

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr inż. **Anny Lempart-Rapacewicz**
pt. „ **Badania nad występowaniem mikrozanieczyszczeń w środowisku wody basenowej**”

wykonanej pod kierunkiem Promotora prof. dr hab. inż. Mariusza Dudziaka oraz Promotora
pomocniczego - dr inż. Edyty Kudlek
na Wydziale Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach

1. Podstawa prawna recenzji

Podstawą wykonania recenzji była uchwała Rady Dyscypliny Inżynierii Środowiska, Górnictwa i Energetyki na Wydziale Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach z dnia 08.07.2021r. przekazana pismem Przewodniczącego Dyscypliny prof. dr hab. inż. Andrzeja Rusina Nr. RIE-BD/4/403/2020/2021 z dnia 23.07. 2021r.

2. Ogólna charakterystyka rozprawy

Rozprawa doktorska mgr inż. **Anny Lempart-Rapacewicz** pt. „**Badania nad występowaniem mikrozanieczyszczeń w środowisku wody basenowej**” została przygotowana w formie 119-stronicowego opracowania. W dysertacji wyróżniono: wprowadzenie, dwa rozdziały przeglądu literatury, zdefiniowanie problemu badawczego, cele, tezy, dwa rozdziały opisujące plan badań i wykonane eksperymenty oraz otrzymane wyniki wraz z dyskusją. Wyniki podsumowano, a na końcu zamieszczono spis literatury, tabel i rysunków oraz streszczenie w języku polskim i angielskim.

We *Wprowadzeniu* nakreślono problematykę występowania mikrozanieczyszczeń antropogenicznych środowisku wodnym, w tym – w wodach basenowych. Dotyczy to zanieczyszczeń nie tylko wprowadzanych do wody przez użytkowników lecz także tych, które powstają w instalacjach oczyszczania. Z punktu widzenia zdrowia użytkowników, szczególne znaczenie mają zanieczyszczenia mikrobiologiczne oraz endokrynnie aktywne. Następnie na 29 stronach zamieszczono przegląd literatury i zdefiniowano problem badawczy, cele i tezy pracy. W części eksperymentalnej opisano plan i zakres badań, metodykę badań, metodyki analityczne, badania toksykologiczne oraz procedury poszczególnych eksperymentów. W punkcie 7. na 40 stronach opisano wyniki badań wraz z ich dyskusją oraz zredagowano podsumowanie. Jak już pisano, całość rozprawy zamyka spis literatury. W spisie tym znajduje się 140 pozycji; w tym 108 – zagranicznych co stanowi 78%. Większość cytowanych prac zostało opublikowane w ostatnich latach. W spisie literatury znajduje się 12 współautorskich publikacji Doktorantki w tematyce związanej z badaniami opisanymi w dysertacji.

Uwzględniając powyższe można stwierdzić, że układ pracy jest prawidłowy i zgodny z przyjętymi zasadami redagowania rozpraw doktorskich.

3. Ocena szczegółowa rozprawy

Rozprawa doktorska mgr inż. **Anny Lempart-Rapacewicz** została zatytułowana „**Badania nad występowaniem mikrozanieczyszczeń w środowisku wody basenowej**”.

Informacje zaczerpnięte z literatury podzielono na dwa rozdziały, w których kolejno scharakteryzowano środowisko wody basenowej, opisano zanieczyszczenia mikrobiologiczne i chemiczne z uwzględnieniem ubocznych produktów dezynfekcji oraz zanieczyszczeń wnoszonych do wody przez użytkowników oraz przedstawiono instalacje oczyszczania wody basenowej.

Charakteryzując środowisko pływalni podano definicję i stan prawny wskazując na pewne niejednoznaczności. Zdefiniowano źródła zanieczyszczenia wody basenowej wymieniając początkowe składniki wnoszone do wody przez użytkowników (szczególnie gdy pomijają kąpiel przed wejściem do wody), ciągłe - wynikające z aktywności fizycznej oraz przypadkowe. Innym źródłem zanieczyszczenia wody jest otoczenie niecki basenowej, a kolejnym - procesy przygotowania oraz oczyszczania wody. Zanieczyszczenia mikrobiologiczne można podzielić na fekalne i niefekalne zawierające odpowiednie dla źródła bakterie, wirusy, pierwotniaki oraz grzyby (niefekalne). Pod względem mikrobiologicznym prowadzi się kontrolę ilościową organizmów wskaźnikowych takich jak: *Pseudomonas aeruginosa*, *Legionella pneumophila*, *Escherichia coli* lub bakterie grupy coli oraz gronkowce koagulazododatnie. Oznacza się również ogólną liczbę bakterii mezofilnych.

Zanieczyszczenia chemiczne w zależności od pochodzenia można podzielić na pierwotne, które są wprowadzane do wody oraz wtórne – powstające w wyniku reakcji zachodzących w wodzie. Składniki pierwotne znajdują się w wodzie źródłowej (naturalne składniki, produkty uboczne dezynfekcji), są wprowadzane przez użytkowników oraz pochodzą z eksploatacji instalacji do oczyszczania (dezynfektanty, koagulanty, korektory pH). Wtórne zanieczyszczenia powstają w procesach dezynfekcji wody w wyniku reakcji dezynfektantów ze związkami organicznymi obecnymi w wodzie. W odniesieniu do wskaźników fizykochemicznych przepisy prawne wskazują na takie jak: potencjał redox, odczyn wody, chlor wolny oraz dodatkowo: mętność, chlor związany, chloroform, sumę trihalogenometanów, azotany(V) oraz utlenialność. Ponadto oznacza się glin, gdy jest stosowany jako koagulant, ozonu – gdy woda jest ozonowana i kwas izocyjanurowego w przypadku stosowania di- lub trichloroizocyjanuranu. Z punktu widzenia zakresu badań ważną częścią przeglądu danych literaturowych są informacje na temat ubocznych produktów dezynfekcji oraz pozostałości chemicznych mikrozanieczyszczeń z grupy produktów higieny osobistej PCPs oraz związków endokrynnie aktywnych EDC.

Literatura opisująca wyniki badań tych związków w wodach basenowych jest bogata i dokumentuje występowanie farmaceutyków (niesteroidowych substancji przeciwzapalnych, środków psychotropowych, antybiotyków, β -blokerów), składników kosmetyków (filtrów UV,

środków zapachowych i dezynfekcyjnych, parabenów), retardantów, repelentów oraz parabenów stosowanych jako środki konserwujące w kosmetykach, lekach i żywności. Przytaczając wyniki badań opisane w literaturze uwzględniano także stosowane techniki ich oznaczania. Zanieczyszczenia mikrobiologiczne i chemiczne występujące w wodzie mogą oddziaływać w sposób pośredni lub bezpośredni na zdrowie użytkowników pływalni. Niektóre mogą oddziaływać w niezmienionej formie, a inne są prekursorami powstawania ubocznych produktów dezynfekcji (DBPs) gdyż wchodzi w reakcje chemiczne z dezynfektantem. Jest to o tyle ważne, że niektóre z nich wykazują działanie kancerogenne, mutagenne czy toksyczne na organizm człowieka. W kolejnym punkcie scharakteryzowano instalacje oczyszczania wody basenowej. Na schematach przedstawiono obiegi wody basenowej w których stosuje się:

- procesy takie jak koagulację, filtrację, korektę wartości pH i dezynfekcję
- wspomaganie dezynfekcji promieniowaniem UV
- ozonowanie.

Instalacje te zostały szczegółowo opisane. Podkreślono znaczenie prefiltracji oraz filtracji na różnych wypełnieniach pracujących jako ciśnieniowe, podciśnieniowe otwarte i zamknięte. Wymieniono stosowane koagulanty i miejsce ich wprowadzania do układu. Dużo miejsca przeznaczono na opis dezynfekcji chemicznej z wykorzystaniem podchlorynu sodu lub wapnia oraz wspomaganie promieniami UV, ozonem, polem elektromagnetycznym lub falami ultradźwiękowymi oraz opis zastosowania dodatkowych preparatów utleniających. Wskazano na zalety i wady tych rozwiązań i przedstawiono technologię UVOX Redox® i Anti Bio.

Po zapoznaniu się z przedstawionym przeglądem danych literaturowych można stwierdzić, że wszystkie aspekty zagadnienia ściśle związanego z przedmiotem badań własnych zostały wnikliwie rozpoznane i opisane przez Doktorantkę. Przegląd literatury oparty na aktualnych, głównie zagranicznych artykułach jest wykonany i przedstawiony ze szczególną starannością. Świadczy to o dobrych predyspozycjach Autorki do zgłębiania tematu. Dokonano bowiem szczegółowej analizy dotychczasowych doniesień na podstawie szerokiego przeglądu publikacji innych naukowców, cytując przy tym prace współautorskie.

Po informacjach zaczerpniętych z literatury wprowadzających czytelnika w tematykę pracy, zdefiniowano problem badawczy poprzez sformułowanie celów i tezy pracy. Zasadnicze cele pracy były następujące:

- Identyfikacja mikrozanieczyszczeń organicznych najpowszechniej występujących w basenach.
- Określenie wpływu różnych czynników na obecność i stężenia wybranych mikrozanieczyszczeń organicznych.
- Określenie źródeł mikrozanieczyszczeń organicznych w środowisku wody basenowej.

Tezy natomiast sformułowano w następujący sposób:

- W wodzie basenowej niezależnie od stosowanego systemu oczyszczania, występują różne grupy mikrozanieczyszczeń organicznych.

- Stężenie mikrozanieczyszczeń organicznych w wodzie basenowej zależy od wielu różnych czynników oraz wzrasta w czasie eksploatacji instalacji basenowej.
- Procesy i reakcje zachodzące w instalacjach basenowych mogą powodować transport i przemiany mikrozanieczyszczeń organicznych w wodzie basenowej.

Analizując treść pracy można było wpisać w tezę pierwszą (różne grupy) i drugą (różne czynniki) odpowiednio konkretne grupy analizowanych mikrozanieczyszczeń oraz wymienić czynniki jakie mają wpływ na ich stężenie. Wydaje się celowe, aby uwzględniając zakres badań szczególnie podkreślić oznaczanie takich związków, które nie są normowane w przepisach prawnych i nie są oznaczane rutynowo, a ważne z punktu widzenia zdrowia człowieka. Właśnie oznaczanie tych związków jest potwierdzeniem nowatorskiego podejścia do tematu jakości wody w obiektach basenowych. Wprowadzenie natomiast konkretnych czynników byłoby wyrazem kompleksowego podejścia do rozwiązań technologicznych stosowanych w instalacjach.

W części pracy, zatytułowanej *Plan i zakres badań* wydzielono sześć podrozdziałów. Model badań przedstawiono na czytelnym schemacie, w którym zaznaczono bezpośrednie powiązania zadań badawczych z celami i tezami pracy. Następnie szczegółowo opisano kolejne zadania badawcze:

- Zad. 1 - Monitoring wybranych wskaźników zanieczyszczenia organicznego wody basenowej - oznaczanie mętności, azotanów(V), utlenialności – normowane i OWO, absorbancja UV254 oraz indeks fenolowy – nienormowane w wodzie z basenu sportowego
- Zad. 2 - Identyfikacja mikrozanieczyszczeń organicznych występujących w obiektach basenowych – chromatograficzne analizy jakościowe niecelowe w wodzie pobranej z 50 basenów
- Zad. 3 - Ocena występowania oraz pomiar stężeń wybranych mikrozanieczyszczeń w basenach – analiza jakościowa i ilościowa celowa 28 mikrozanieczyszczeń (11 farmaceutyków, w tym triklosan, 8 PCP, 5 związków pochodzenia przemysłowego, nikotyna, kofeina, 2 produkty przemian) oraz ocena ryzyka zdrowotnego dla trzech grup wiekowych
- Zad. 4 - Analiza czynników wpływających na zmiany stężeń mikrozanieczyszczeń w basenach - 7 etapów badań, w których analizowano wodę z jednego, czterech, 15 lub 50 obiektów basenowych (w zależności od etapu) oraz modelowe roztwory w matrycy wody basenowej lub zdejonizowanej, badania efektywności degradacji mikrozanieczyszczeń podczas naświetlania światłem słonecznym, sztucznym, lampami UV i podczas ozonowania
- Zad. 5 - Określenie źródeł mikrozanieczyszczeń organicznych w środowisku wody basenowej – badania dynamiki wymywania zanieczyszczeń z 17 różnych akcesoriów pływackich z wykorzystaniem wody zdejonizowanej oraz modelowego roztworu wody basenowej oraz analizy toksykologiczne wybranych próbek.

W kolejnym rozdziale (szóstym) scharakteryzowano materiały badawcze, opisano obiekty basenowe w liczbie 50, z których pobierano wodę, parametry techniczne, liczbę użytkowników, rodzaj złoża filtracyjnego i sposobu dezynfekcji w instalacji oczyszczania. Następnie opisano

metodykę analityczną stosowaną podczas badań czyli oznaczanie wskaźników fizyczno-chemicznych wody, chromatograficzne oznaczanie mikrozanieczyszczeń oraz wybrane testy toksykologiczne. Oznaczano 11 wskaźników którymi były: absorbancja w nadfiolecie UV₂₅₄, azot azotanowy(V), chlor całkowity i wolny, indeks fenolowy, mętność, pH, temperatura, OWO, przewodność i utlenialność. Spośród mikrozanieczyszczeń ilościowo oznaczano ibuprofen, izoforon, N-butylobenzenosulfonamid, nikotynę, nonylofenol, kofeinę, butylohydroksytoluen, diklofenak, pentachlorofenol, triclosan, triallat i benzokainę. Należy podkreślić tutaj bardzo duży wkład pracy w dopracowanie metodyki oznaczania tych związków. Procedura bowiem obejmuje kilka etapów przygotowania próbek oraz identyfikację jakościowo-ilościową wybranych związków. Poprawność przyjętej metodyki potwierdzono walidacją i wyznaczeniem wskaźników analizy takich jak odzysk, granica detekcji (LOD) i granica oznaczalności metody (LOQ). Są to związki, których stężenie nie jest objęte kontrolą wynikającą z przepisów prawnych, ale mogą mieć wpływ na zdrowie użytkowników. Badania toksykologiczne prowadzono z wykorzystaniem testu Microtox®, w którym organizmami wskaźnikowymi były bakterie bioluminescencyjne *Aliivibrio fischeri*. W podpunkcie 6.3 podzielonym na 3 części przedstawiono procedury badań laboratoryjnych dotyczące badań degradacji mikrozanieczyszczeń organicznych pod wpływem światła słonecznego lub oświetlenia sztucznego, procesu fotolizy i ozonowania. Informacje te można było połączyć z wcześniejszym opisem zadań i włączyć je w opis zadania 4, co poprawiłoby czytelność tej części pracy. Ułatwieniem dla czytelnika byłoby umieszczenie wszystkich informacji dotyczących realizacji poszczególnych zadań w jednym podrozdziale, z wyłączeniem metodyki analitycznej, która powtarza się w różnych zadaniach.

W punkcie 7 (str. 58-101) zawarto opis wyników i ich dyskusję. Punkt ten podzielono na pięć podpunktów zgodnie z zadaniami badawczymi, co porządkuje czytelność pracy. Wyniki dotyczące monitorowania wartości wybranych wskaźników jakości wody otrzymane w ramach zadania 1 opisano i przedstawiono na rysunkach. Badania te prowadzono przez okres 6 miesięcy z wykorzystaniem wody z wybranego basenu. Wyznaczono zależności pomiędzy takimi wskaźnikami jak: mętność a OWO, UV₂₅₄, azotany(v), indeks fenolowy i utlenialność, wskazując na wysokie współczynniki determinacji pomiędzy mętnością a OWO i absorbancją. Potwierdzono wysokie zawartości związków organicznych oraz wskazano, że mętność może być wskaźnikiem zanieczyszczenia wody tymi związkami ze względu na wysokie korelacje z wartością OWO oraz absorbancji. W ramach zadania 2 prowadzono identyfikację mikrozanieczyszczeń w wodach pobranych z 50 obiektów basenowych. Zidentyfikowano ponad 100 różnych związków, należących do farmaceutyków, środków ochrony osobistej, konserwantów, środków ochrony roślin i innych związków chloro- i fosforo- organicznych a także produkty przemian tych związków. Na podstawie tych wyników wybrano 28 do dalszych badań. Badając wodę z 50 basenów wykazano, że w ponad 50% tych obiektów (najczęściej występowały takie związki jak (w kolejności): ibuprofen, izoforon, nikotyna, N-butylobenzenosulfonamid, nonylofenol, kofeina, butylohydroksytolenu, diklofenak, pentachlorofenol, triklosan, triallat oraz benzokaina. Dla tych

12 związków przeprowadzono analizę ilościową oraz wyliczono ryzyko zdrowotne w ramach zad.3. Ryzyko oceniono dla poszczególnych związków, zakładając maksymalne oznaczone stężenie i codzienne narażenie człowieka na kontakt z wodą. Wprawdzie współczynniki ryzyka narażenia HQ na poszczególne związki przyjmowały stosunkowo małe wartości (poniżej 0,001) ale należy uwzględnić, że obliczenia wykonywano dla pojedynczych związków i rzeczywiste ryzyko może być znacząco większe przy uwzględnieniu mieszaniny różnych mikrozanieczyszczeń. W podpunkcie 7.4 opisano wyniki badań zadania 4, w którym analizowano wpływ wybranych czynników na częstość występowania oraz zmiany stężeń wybranych mikrozanieczyszczeń w basenach. Jest to najbardziej rozbudowane zadanie pozwalające na szczegółowe przeanalizowanie wybranych czynników mających wpływ na jakość wody, tj.:

- rodzaj niecki basenowej (kryte, odkryte)
- rodzaj procesu dezynfekcji wody (ozonowanie, naświetlanie UV) jakie są stosowane w instalacji oczyszczania,
- funkcja basenu (sportowe, rekreacyjne, dla dzieci, jaccuzi)
- punkt i czas poboru wody do badań (9 punktów pomiarowych w wybranym basenie).

Podrozdział piąty dotyczy badań nad określeniem źródeł mikrozanieczyszczeń w wodzie basenowej. W tej części opisano wyniki badań wymywania związków organicznych z 17 różnych akcesoriów pływackich jakie są stosowane przez użytkowników z uwzględnieniem rodzaju matrycy wodnej, czasu ekspozycji na promieniowanie UV i warunków prowadzenia eksperymentu. Testy toksykologiczne ekstraktów wskazały na duże znaczenie akcesoriów pływackich, zawierających np. izoforon, na poziom mikrozanieczyszczeń organicznych w wodzie basenowej i toksyczność. W każdym podpunkcie opisującym wyniki badań własnych znajduje się interpretacja tych wyników oraz dyskusja w formie porównania z wynikami badań innych naukowców.

Końcowy punkt rozprawy to rozdział zatytułowany *Podsumowanie i wnioski*. W tym rozdziale opisano wyniki badań jakie zostały wykonane. Wykazano, że w wodzie basenowej występują pozostałości koagulantów i dezynfektantów z instalacji oczyszczania, inne związki organiczne wnoszone przez użytkowników a także produkty przemian tych związków jakie zachodzą w obiegu wody. Analizy chromatograficzne potwierdziły występowanie farmaceutyków, środków ochrony osobistej, pestycydów i innych związków pochodnych organicznych. Przebieg przemian związków organicznych potwierdzono podczas ekspozycji na promieniowanie słoneczne czy ultrafioletowe, podczas ozonowania i chlorowania. Badania wykazały, że stężenia mikrozanieczyszczeń zależą od usytuowania basenu, jego funkcji, sposobu dezynfekcji, punktu poboru wody i pory dnia. Obciążenie basenu użytkownikami stanowi potencjalnie największe źródło mikrozanieczyszczeń organicznych pochodzących ze stosowanych akcesoriów gdyż niektóre z nich są źródłem zanieczyszczeń o wysokiej toksyczności. W odniesieniu do tytułu tego rozdziału nie oddzielono wyraźnie wniosków od podsumowania.

Analizując jednak treść pracy, opis wyników i podsumowanie należy stwierdzić, że teza została udowodniona, cele zostały osiągnięte i udokumentowane wynikami badań. Na podkreślenie zasługuje zakres badań, który jest bardzo szeroki. Badania obejmują nie tylko identyfikację mikrozanieczyszczeń organicznych w wodzie basenowej, które nie są systematycznie oznaczane ani nie są normowane, lecz także rozpoznanie źródeł zanieczyszczeń związanych z użytkowaniem jak i z procesami oczyszczania tej wody w instalacji basenowej. Praca ma charakter analityczno-technologiczny, a badania prowadzono z wykorzystaniem zarówno modelowej wody basenowej jak i wody rzeczywistej pobranej z 50 obiektów. Doktorantka pobierając rzeczywiste próbki podjęła się trudnego zadania, gdyż występują często problemy organizacyjne, a wyniki z takich badań bywają trudne do jednoznacznej interpretacji. Doktorantka dokonała wnikliwego opisu i interpretacji wyników, uzupełniając je rysunkami, tabelami i zdjęciami. Dokonała także porównania wyników badań własnych z wynikami innych badaczy opisanymi w literaturze.

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 nieliczne niedociągnięcia edycyjne. Nie mają one jednak wpływu na ocenę strony merytorycznej rozprawy. Uwagi edycyjne to przykładowo:

- niejednolity zapis: azot azotanowy, azotany(V) w treści pracy
- str. 41- brak jednostek w objaśnieniach do wzoru (1)
- str. 41 - zaliczenie triclosanu do grupy farmaceutyków
- str. 43 – etap 4, zadanie badawcze 4 – „porównanie metod wspomagania wody” – brak wyjaśnienia.

5. Zagadnienia do wyjaśnienia w czasie obrony:

- Do prezentacji uszczegółowić tezy pracy oraz sformułować wnioski ogólne oraz wnioski szczegółowe odpowiednio w odniesieniu do tez i celów rozprawy
- Wyjaśnić różnice pomiędzy światłem słonecznym, sztucznym i naświetlaniem jakie stosowano w badaniach
- Wyjaśnić, które mikrozanieczyszczenia mogą oddziaływać toksycznie wobec człowieka
- Jakie są wskazania dla projektantów instalacji oczyszczania wynikające z badań (jakie procesy są najbardziej efektywne w minimalizacji badanych mikrozanieczyszczeń w wodzie basenowej)
- Sformułować zalecenia, wynikające w sposób bezpośredni z przeprowadzonych badań, dla użytkowników oraz właścicieli pływalni w celu minimalizacji mikrozanieczyszczeń w tym środowisku.

5. Wniosek końcowy

Odnosząc się do aktualnie obowiązujących przepisów prawnych (Dz. U 2003, Nr 65 poz. 595, Dz. U z 2018r. poz. 1669) rozprawa doktorska, przygotowywana pod opieką Promotora, powinna stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego oraz wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w danej dyscyplinie naukowej, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Na podstawie przekazanej do recenzji rozprawy doktorskiej, stwierdzam, że opracowanie otrzymane do recenzji spełnia podane warunki. Treść rozprawy potwierdza wiedzę teoretyczną Doktorantki, a sprecyzowanie tezy, celu i zakresu badań, ich zaplanowanie i opis a także interpretacja wyników świadczą o dojrzałości naukowej Doktorantki i umiejętności do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Zatem wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynierii Środowiska, Górnictwa i Energetyki na Wydziale Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej o dopuszczenie mgr inż. Anny Lempart-Rapacewicz do dalszego postępowania kwalifikacyjnego przewidzianego w procedurze do uzyskania stopnia doktora nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka. Ze względu na oryginalny, innowacyjny i szeroki obszar badań wnioskuję o wyróżnienie. Tematyka doktoratu wpisuje się w aktualne problemy inżynierii środowiska i charakteryzuje się kompleksowym i wieloaspektowym podejściem do oceny jakości wody basenowej z uwzględnieniem użytkowania oraz procesów jej oczyszczania.

Anna Lempart-Rapacewicz