bakterii znalezionych na umytej folii w porównaniu z niemytą była 2 razy mniejsza, co sugeruje, że tylko kilka taksonów ma bliski kontakt z folią PP. Co ważne, ilość bakterii stwierdzona na umytej folii była 1000 razy mniejsza niż w glebie, która pomimo potencjalnie szkodliwej zawartości wydaje się dobrym środowiskiem dla rozwoju bakterii.

3. Ujawnienie obecności licznych uwolnionych substancji chemicznych o toksycznych i potencjalnie toksycznych skutkach w glebie wokół degradujących tworzyw sztucznych. Zaobserwowano również zwiększoną aktywność bakterii i grzybów w glebie, sugerując, że proces degradacji powoduje wzrost aktywności biochemicznej, co może mieć potencjalny wpływ zarówno na zdrowie środowiska, jak i dobrostan ludzi.
4. Przedstawienie możliwych następujących po sobie mechanizmów biodegradacji tworzyw sztucznych na podstawie analizy wyników badań. Proponowana kolejność to hydroliza struktury polimerów a następnie oddziaływania mikroorganizmów z powierzchnią polimeru.

Do przedstawionych wyników w pracy mam jednak kilka uwag i komentarzy, które nie wpływają znacząco na moją ogólną ocenę rozprawy doktorskiej:

1. Dlaczego podczas dyskusji badań mających na celu identyfikację polimeru, nie wzięto pod uwagę możliwości istnienia materiałów kompozytowych, szczególnie biorąc pod uwagę pojawianie się dwóch maksimów w krzywych DSC oraz sygnały pochodzące od wiązań m.in. vO-H w badaniu FTIR?
2. W opisie miejsc pobierania próbek w publikacji 2 występuje błąd – nie zgadzają się współrzędne punktu pobierania próbek referencyjnych lub podana odległość, ponieważ kierując się podanymi współrzędnymi otrzymujemy odległość ok. 55 km, a nie 1,16 km jak podano w tekście.
3. W rozważaniach na temat wpływu składowiska odpadów oraz występujących w nim tworzyw sztucznych na środowisko w publikacji 2 pomięto bliską obecność elektrowni biogazowej, która może wpływać na wyniki przede wszystkim badań powietrza.
4. W publikacji 3 nie przedstawiono krzywych FTIR, mimo przywołania ich w tekście, co uniemożliwia weryfikację przedstawionej analizy.



5. W mojej ocenie wykorzystanie jedynie analizy DSC luźno powiązanej z FTIR do określenia typu polimeru w publikacjach 1 i 3 jest niewystarczające, także z uwagi na brak przedstawienia krzywych (publikacja 3), co uniemożliwia weryfikację przedstawionych analiz, co częściowo pokrywa się z uwagą 1.
6. Przy prezentacji zdjęć zarówno z mikroskopii fluorescencyjnej, jak i elektronowej, brak jest porównania do próbek referencyjnych.
7. W publikacji 4, w przypadku wyników badania zawartości metali ciężkich w glebie nie podano błędu pomiarowego, przez co moim zdaniem ciężko jest wyciągnąć wnioski na temat występowania trendów.

Inne drobne uwagi oraz komentarze zostały zawarte w punkcie "Ocena formy redakcyjnej rozprawy".

#### **5. Ocena formy redakcyjnej rozprawy**

Mimo należytej staranności Doktorant nie ustrzegł się błędów edytorskich, stylistycznych czy drobnych merytorycznych. Poniżej przedstawione są przykłady wymienionych błędów:

1. W wielu miejscach występują błędy przy podawaniu wartości z jednostką, np.: „1m”, gdzie powinno być „1 m”, podobnie w przypadku podawania temperatur.
2. W wielu miejscach występują błędy przy podawaniu wartości z częściami dziesiętymi i setnymi – czasem jest używany przecinek a czasem kropka.
3. W wielu przypadkach przedstawione wykresy i zdjęcia są niskiej jakości, a skala w zdjęciach mikroskopowych jest nieczytelna i nie opisana w podpisie rysunku.
4. W kilku miejscach występują różne rodzaje czcionek np. wers 501 w publikacji 2.
5. W kilku miejscach naprzemiennie używane są sformułowania „trip”, „company” co powoduje niepotrzebne zamieszanie.

Reasumując należy to jeszcze raz podkreślić pod względem edytorskim, szaty graficznej, piśmiennictwa przedstawiony zbiór prac do recenzji należy ocenić pozytywnie.

#### **6. Podsumowanie recenzji**

Na zakończenie recenzji chciałabym podkreślić, że rozprawa doktorska mgr inż. Vladyslava Redko „ENVIRONMENT AND HUMAN HEALTH HAZARD IDENTIFICATION ARISING FROM THE BIODEGRADATION PROCESS OF POLYMER PRODUCTS”- „IDENTYFIKACJA RYZYKA DLA ŚRODOWISKA I ZDROWIA CZŁOWIEKA,



**POLITECHNIKA  
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY

POWSTAJĄCEGO PODCZAS PROCESU BIODEGRADACJI PRODUKTÓW POLIMEROWYCH.”, przedstawia znaczącą wartość naukową oraz w pewnym sensie aplikacyjną, co jest szczególnie ważne przy awansie naukowym na stopień doktora nauk o zdrowiu. Moja ostateczna ocena rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Vladysłava Redko jest jednoznacznie pozytywna. Otrzymane wyniki badań wzbogacają wiedzę na temat identyfikacji ryzyka dla środowiska i zdrowia człowieka, powstającego podczas procesów degradacji tworzyw sztucznych pochodzących ze składowanych materiałów opakowaniowych. Doktorant wykazał się umiejętnością posługiwania się nowoczesną aparaturą analityczną, planowaniem badań, dyskusją uzyskanych wyników oraz sformułowaniem poprawnych konkluzji.

**Uważam że rozprawa doktorska spełnia ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane doktorantom określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2022 r., poz. 574 z późn. zm.). W związku z powyższym zwracam się do Rady Dyscypliny Nauk o Zdrowiu Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego o dopuszczenie Pana mgr inż. Vladysłava Redko do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

**Jednocześnie z uwagi, iż praca posiada szczególne walory poznawcze, użytkowe i aplikacyjne oraz na bardzo wysoki poziom, biorąc pod uwagę rangę rozwiązywanego problemu oraz zakres i jakość przeprowadzonych badań (opisane w powyższej recenzji), wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauk o Zdrowiu Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Vladysłava Redko.**

POLITECHNIKA GDAŃSKA  
WYDZIAŁ CHEMICZNY  
Katedra Technologii Polimerów  
*Justyna Kucińska-Lipka*  
dr hab. inż. Justyna Kucińska-Lipka,  
prof. uczelni