



Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Poznań, 29.01.2023r.

dr hab. Jolanta Tomaszewska-Gras, prof. UPP
Katedra Zarządzania Jakością i Bezpieczeństwem Żywności
Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Jacka Cybulskiego

pt.: „Ocena jakości wody pitnej pochodzącej z ujęć dla miasta Szczecina pod kątem
obecności wybranych ksenobiotyków” ,

wykonanej pod kierunkiem prof. ZUT dr hab. inż. Agaty Witczak

Podstawa formalna wykonania recenzji: Uchwała Senatu Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie z dnia 5 grudnia 2022 roku.

Podstawa prawna wykonania recenzji: Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 20 lipca 2018 roku (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późniejszymi zmianami).

1. Celowość podjętej problematyki badawczej oraz ocena tematu rozprawy

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Jacka Cybulskiego dotyczy oceny stopnia zanieczyszczenia wody i ścieków pochodzących z ujęć miasta Szczecina oraz oceny efektywności usuwania ksenobiotyków w procesach uzdatniania wody i oczyszczania ścieków.

Zanieczyszczenie wód śródlądowych i morskich jak również ścieków toksycznymi związkami chemicznymi staje się coraz poważniejszym ogólnoswiatowym problemem, szczególnie w kontekście obecności chlorowcowych pochodnych związków organicznych i pierwiastków metali ciężkich. Woda to podstawowy składnik większości produktów żywnościowych, jest niezbędna do uprawy roślin, hodowli zwierząt a także w przetwórstwie żywności. Dodatkowo jest nieodzowna w codziennym życiu każdego konsumenta do przygotowywania napojów czy posiłków. To sprawia, że ryzyko narażenia na obecność związków toksycznych w wodzie jest jeszcze większe, gdyż jest ona spożywana nieustająco a ponadto zazwyczaj z tego samego źródła, w przeciwieństwie do produktów żywnościowych, gdzie mamy większą różnorodność wyboru rodzaju produktów czy producentów. Dodatkowo, ani prawodawstwo unijne ani krajowe nie reguluje limitów zanieczyszczeń dla kancerogennych związków dioksyn czy polichlorowanych bifenyli, w przeciwieństwie do żywności, dla której limity ich zawartości są ujęte w Rozporządzeniu WE nr 1881/2006. Z tego względu uważam za w pełni uzasadnione podjęcie takich badań, szczególnie, że recenzowana praca została wykonana w Katedrze Toksykologii, Technologii Mleczarskiej i Przechowalnictwa Żywności, Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, pod kierunkiem prof. ZUT dr hab. inż. Agaty Witczak, której zainteresowania badawcze od wielu lat skupiają się na

problematyce zanieczyszczeń chemicznych żywności. Ksenobiotyki niestety występują w całym łańcuchu troficznym poczynając od gleby, roślin i zwierząt a kończąc na człowieku, którego organy mogą je kumulować przez szereg lat, a w wyniku stałej intoksykacji powodować problemy zdrowotne, ujawniające się po wielu latach. Stad uważam, że kwestie zanieczyszczenia wody powinny być traktowane priorytetowo, jako jedne z ważniejszych zagrożeń dla zdrowia ludzi. Tytuł pracy odnoszący się do cyklu publikacji odpowiada celowi i treści rozprawy. Zakres badań przedstawiony w dysertacji świadczy o skupieniu się Doktoranta na interesujących i ważnych problemach związanych z bezpieczeństwem zdrowotnym konsumentów. Jedyna kwestia, na którą z racji bycia recenzentem chciałabym zwrócić uwagę, to użycie słowa „jakość” w tytule rozprawy, będącym w moim odczuciu, określeniem znacznie szerszym, obejmującym ocenę zanieczyszczeń zarówno chemicznych jak i mikrobiologicznych, których w pracy nie badano. Myślę, że sformułowanie „Ocena wybranych zanieczyszczeń chemicznych wody...” byłoby bardziej precyzyjne.

Podsumowując uważam, że tematyka badań podjęta przez Doktoranta jest niezwykle istotna i trafnie dobrana. Fakt dużego ryzyka zanieczyszczenia środowiska badanymi ksenobiotykami, ich wysokiej bioakumulacji, biomagnifikacji jak również toksyczności dla organizmów żywych, w pełni uzasadnia celowość przeprowadzonych badań. Mając na uwadze znaczenie powyższych kwestii uważam, że praca dostarcza nowej wiedzy, nie tylko w aspekcie badań podstawowych ale również aplikacyjnych.

2. Ogólna charakterystyka i ocena formalna pracy

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska jest spójnym tematycznie opracowaniem, na które składa się pięć publikacji: dwóch artykułów przeglądowych oraz trzech oryginalnych prac twórczych:

- P1.** Cybulski J., Witczak A., Pokorska-Niewiada K., Zdyb M. 2019. Wybrane ksenobiotyki organiczne w wodzie pitnej w kontekście ryzyka zdrowotnego konsumenta. *Kosmos* 68(4), 659-667.
- P2.** Cybulski J., Pokorska-Niewiada K., Witczak A. 2019. Drinking water quality in the aspect of the presence of potentially toxic trace elements. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych* 598, 15-27.
- P3.** Cybulski J., Witczak A. Pokorska-Niewiada K. 2021. The effect of water and sewage treatment on reducing residues of selected organochlorine pesticides in Szczecin (Poland). *Water Air Soil Pollution* 232, 310.
- P4.** Cybulski J., Witczak A., Pokorska-Niewiada K. 2022. Influence of water treatment and wastewater treatment on the changes in residues of important elements in drinking water. *Molecules* 27, 972.
- P5.** Cybulski J., Witczak A., Pokorska-Niewiada K. 2022. Residues of endocrinedisrupting PCBs in drinking water - influence of water and wastewater treatment in Szczecin (Poland). *Urban Water Journal* 1-9.

Dwie prace przeglądowe (P1, P2) opublikowane zostały w wydawnictwach polskich (pierwsza w języku polskim, druga w języku angielskim), natomiast trzy oryginalne prace twórcze (P3, P4, P5), opublikowano w anglojęzycznych, recenzowanych czasopismach naukowych, indeksowanych przez Journal Citation Report, o sumarycznym wskaźniku Impact

Factor (wg roku 2020) 9,013 (min. 2,081, max. 4,412). Łączna liczba punktów wszystkich pięciu publikacji, obliczona zgodnie z komunikatem MEiN z 2021 roku jest równa 350 punktów (przy wartości minimalnej 20 i maksymalnej 100 punktów dla dwóch publikacji). Jedyną moją uwagą do tego aspektu opracowania, dotyczy podania wskaźnika Impact Factor z 2020 rok a nie jak to jest zazwyczaj przyjęte albo z roku publikacji albo wg ostatnich dostępnych danych. Wszystkie prace miały charakter zespołowy, jednakże Doktorant we wszystkich jest pierwszym autorem, co świadczy o jego wiodącej roli, co potwierdzają także zadeklarowane w oddzielnych oświadczeniach udziały doktoranta na poziomie 60%. Oświadczenia współautorów potwierdzające udział Doktoranta zostały załączone wraz z publikacjami. We wszystkich pracach Doktorant współuczestniczył m. in. w opracowaniu koncepcji badań oraz planowaniu doświadczeń, przeprowadzaniu badań laboratoryjnych, interpretacji wyników oraz przygotowywaniu manuskryptów. Godny podkreślenia jest fakt, że w czterech z pięciu publikacji pełnił on także funkcję autora korespondencyjnego, co dowodzi jego wiodącej roli w procesie publikacyjnym. Powyższe dane wskazują na znaczny potencjał i przygotowanie Autora dysertacji do samodzielnej pracy naukowej. Przedstawiony do recenzji zbiór publikacji został ponadto uzupełniony o 34-stronnicowy autoreferat, stanowiący syntezę załączonych publikacji i podsumowujący uzyskane wyniki. Obejmuje on streszczenie w języku polskim i angielskim, wykaz publikacji stanowiących osiągnięcia naukowe, wykaz skrótów, przegląd piśmiennictwa, hipotezy badawcze i cele, materiał i metody badawcze, omówienie najważniejszych rezultatów, wnioski oraz bibliografię.

Podsumowując, stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska spełnia wymogi formalne, niezbędne przy ubieganiu się o stopień naukowy doktora.

3. Ocena merytoryczna pracy

3.1. Przegląd piśmiennictwa

Ocena przeglądu piśmiennictwa w niniejszej recenzji, opiera się głównie na dwóch artykułach przeglądowych, wchodzących w skład osiągnięcia Doktoranta. Dołączenie prac przeglądowych do zbioru publikacji jako osiągnięcie, uważam za cenne i słuszne, gdyż dowodzi nabycia umiejętności Doktoranta do pisania tego typu prac a także szerokiego rozeznania podjętego tematu. W tym miejscu jednakże chciałabym zwrócić uwagę na rozbieżność podanego tytułu pierwszej publikacji (P1) w spisie na stronie 7 autoreferatu, brzmiącego: „*Wybrane ksenobiotyki organiczne w wodzie pitnej w kontekście ryzyka zdrowotnego konsumenta*” z faktycznym tytułem znajdującym się na pierwszej stronie publikacji: „*Wybrane ksenobiotyki organiczne w wodzie pitnej a zagrożenia zdrowotne*”. Praca ta jest pierwszą publikacją z całego cyklu, opublikowaną w 2019 roku w czasopiśmie „*Kosmos*”. W artykule tym Doktorant wraz ze Współautorami podejmuje kwestie obowiązujących przepisów unijnych i krajowych, regulujących parametry jakościowe wody. Odnosząc się do wspomnianych dokumentów prawnych warto sobie uświadomić, że zarówno dyrektywa unijna 2020/2184 jak również krajowe rozporządzenie (Dz.U 2017.2294) posługuje się terminem „woda przeznaczona do spożycia przez ludzi” a nie „woda pitna”. W związku z tym proszę o wyjaśnienie czy te dwa terminy można używać zamiennie (czy są to synonimy). Odnosząc się do przeglądu

przedstawionego przez Doktoranta w pierwszej publikacji (P1), należy podkreślić mnogość omówionych zanieczyszczeń takich jak polichlorowane bifenyle, dioksyny, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, trihalometany, chloroorganiczne pestycydy, które scharakteryzowano w kontekście stwierdzonych stężeń w wodzie jak również rejonów świata ich występowania. Jedynie opis zagrożeń zdrowotnych związanych z wymienionymi związkami wydaje się nieco lakoniczny, w kontekście tylko jednej strony poświęconej temu tematowi w stosunku do ośmiu stron całego artykułu. Natomiast na uznanie zasługuje ilość 65 artykułów zacytowanych w tej pracy, spośród których zdecydowana większość była w języku angielskim (12 w języku polskim).

Druga z publikacji przeglądowych (P2), została opublikowana w czasopiśmie „Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych” w roku 2019 pt. „*Drinking water quality in the aspect of the presence of potentially toxic trace elements.*” W pracy tej dokonano przeglądu najbardziej toksycznych pierwiastków tj. kadmu, ołowiu, rtęci i arsenu ale także innych pierwiastków śladowych. O ile zakwalifikowanie wymienionych metali do tej grupy nie budzi wątpliwości, to zaliczenie do niej również pierwiastków miedzi i cynku, nasuwa już pytanie o zasadność. Stąd pytanie do Doktoranta, na jakiej podstawie dokonano podziału pierwiastków na trzy grupy? Czy można zagrożenia związane z obecnością ołowiu, rtęci i kadmu stawiać na równi z obecnością miedzi czy cynku? Poza tym, publikacja stanowi obszerny przegląd literatury światowej, charakteryzujący wpływ procesu oczyszczania na zawartość metali ciężkich w wodzie, potencjalnie toksyczne pierwiastki śladowe i ich wpływ na organizm ludzki, jak również zawierający dane dotyczące jakości wody w Polsce i Europie. Podsumowując, należy podkreślić, że znajduje się w niej wiele istotnych i aktualnych informacji, zaczerpniętych z 52 zacytowanych źródeł. Jedyne co w moim odczuciu, mogłoby być jeszcze poruszone w tej publikacji to dopuszczalne poziomy tych pierwiastków w żywności i w wodzie. W związku z tym pytanie skierowane do Doktoranta, dotyczy porównania dopuszczalnych poziomów pierwiastków toksycznych w żywności i w wodzie.

3.2. Cel pracy i hipotezy badawcze

Kandydat w rozprawie jasno określił cel pracy oraz wyznaczył cele szczegółowe, obejmujące ocenę poziomu zanieczyszczenia wody i ścieków z ujęć miasta Szczecina związkami chloroorganicznymi (chloroorganiczne pestycydy oraz polichlorowane bifenyle) oraz pierwiastkami śladowymi jak również ocenę efektywności procesu uzdatniania wody oraz oczyszczania ścieków i oszacowanie ryzyka narażenia mieszkańców Szczecina na badane ksenobiotyki.

Sformułowano również następujące hipotezy badawcze:

- „1) woda pitna i ścieki oczyszczone mogą być źródłem substancji obcych w postaci pozostałości ksenobiotyków chloroorganicznych (OCP i PCB) oraz pierwiastków śladowych
- 2) zawartość pozostałości ksenobiotyków chloroorganicznych (OCP i PCB) oraz pierwiastków śladowych w wodzie pitnej i ściekach oczyszczonych powinno być niskie, poniżej NDS (jeśli są wyznaczone)
- 3) procesy uzdatniania wody i oczyszczania ścieków powodują zredukowanie zawartości badanych związków, co może wpływać na zmniejszenie zagrożenia dla konsumentów i środowiska wodnego.”

Odnosząc się do sformułowanych hipotez, mam odczucie, że pierwsza z nich ma charakter przypuszczenia a druga bardziej życzenia. Biorąc pod uwagę fakt, że hipoteza jest założeniem badacza, które jest albo potwierdzone albo obalone, można stwierdzić, że dwie pierwsze hipotezy nie wymagają badań, gdyż możemy stwierdzić *a priori*, że woda czy ścieki zawsze mogą być źródłem zanieczyszczeń np. incydentalnych, jak to miało miejsce w roku 2022 w rzece Odra. Natomiast z drugą hipotezą wszyscy możemy się zgodzić, również *a priori*, że tak powinno być, jednakże jaki jest stan faktyczny, to dopiero wymaga zbadania. W moim przekonaniu Doktorant wyznaczył sobie dobry kierunek, jednak te dwie hipotezy wymagałyby przeformułowania. Trzecia hipoteza natomiast jest właściwie postawiona, bowiem ma na celu odpowiedzieć na pytanie czy procesy uzdatniania wody i oczyszczania ścieków skutecznie eliminują zagrożenia chemiczne obecności badanych ksenobiotyków. Niemniej jednak należy podkreślić, że cały eksperyment został dobrze zaplanowany i konsekwentnie zrealizowany w oparciu o prawidłowo wyznaczone cele szczegółowe, co sprawia, że cała praca jest spójna.

3.3. Materiał i metody badań

Materiał badawczy stanowiła woda surowa pobierana z jeziora Miedwie, które stanowi 90 % wody pitnej dostarczanej dla miasta Szczecina oraz woda pitna po procesie uzdatniania pobierana w Zakładzie Produkcji Wody w Żelewie oraz ścieki pobierane przed i po oczyszczeniu z Oczyszczalni Ścieków Pomorzany w Szczecinie. Dużą zaletą pracy jest liczba pobranych próbek wody i ścieków w przeciągu roku obejmującego wszystkie cztery pory roku. Fragment dotyczący metod badawczych został napisany w autoreferacie nieco pobieżnie, bez powołania się na źródła literaturowe, w przeciwieństwie do publikacji, gdzie opisy metodyk są bardzo staranne i szczegółowe. Należy jednak podkreślić, że w pracy zastosowano adekwatne metody badań i na podkreślenie zasługuje fakt, że Doktorant wykorzystał w trakcie wykonywania pracy doktorskiej szerokie spektrum nowoczesnych metod analitycznych, takich jak chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas (GC-MS), atomowa spektrometria emisyjna z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-AES). Ponadto obok zaawansowanych metod analizy, wykorzystano również standardowe metody badania jakości wody. Dodatkowo uzyskane wyniki Autor poddał właściwej analizie statystycznej.

3.4. Omówienie wyników i prawidłowość wnioskowania

Wyniki uzyskane przez mgr inż. Jacka Cybulskiego zebrano w trzech publikacjach (P3, P4, P5), które omawiają kolejno zagadnienia zanieczyszczeń wody i ścieków chloroorganicznymi pestycydami (P3), pierwiastkami śladowymi (P4) oraz polichlorowanymi bifenylami (P5). Publikacja (P3) dotycząca porównania zawartości pestycydów chloroorganicznych w wodzie przed i po uzdatnieniu oraz w ściekach przed i po oczyszczeniu została opublikowana w czasopiśmie „*Water Air Soil Pollution*” w roku 2021. W pracy tej przeanalizowano 19 związków zaliczanych do grupy pestycydów chloroorganicznych, które identyfikowano i oznaczano ilościowo za pomocą instrumentalnej metody chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas. Wyniki wyrażono w postaci wartości średniej i odchylenia standardowego jak również zakresu od wartości minimalnej do maksymalnej i wartości mediany, liczonej dla wszystkich próbek pobieranych w przeciągu 12 miesięcy (Tabela 1). Odnosząc się do części metodycznej umieszczonej w publikacji, chciałabym zapytać, czy wartości LOD (granicy detekcji) oraz

granicy oznaczalności (LOQ) wyznaczono jak wskazano w publikacji na podstawie dyrektywy 2002/63, gdyż sama nie znalazłam tam przedstawionych wzorów. W wyniku przeprowadzonych badań udało się Doktorantowi ustalić, że dla żadnego z badanych związków nie zostały przekroczone maksymalne dopuszczalne limity zanieczyszczeń w wodzie surowej i wodzie pitnej, jak również w ściekach przed i po oczyszczeniu w przeciągu okresu 12 miesięcy. W kontekście zaprezentowanych w tabelach wyników, chciałabym prosić Doktoranta o odpowiedź, czy można określić, co było źródłem stosunkowo dużych odchyłeń standardowych w miesiącach: lipiec i wrzesień 2018 roku dla wody oraz od lipca do grudnia tego roku dla ścieków. Pytanie, które się nasuwa także w tym miejscu, czy tak duże odchylenia nie miały wpływu na wnioskowanie, biorąc pod uwagę, że w niektórych przypadkach współczynnik zmienności przekraczał 100 %. Niezwykle istotnym osiągnięciem tej pracy było ustalenie, że skuteczność usuwania chloroorganicznych pestycydów w procesie uzdatniania jest różna dla poszczególnych związków, mieściła się bowiem w zakresie od 46 do 100 %, natomiast dla ścieków od 37 do 100 %. Mimo, iż w tabelach zamieszczono dane dotyczące zawartości tych związków po uzdatnianiu to uważam, że cenne byłoby wskazanie np. we wnioskach związków chloroorganicznych najtrudniejszych do usunięcia. Byłaby to cenna wskazówka dla dalszych prac w kierunku ulepszenia procesu uzdatniania wody i oczyszczania ścieków. Nawiązując dalej do tabeli 1, gdzie przedstawiono porównanie stwierdzonych stężeń związków przed i po oczyszczaniu wody i ścieków, chciałabym prosić o wyjaśnienie w jaki sposób przeprowadzono analizę statystyczną za pomocą testu post-hoc Tukeya, czy porównywano wartości przed i po oczyszczaniu dla każdego miesiąca i dla każdego związku czy może stwierdzenie, że występują istotne różnice dotyczy sumarycznych wartości stężeń oznaczonych w przeciągu 12 miesięcy. Jednocześnie chciałabym zwrócić uwagę, że warto by było w tabeli 1 umieścić, dla których wartości średnich stwierdzono występowanie istotnych różnic. Dodatkową wartością tej pracy było obliczenie wskaźników oszacowanej wielkości dziennego pobrania (LADD) oraz wskaźnika ryzyka (HQ), pozwalających oszacować ryzyko zdrowotne związane z konsumpcją wody. Wykonane obliczenia doprowadziły doktoranta do wniosku, iż wartość współczynnika HQ była poniżej wartości 1, co wskazuje, że nie występowało zagrożenie zdrowotne w żadnym z badanych miesięcy. W tym miejscu jednakże chciałabym zapytać, jakie przyjęto wartości referencyjnej dawki (RfD) i na podstawie jakiego źródła, gdyż nie podano tych informacji ani w autoreferacie ani w publikacji. W dyskusji publikacji zabrakło mi nieco odniesienia się do informacji podanych we wstępie, gdzie Doktorant umotywowował celowość badania tych związków faktem, iż w latach 1983-88 prowadzono intensywne badania zawartości tych związków w jeziorze Miedwie. Ciekawe byłoby porównanie wartości stwierdzonych wówczas z tymi oznaczonymi przez Doktoranta.

Pomimo moich uwag czy dociekliwych pytań, chciałabym podkreślić wysoką wartość naukową przeprowadzonych badań i uzyskanych wyników. W powyższych badaniach Kandydat wykazał się opanowaniem zaawansowanego warsztatu analitycznego, co pozwoliło uzyskać wyniki potwierdzające, że zawartość badanych chloroorganicznych pestycydów nie przekroczyła w wodzie wymaganych maksymalnych limitów pozostałości (MRL), które wynosiły od 0,01 do 2,44 % MRL. Doktorant ocenił ponadto skuteczność usuwania tych związków podczas procesu uzdatniania i oczyszczania ścieków, co jest niezwykle istotną

informacją z naukowego i praktycznego punktu widzenia. Niebagatelną wartością dodaną tej publikacji jest oszacowanie narażenia zdrowia konsumentów wody pitnej na badane ksenobiotyki w oparciu o parametr oszacowanej wielkości dziennego pobrania (LADD) i współczynnik ryzyka (HQ). Wykonanie wszystkich badań wymagało przeprowadzenia bardzo wielu żmudnych etapów związanych z przygotowaniem próbek oraz samym oznaczeniem.

Następna publikacja (P4) ze zbioru stanowiącego osiągnięcie traktuje o badaniu wody z jeziora Miedwie oraz ujęć miasta Szczecina jak również ścieków pod kątem obecności pierwiastków śladowych. Jest to obszerny materiał badawczy, liczący 20 stron, opublikowany w czasopiśmie *Molecules* w 2022 roku, opatrzony 8 tabelami oraz 7 rycinami. Celem tej pracy była ocena zawartości pierwiastków śladowych niezbędnych dla organizmu oraz pierwiastków toksycznych w wodzie przed i po uzdatnieniu oraz w ściekach przed i po oczyszczeniu. W tym miejscu trzeba podkreślić, że Autor podzielił tutaj pierwiastki na te, które są niezbędne dla człowieka jako mikroelementy (cynk, nikiel, żelazo, mangan, miedź) oraz te, które są toksyczne (ołów, arsen). Dopuszczalny poziom zawartości obu grup tych związków jest regulowany Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U. 2017. 2294). Jednakże lista tych pierwiastków jest nieco dłuższa, gdyż w grupie pierwiastków toksycznych znajduje się również rtęć (1 µg/l) oraz kadm (5 µg/l), natomiast w grupie mikroelementów, chrom (50 µg/l), z kolei w odniesieniu do cynku, nie ma w rozporządzeniu określonych dopuszczalnych stężeń. W związku z powyższym, chciałabym skierować pytanie do Doktoranta, co zdecydowało o wyborze takich pierwiastków do badania, dlaczego nie wzięto pod uwagę także dwóch innych toksycznych pierwiastków tj. rtęci i kadmu. W powyższej pracy oprócz oznaczenia stężenia badanych pierwiastków w wodzie i ściekach, Doktorant dokonał analizy wpływu pory roku oraz analizy korelacji pomiędzy stężeniem badanych pierwiastków a takimi wskaźnikami jak CHZT, zawartość azotu, fluoru, jonów amonowych czy azotanowych (III i V). To pozwoliło Doktorantowi ustalić m.in., że zawartość ołowiu i arsenu w wodzie różniła się istotnie pomiędzy latem i jesienią oraz w ściekach pomiędzy wiosną i jesienią oraz że występowały istotne korelacje z innymi wskaźnikami. W wyniku przeprowadzonych badań Kandydat ustalił ponadto, że żaden z badanych pierwiastków nie przekroczył dopuszczalnego poziomu stężenia zarówno w wodzie jak i ściekach. Uważam za niezwykle istotne badania dotyczące skuteczności usuwania pierwiastków, szczególnie tych toksycznych, podczas procesu uzdatniania wody czy oczyszczania ścieków, tym bardziej, że udowodniono szeroki zakres tej skuteczności od 28 do 97 %, w zależności od rodzaju pierwiastka. Doktorant stwierdził, że największa redukcja w procesie uzdatniania wody dotyczyła ołowiu (97 %), co napawa optymizmem, natomiast najmniejsza była w przypadku arsenu (48,5%), co z kolei powinno budzić zaniepokojenie i stanowić przyczynek dla dalszych badań w kierunku poprawy tego procesu. W odniesieniu do ścieków zaobserwowano nieco inne zależności, bowiem największą skuteczność oczyszczania ścieków stwierdzono dla żelaza, natomiast najmniejszą dla niklu i manganu. Warto byłoby także wskazać we wnioskach na jakim poziomie kształtuje się skuteczność oczyszczania ścieków dla pierwiastków toksycznych, dla ołowiu i arsenu, gdyż one są przedmiotem największego zagrożenia. W tym miejscu chciałabym zwrócić uwagę na podpis pod rysunkiem nr 6 publikacji (P4), który brzmi „Treatment efficiency (%) of wastewater in different seasons.”, podczas gdy jednostki na osi Y wykresu wyrażono w

[mg/kg], co uniemożliwia odczytanie z wykresu wartości procentowych efektywności oczyszczania. Kolejny ważny aspekt badań, istotny ze względu na bezpieczeństwo zdrowotne podjęty przez Doktoranta to próba oszacowania ryzyka zdrowotnego, związanego z konsumpcją wody pitnej. Dokonano tego na podstawie wartości akceptowanego dziennego pobrania (ADI), której wartość Autor zaczerpnął, jak podaje, z publikacji Yang i in. (2013). W rzeczywistości wielkości te, jak podaje Yang i in. (2013) zostały ustanowione przez Światową Organizację Zdrowia (WHO) jako tymczasowe tolerowane tygodniowe pobranie (PTWI) np. dla miedzi jako 3,5 mg/kg m.c, dla cynku 1,5 mg/kg m.c, manganu 0,98 mg/kg m.c, ołowiu 0,025 mg/kg m.c, dla arsenu 0,015 mg/kg m.c. a następnie z tych wartości została obliczona wartość akceptowanego dziennego pobrania (ADI). W kontekście stosowanego takiego samego nazewnictwa dla wielkości PTWI ($\mu\text{g}/\text{kg m.c}$), (ustanowionych przez WHO) a PTWI (%), obliczonymi na podstawie stwierdzonych stężeń. W moim odczuciu, dla wskaźnika PTWI (%), trafniejszym określeniem byłoby „procentowy udział tygodniowego **szacowanego** pobrania”. Podobnie może wyjaśnienia wymagałby sposób obliczenia wartości PTWI (%). Jest to niezwykle ważny wskaźnik, gdyż w oparciu o niego Doktorant mógł ustalić, że zakres wartości minimalnych i maksymalnych PTWI (%) wynosił od 0.003% dla żelaza do 2.66% dla arsenu. Podsumowując całokształt badań zaprezentowanych w publikacji czwartej (P4) stwierdzam, że jest to bardzo obszerne opracowanie, wymagające użycia zaawansowanej metody instrumentalnej atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-AES) oraz pokazujące wszechstronnie problemy związane z występowaniem pierwiastków śladowych w wodzie surowej i pitnej jak również w ściekach. Z punktu widzenia bezpieczeństwa zdrowotnego ważne są wnioski dotyczące możliwości przekroczenia dopuszczalnych poziomów ołowiu i arsenu w wodzie surowej i pitnej oraz dotyczące skuteczności ich redukcji w procesie uzdatniania wody i oczyszczania ścieków.

Ostatnia z przedstawionych jako osiągnięcie naukowe prac dotyczy oznaczenia grupy związków polichlorowanych bifenyli (PCB) w wodzie surowej oraz pitnej oraz ściekach przed i po ich oczyszczeniu (P5). Badaną grupę związków podzielono na trzy podgrupy tj. dioksynopodobne polichlorowane bifenyly (dl-PCB *non-ortho* i dl-PCB *mono-ortho*) oraz niedioksynopodobne polichlorowane bifenyly (ndl-PCB). Rezultaty otrzymane w wyniku tych badań opublikowano w czasopiśmie *Urban Water Journal* w roku 2021. Badania skupione na ilościowym oznaczeniu 18 kongenerów PCB, pozwoliły Kandydatowi ustalić najwyższe stężenie sumy wszystkich kongenerów (ΣPCB) wynoszące w wodzie surowej 4,81 ng/l, w wodzie pitnej 3,81 ng/l, natomiast w ściekach przed oczyszczeniem 32,13 ng/l i po oczyszczeniu 6,21 ng/l. Jest to ważna informacja, gdyż rozporządzenia krajowe nie dopuszczają żadnej ilości tych związków w ściekach, natomiast w odniesieniu do wody takich wymagań nie ustanowiono jeszcze. Dodatkowo analiza statystyczna pozwoliła stwierdzić istotne zróżnicowanie zawartości tych związków w wodzie i ściekach w zależności od pór roku, ustalono bowiem, że najwyższe stężenia tych związków oznaczano w lipcu zarówno w wodzie surowej jak i w wodzie pitnej oraz w listopadzie w ściekach. Jednym z najważniejszych i mających istotne znaczenie osiągnięć tej pracy, jest aspekt oceny skuteczności redukcji tych związków w procesie uzdatniania wody oraz oczyszczania ścieków. W autoreferacie Doktorant podsumowuje, że ta efektywność wynosiła od 4 % (dla PCB wg IUPAC nr 28 i 101) do 100 % (PCB wg IUPAC nr 52, 126, 169, 105). W tym miejscu proszę Doktoranta o wyjaśnienie

rozbieżności pomiędzy autoreferatem (omówienie na stronie 28) a publikacją, gdzie stwierdzono we wnioskach, że najmniejszy stopień redukcji tj. 4% odnotowano dla kongenerów PCB 153, 167, 209. Ponadto kongenerów PCB 209 nie znalazłam na liście związków oznaczonych, ani w tabeli 4 autoreferatu (str. 27), ani w tabeli 1 publikacji (P5). W odniesieniu do ścieków, skuteczność oczyszczania wynosiła od 38% (PCB 169, 123, 167, 157) do 98% (PCB 101, 138, 77, 126, 156, 189). Szkoda, że w tabeli 4 autoreferatu nie zawarto wartości procentowych stopnia redukcji związków w wyniku procesów oczyszczania wody i ścieków, co pokazałoby jak kształtowały się te wartości dla poszczególnych kongenerów. Istotnym podsumowaniem tych badań są stwierdzenia, które zawarto w publikacji, natomiast szkoda, że nie uwzględnił ich Doktorant w autoreferacie. Jak Autor podaje w dyskusji publikacji, zagrożenie obecności związków polichlorowanych bifenyli w ściekach jest realne biorąc pod uwagę fakt, że w rozporządzeniu Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r (Dz. U. 2019.1311) nie jest dopuszczalna obecność tych związków w ściekach w żadnym stężeniu (MRL = 0 mg/l). Tymczasem w swoich badaniach Doktorant stwierdził najwyższe ich stężenie równe 32,13 ng/l. Dodatkową wartością dodaną tej pracy jest próba ustalenia ryzyka zdrowotnego związanego z konsumpcją wody na podstawie oznaczonych stężeń związków PCB w wodzie pitnej. Było to możliwe na podstawie ustalonych w 2005 roku równoważników toksyczności określonych przez WHO tzw. WHO-TEF dla oceny zagrożenia dla ludzi (Martin van den Berg et al. 2006) oraz współczynników) toksyczności dla ludzi i ssaków w odniesieniu do dioksyn i związków dioksynopodobnych, ustalonych w 2005 r. przez Światową Organizację Zdrowia (Toxicological Sciences 93(2), 223–241 (2006)). Kandydat w swojej publikacji zwraca uwagę, że zagrożenie spożycia kancerogennych związków PCB jest realne, gdyż w 18% próbek wody pitnej stwierdzono ich obecność. Szacując stopień narażenia konsumenta na obecność kancerogennych pozostałości dl-PCB stwierdzono, że wraz ze spożyciem wody pitnej pobiera on od 0,001 do 6 pg-TEQ/kg m.c./tydzień, co daje średnio 30% tolerowanego tygodniowego pobrania (TWI). Za cenne uważam wnioski, które przedstawiono w publikacji, gdzie zwrócono uwagę, że zagrożenie spożycia związków PCB może osiągnąć 300% wartości tolerowanego tygodniowego pobrania (TWI), przyjętego wg ustaleń EFSA na poziomie 2 pg- TEQ/kg m.c./tydzień, przyjmując maksymalne oznaczone stężenie związków PCB w wodzie pitnej na poziomie 30 pg-TEQ/l. Szkoda, że w ostatecznych wnioskach w autoreferacie nie uwzględniono tych informacji. W mojej opinii stwierdzenie obecności tych związków w wodzie podkreśla przede wszystkim wagę przeprowadzonych badań. Należy tutaj wziąć pod uwagę, że w 2016 roku IARC/WHO sklasyfikowało 12 dl-PCB jako związki o działaniu kancerogennym, co przy codziennym spożyciu wody oraz zdolności tych związków do bioakumulacji w tkankach człowieka i zwierząt może stanowić poważne zagrożenie zdrowotne. Doktorant dokonuje również cennej obserwacji, stwierdzając, że oczyszczanie ścieków jest bardziej efektywne niż wody, stad zwraca uwagę na potrzebę zastosowania innych, lepszych rozwiązań w procesach uzdatniania wody w celu zwiększenie stopnia redukcji PCB np. poprzez zastosowanie zaproponowanych koagulantów np. PAX-1905 albo siarczanu glinu. Podsumowując uważam ostatnią publikację (P5) za niezwykle wartościową z naukowego i praktycznego punktu widzenia, gdyż ocenia ona poziom zagrożenia związanego z obecnością polichlorowanych bifenyli w wodzie oraz możliwości ich usunięcia podczas uzdatniania oraz wskazuje na potrzebę ustanowienia dopuszczalnych limitów zawartości tych związków w wodzie. Na uznanie zasługuje fakt przeprowadzenia bardzo żmudnych etapów związanych z

przygotowaniem próbek oraz samym oznaczeniem wielu kongenerów polichlorowanych bifenyli.

W końcowym fragmencie części wynikowej autoreferatu Doktorant przedstawił podsumowanie, w skład którego wchodzi siedem trafnie sformułowanych wniosków, potwierdzających realizację założonych celów badawczych. Mając na uwadze, iż cała praca doktorska jest zbiorem tematycznie spójnych publikacji, zawierających szczegółowy opis materiału i metod, omówienie wyników i dyskusję, oceniam całość bardzo wysoko. Dużą zaletą pracy jest pokaźna liczba zbadanych próbek wody i ścieków w ilości 288 oraz zastosowanie zaawansowanych metod badawczych (w każdej z prac innej metody analitycznej). Do interpretacji uzyskanych wyników zastosowano odpowiednie, prawidłowo dobrane metody analizy statystycznej, umożliwiające prawidłową interpretację wyników. Uzyskane wyniki Doktorant zanalizował, zinterpretował i przedyskutował z dużą wnikliwością i znajomością problemu, konfrontując je z wynikami uzyskanymi przez innych autorów

4. Ocena formy językowej i technicznej strony opracowania

Cały autoreferat ma prawidłową strukturę i jest napisany poprawnym językiem. Z obowiązku recenzenta chciałabym jednakże zwrócić uwagę na pewne drobne błędy natury redakcyjnej czy dostrzeżone nieścisłości:

- tytuły podrozdziałów w autoreferacie, w mojej ocenie są zbyt ogólne : „7.1. Pestycydy chloroorganiczne”, „7.2. Pierwiastki śladowe”, 7.3. Polichlorowane bifenyli”.
- strona 15 autoreferatu - błąd stylistyczny – „*ocena efektywności procesu uzdatniania ścieków oraz wody pitnej na zmiany pozostałości analizowanych ksenobiotyków i pierwiastków śladowych w wodzie i ściekach* „,
- strona 17 autoreferatu - sformułowanie „*jednowymiarowy test istotności ANAOVA*” – czy tutaj nie powinna być „jednoczynnikowa analiza ANOVA”?
- strona 19 autoreferatu - „*zgodnie z obowiązującymi wytycznymi*” - jeśli piszemy o wytycznych to z zasady nie są one obowiązujące, jednak w tym przypadku zacytowano rozporządzenie, więc powinno się użyć sformułowania „zgodnie z obowiązującymi wymaganiami”.
- strona 25 autoreferatu - tabela 3 powinna być umieszczona w podrozdziale 7.2.3 a nie w 7.2.2. Jednakże podkreślam, że błędy te w żaden sposób nie umniejszają wartości merytorycznej pracy, którą oceniam bardzo wysoko.

5. Podsumowanie oceny wartości naukowej i praktycznej rozprawy

Przedstawiona do oceny praca jest kompleksowym opracowaniem, stanowiącym dogłębną analizę problemu obecności różnego rodzaju ksenobiotyków w wodzie i ściekach. Praca jest wielowątkowa, ale jednocześnie bardzo spójna, gdyż zachowano powtarzalny układ doświadczenia w każdej z publikacji, to znaczy dla każdej z grup badanych związków oznaczano ich zawartość w wodzie i ściekach przed i po uzdatnianiu i oczyszczaniu, analizowano skuteczność uzdatniania wody i oczyszczania ścieków oraz obliczano szacowane ryzyko narażenia konsumenta na dane ksenobiotyki. Dlatego stwierdzam, że koncepcja pracy, jej założenia i sposób przeprowadzenia eksperymentów są poprawne. Dysertacja charakteryzuje się dużą wartością poznawczą w zakresie charakterystyki szerokiej gamy różnych chemicznie grup ksenobiotyków, których ilościowe oznaczenie wymagało opanowania zaawansowanego

warsztatu analitycznego. Zastosowanie szerokiego wachlarza zaawansowanych technik analitycznych, umożliwiających wykrywanie substancji ma poziomie ng/kg, zasługuje na uznanie tym bardziej, że wymagały wielu praco- i czasochłonnych etapów, nie tylko samego oznaczenia, ale i mozolnego przygotowania próbek do oznaczeń (w liczbie 288). Badania przeprowadzono konsekwentnie i starannie, zgodnie ze sformułowanymi celami. Analizę statystyczną przeprowadzono z wykorzystaniem adekwatnych metod, a prawidłowa interpretacja wyników pozwoliła na sformułowanie właściwych wniosków. Uzyskane wyniki badań pozwoliły na pogłębienie aktualnego stanu wiedzy na temat zanieczyszczeń wody i ścieków oraz efektywności ich oczyszczania, dostarczają ponadto cennych informacji teoretycznych i praktycznych z zakresu analityki związków toksycznych obecnych w wodzie. Tematyka rozprawy jest ważna z punktu widzenia zanieczyszczenia środowiska jak i ochrony konsumenta, co uprawnia do stwierdzenia, że problematyka rozprawy mieści się w dyscyplinie „Technologia żywności i żywienia”. O szczególnej wartości wyników badań mgr inż. Jacka Cybulskiego świadczy opublikowanie ich w renomowanych czasopismach naukowych o zasięgu światowym, co związane jest z tym, że publikacje te były już poddane wielu recenzjom. Biorąc pod uwagę wysoki poziom analityczny przeprowadzonych badań, ich cenny wkład w dziedzinę nauk rolniczych i w dyscyplinę technologia żywności i żywienia, stwierdzam, że recenzowana praca doktorska jest oryginalnym i wartościowym osiągnięciem naukowym, a zawarte w recenzji uwagi nie rzutują na jej wysoką wartość naukową.

Na podstawie dokonanej oceny stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Jacka Cybulskiego pt. „Ocena jakości wody pitnej pochodzącej z ujęć dla miasta Szczecina pod kątem obecności wybranych ksenobiotyków”, będąca przedmiotem oceny, w pełni odpowiada wymogom stawianym rozprawom doktorskim w art.13 ust.1 ustawy z dnia 14.03.2003 r. (Dz.U.Nr 65, poz.595, z późn. zm.) o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki. W związku z powyższym zwracam się do Wysokiej Rady Naukowej Dyscypliny Technologia Żywności i Żywienia Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr inż. Jacka Cybulskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto uwzględniając wysoką wartość naukową uzyskanych wyników oraz ich opublikowanie w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym wnioskuję o wyróżnienie rozprawy, co uzasadniam w oddzielnym, załączonym piśmie.

29.01.2023r.

Delia Cur