

Prof. dr hab. Lidia Wolska
Zakład Toksykologii Środowiska
Gdański Uniwersytet Medyczny

OCENA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Jacka CYBULSKIEGO

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

z dziedziny *nauk rolniczych, dyscypliny technologia żywności i żywienia*

Promotor: dr hab. inż. Agata Witczak prof. ZUT

Promotor pomocniczy: dr Kamila Pokorska-Niewiada

1. Podstawa formalna oceny

W dniu 05.12.2022 Senat Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego (ZUT) w Szczecinie powołał mnie na recenzenta rozprawy doktorskiej mgr inż. Jacka CYBULSKIEGO zatytułowanej: **Ocena jakości wody pitnej pochodzącej z ujęć dla miasta Szczecina pod kątem obecności wybranych ksenobiotyków.**

O wykonanie opinii zwrócił się w dniu 09.12.2022 pan dr hab. inż. Krzysztof Formicki, Dziekan Wydziału Nauk o Żywności i Rybactwa, ZUT.

Praca była wykonana w Katedrze Toksykologii, Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa, ZUT. Promotorem pracy była dr hab. inż. Agata Witczak prof. ZUT, zaś promotorem pomocniczym dr Kamila Pokorska-Niewiada.

Warunki stawiane rozprawom doktorskim zostały określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce.*

Przedstawiona do oceny praca doktorska oparta jest o cykl pięciu opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych:

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.

DOI:10.36921/kos.2019_2550 (**Lista MEiN 2021 = 20 pkt. Udział doktoranta w pracy 60%**)

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. DOI:10.22630/ZPPNR.2019.598.13 (**Lista MEiN 2021 = 20 pkt. Udział doktoranta w pracy 60%**)

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. DOI:10.1007/s11270-021-05261-6 (**Lista MEiN 2021 = 70 pkt., IF2020 = 2,520. Udział doktoranta w pracy 60%**)

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. DOI:10.3390/molecules27030972 (**Lista MEiN 2021 = 140 pkt., IF2020 = 4,412. Udział doktoranta w pracy 60%**)

P5. Cybulski J., Witczak A., Pokorska-Niewiada K. 2022. Residues of endocrine-disrupting PCBs in drinking water - influence of water and wastewater treatment in Szczecin (Poland). *Urban Water Journal* 1-9. DOI:10.1080/1573062X.2022.2059381 (Lista MEiN 2021= 100 pkt., IF2020 = 2,081. **Udział doktoranta w pracy 60%**)

P1 i **P2** to prace przeglądowe, zaś **P3** - **P5** stanowią prace oryginalne i prezentują wyniki badań naukowych przeprowadzonych w ramach realizacji pracy doktorskiej. Należy podkreślić, że we wszystkich publikacjach Doktorant jest pierwszym autorem oraz autorem korespondencyjnym, co wskazuje na istotną rolę Doktoranta w zaproponowaniu i przeprowadzeniu badań.

Łączna liczba punktów **MEiN=350**, zaś współczynnik oddziaływania **IF=9,013**.

Na końcu materiału zamieszczone są kopie publikacji wraz z oświadczeniami współautorów o udziale Doktoranta w prezentowanych publikacjach. We wszystkich publikacjach udział określony jest na 60% i poświadczany przez innych autorów.

Przedstawiony materiał zawiera ponadto:

- Streszczenie (w j. polskim i angielski)
- Przegląd piśmiennictwa (4 strony)
- Hipotezy badawcze i cele (1 strona)
- Materiał i metody badawcze (1 strona)
- Omówienie wyników (13 stron)
- Wnioski (1 strona)
- Piśmiennictwo (5 stron)

2. Ocena zasadności podjęcia tematu i teoretycznego przygotowania Dyplomanta do realizacji pracy

Jakość życia jest funkcją wielu składowych, jedną z nich jest dostęp do bezpiecznej żywności, w tym wody do spożycia przez ludzi. Niestety woda nie jest powszechnie dostępnym dobrem, a z historii znane są okresy wojen toczonych o dostęp do wody.

W Polsce źródłem wody do spożycia są zasoby wód powierzchniowych i wód podziemnych. Przy czym 70% wody przeznaczanej dla ludności to woda z ujęć podziemnych, a prawie 30% wody pobierane są z zasobów wód powierzchniowych. Należy dodać, że Polska zaliczana jest do krajów, którym grozi deficyt wody i nie jest to dobra prognoza zwłaszcza przy postępującym procesie zanieczyszczenia wód.

Woda, po procesach oczyszczania w stacjach uzdatniania oraz po kontroli jej jakości, jest wprowadzana do sieci wodociągowej. Tak, dociera do każdego z nas, ale także do wielu zakładów (przede wszystkim o profilu produkcji żywności).

Woda klasyfikowana jako woda do spożycia, musi spełniać wymogi zawarte w zapisach prawnych (DzU 2017, poz 2294: rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczanej do spożycia przez ludzi).

Po użyciu, zanieczyszczona woda, jako ściek, trafia do środowiska, przy czym współcześnie znacząca część ścieków, siecią kanalizacyjną, kierowana jest najpierw do oczyszczalni, gdzie podlega procesom oczyszczania i dopiero w postaci ścieków oczyszczonych, wody wprowadzane są do odbiorników jakimi są wody powierzchniowe czy wody morskie.

Wśród parametrów wskazywanych w rozporządzeniu Ministra Zdrowia odnośnie wody przeznaczanej do celów spożywczych są związki chloroorganiczne, w tym pestycydy. Związki te są od lat wprowadzane do środowiska glebowego. Wraz z pestycydami, jako zanieczyszczenia, wprowadzane są jednocześnie dioksyny i polichlorowane

bifenyle (PCB), a także metale. Związki chloroorganiczne, wraz z pierwiastkami, są również produktami szeroko prowadzonych procesów spalania. W wyniku depozycji suchej i mokrej dostają się one do gleby i wód (powierzchniowych i podziemnych).

Należy podkreślić, że związki wymienione w rozporządzeniu MZ są znanymi od lat toksynami, niektóre z nich o działaniu rakotwórczym, ponadto związkami ulegającymi bioakumulacji i biomagnifikacji w łańcuchu troficznym.

Wymagania, jakim powinna odpowiadać woda przeznaczona do spożycia dla ludzi obejmują różne klasy związków chloroorganicznych, w tym pestycydy, jednak nie obejmują na przykład wszystkich wskaźnikowych PCB. Wymienione w rozporządzeniu związki są monitorowane przez Zakłady Uzdatniania Wody oraz Sanepidy.

Praca doktorska ukierunkowana jest na związki chloroorganiczne takie jak pestycydy, dioksyny i polichlorowane bifenyle oraz wybrane pierwiastki (Fe, As, Mg, Zn,) w wodzie przeznaczonej do spożycia dla ludzi. Część z nich ujęta jest w rozporządzeniu, część nie.

W ostatnich latach badania toksykologiczne, prowadzone przez ośrodki naukowe na całym świecie, dostarczają nowych informacji o wpływie związków chloroorganicznych na zdrowie człowieka. Zaś organizacje takie jak: IARC i WHO (2016) zmieniły klasyfikację 12 dl-PCB z grupy substancji potencjalnie rakotwórczych dla człowieka (grupa 2A) na rakotwórcze dla człowieka (grupa 1). Radykalnie zmniejszono również wielkość Tolerowanego Pobrania Tygodniowego (TWI - Tolerable Weekly Intake) z 14 do 2 pg-TEQ/kg m.c./tydzień (EFSA 2018).

Coraz silniej podkreśla się również negatywny wpływ tych związków na funkcjonowanie układu hormonalnego człowieka. Niebagatelnym zjawiskiem jest wzajemnie współdziaływanie tych związków z innymi obecnymi w wodzie zanieczyszczeniami prowadzące do różnych efektów takich jak antagonizm czy synergizm.

Stąd ocena jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, pochodzącej z ujęć dla miasta Szczecina, w oparciu o zaproponowany w pracy monitoring badawczy, ma mocne uzasadnienie.

W pracy Doktorant sformułował następujące hipotezy badawcze, cytując:

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

Przedstawiony w rozprawie doktorskiej przegląd literatury oraz dyskusja wyników, a także zawarte w publikacjach rozdziały: Introduction, Results and discussion, wskazują, że **Doktorant opanował ogólną wiedzę teoretyczną niezbędną dla osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora w dyscyplinie technologia żywności i żywienia.**

W wyżej wymienionych materiałach wskazane są istotne zjawiska związane z technologią wody i ścieków, a także przedstawiona jest efektywność usuwania ksenobiotyków chloroorganicznych (OCP i PCB) oraz pierwiastków śladowych:

- w procesie technologicznym oczyszczalnia ścieków w Oczyszczalni Pomorzany w Szczecinie (oznaczenia wykonane w ściekach surowych i oczyszczonych);
- oraz w procesie uzdatniania wody w Zakładzie Produkcji Wody w Żelewie, oddalonym od jeziora Miedwie o 2,5 km skąd czerpana jest woda surowa (oznaczenia wykonane w wodzie surowej i uzdatnionej).

Badania, prowadzone przez Doktoranta w latach 2017-2019, obejmowały, cytuję:

- *identyfikację i pomiar stężeń ksenobiotyków chloroorganicznych (P3, P5) oraz pierwiastków śladowych (P4) w wodzie i ściekach przed i po oczyszczeniu*
- *ocenę efektywności procesu oczyszczania ścieków oraz uzdatniania wody pitnej na zmiany pozostałości analizowanych ksenobiotyków i pierwiastków śladowych w wodzie i ściekach (P3, P4, P5)*
- *próbę oszacowania stopnia narażenia mieszkańców Szczecina na wybrane OCP (P3), pierwiastki śladowe (P4) oraz PCB (P5) obecne w wodzie pitnej.*

Jak wspomniałam, przeprowadzone badania, pomimo że nie mają charakteru spektakularnego oryginalnego rozwiązania problemu naukowego, to mają charakter monitoringu badawczego związków chloroorganicznych (PCB i OCP) i pierwiastków śladowych.

Propozycja struktury takiego monitoringu stanowi oryginalne/autorskie podejście do problemu badawczego, którego rezultatem mają być informacje o charakterze jakościowym i ilościowym (stężenie wybranych ksenobiotyków w ściekach surowych i oczyszczonych oraz stężenie w wodzie surowej i uzdatnionej, a także stopień redukcji badanych zanieczyszczeń w procesach oczyszczania i uzdatniania wód).

Próbki wody Doktorant pozyskiwał i analizował czterokrotnie w ciągu każdego miesiąca, przez okres jednego roku (PCB i OCP) i przez okres dwóch lat (pierwiastki śladowe). Każdorazowo pobierano po 15 l (w pojemnikach 5 l) wody surowej, wody pitnej, ścieków surowych i ścieków oczyszczonych. Taka ilość próbek zapewnia dużą wiarygodność wyników.

Doktorant właściwie zaplanował zadania badawcze, przeprowadził oznaczenia z wykorzystaniem nowoczesnych metod analitycznych oraz wykonał analizę wyników, **wykazał się przy tym umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.**

Do bardzo cennych zaliczam wyniki oszacowania efektywności uzdatniania wody i oczyszczania ścieków pod kątem redukcji wybranych związków chloroorganicznych i pierwiastków śladowych w cyklu rocznym. **Wyniki istotne ze względu na możliwość ich zastosowania w sferze społecznej do oceny narażenia konsumentów związanego ze spożyciem wody pitnej zawierającej pozostałości badanych związków oraz szacowana ryzyka zdrowotnego.**

Niewątpliwie uzyskane rezultaty mają znaczenie również w sferze gospodarczej związanej z bezpieczeństwem ludności i kosztami procesów pozyskiwania wody przeznaczonej do celów spożywczych.

Przedstawione wnioski wynikają z przeprowadzonych badań i mają odniesienie do rzeczywiście uzyskanych wyników i wskazują, że:

- zawartość OCP w wodzie i ściekach była niska w odniesieniu do obowiązujących wartości dopuszczalnych;

- proces oczyszczania ścieków prowadził do redukcji zanieczyszczeń, przy czym była ona zróżnicowana i zależna od związku;
- w trakcie uzdatniania wody surowej następuje również redukcja, i tak już niskiego stężenia, związków chloroorganicznych;
- stopień narażenia konsumenta na pozostałości dl-PCB wraz ze spożyciem wody pitnej kształtuje się na poziomie 7,5% TWI, co wiąże się (wg dzisiejszego stanu wiedzy) z niewielkim ryzykiem zdrowotnym.

Praca jest wartościowa, ciekawa, na wysokim poziomie merytorycznym

Uwagi polemiczne i krytyczne nasuwające się przy lekturze rozprawy doktorskiej

1. Doktorant stosuje określenie „skażenie” wymiennie z określeniem „zanieczyszczenie” w kontekście zanieczyszczenia wód (w tym wody do spożycia przez ludzi). Proszę o dyskusję i wyjaśnienie, czy to są równoważne określenia i równouprawnione w pracy naukowej? Podobnie „woda pitna” i „woda do spożycia przez ludzi”.
2. Czy można użyć sformułowania „uzdatnianie ścieków” i „pobór wody”?
3. Jaki był odzysk PCB z wody do heksanu? Jaka jest rozpuszczalność PCB w wodzie i jak zmienia się ona z ilością chloru w cząsteczce PCB, jaki to ma wpływ na transport tych związków w rzece?
4. Nie jest dla mnie jasne czy Doktorant sam wykonywał oznaczenia związków organicznych i pierwiastków śladowych, czy były to oznaczenia zlecone w jakimś laboratorium? Oraz czy przygotowanie bazy danych wraz z podstawową statystyką i analizą danych było jego udziałem?
5. Stopień redukcji zanieczyszczeń w wodach do uzdatniania i ściekach w cyklu rocznym, czy są różnice sezonowe? W pracy widzę średnie z uzyskanych wyników rocznych.

Wymienione powyżej sugestie i uwagi krytyczne nie zmieniają mojej pozytywnej opinii o pracy.

Wnioski końcowe:

W konkluzji stwierdzam, że przedłożona mi do recenzji praca doktorska mgr inż. Jacka Cybulskiego spełnia ustawowe kryteria stawiane pracom doktorskim (Ustawa z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 30 sierpnia 2018 r. poz. 1668 z późniejszymi zmianami) tj.:

- stanowi oryginalne rozwiązanie w zakresie zastosowania wyników własnych badań naukowych w sferze gospodarczej i społecznej,
- wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w dziedzinie *nauk rolniczych*, dyscyplinie *technologia żywności i żywienia*,
- potwierdza umiejętność Doktoranta w zakresie samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Powyższe uzasadnia postawienie wniosku o przyjęcie rozprawy doktorskiej mgr inż. Jacka Cybulskiego i dopuszczenie jej do publicznej obrony. Co niniejszym czynię.

Gdańsk, 19.02.2023

