

Dr hab. Grażyna Pazikowska-Sapota, prof. UMG
Zakład Ochrony Środowiska
Instytut Morski Uniwersytetu Morskiego w Gdyni
Ul. Morska 81-87, 81-225 Gdynia
Tel. +48 609 199 940
e-mail: Grazyna.PazikowskaSapota@im.umg.edu.pl

BIURO DZIEKANA
WYDZIAŁU OCEANOLOGII I GEOGRAFII
Wpłynęło dnia 13.12.2022
Zarejestrowano pod numerem
AP36
Sjfu
/podpis/

Gdańsk, 08 grudnia 2022 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej autorstwa Pana mgr. Pawła Marcina Tarasiewicza zatytułowanej „Fotodegradacja glifosatu w środowisku wodnym ”

wykonanej w Zakładzie Chemii Morza i Ochrony Środowiska Morskiego
Wydziału Oceanologii i Geografii Uniwersytetu Gdańskiego pod
kierunkiem dr hab. Waldemara Grzybowskiego, prof. UG

Problematyka przedłożonej mi do zaopiniowania rozprawy doktorskiej mgr. Pawła Tarasiewicza porusza istotny problem badawczy dotyczący zanieczyszczenia wód glifosatem. Temat rozprawy doktorskiej został trafnie wybrany i wpisuje się w najnowsze trendy badań w obszarze zanieczyszczenia środowiska naturalnego.

Glifosat (N-(fosfonometylo)-glicyna) jest nieselektywnym herbicydem stosowanym nalistnie i może występować w wielu różnych formach i stężeniach, np. w postaci kwasu, soli amonowej, sodowej, potasowej, soli izopropylowej oraz jako sól trimetylosiarczanu. Postać soli izopropylowej glifosatu jest najbardziej popularna w preparatach pestycydowych. Jednakże w celu zwiększenia skuteczności działania glifosatu stosuje się różne modyfikacje jego cząsteczki. Bardzo często też substancje dodawane do preparatów w celu poprawienia efektywności działania glifosatu powodują, że staje się on bardziej toksyczny dla środowiska. Pomimo tego, że glifosat jest stosowany dolistnie, znaczące ilości tego herbicydu dostają się do gleb, gdzie może oddziaływać na metabolizm związków fosforowych zawartych w glebie.

Jest to istotny problem, ponieważ cykl biogeochemiczny fosforu jest podatny na wszelkie zmiany wynikające z rolniczej działalności człowieka. Zmiany zawartości fosforu w glebie wpływają znacząco na aktywność mikrobiologiczną i biochemiczną gleby, a w konsekwencji na przemiany oraz dostępność innych składników pokarmowych gleby. Zanieczyszczenie glifosatem wód powierzchniowych przypisuje się głównie użytkowaniu rolniczemu i miejskiemu, ponieważ glifosat jest spłukiwany z twardych powierzchni miejskich, powierzchni pól uprawnych oraz znoszony w czasie oprysków. Może także przesiąkać z gleb do wód gruntowych. Ze względu na właściwości desykacyjne glifosat jest również używany do dosuszania upraw w celu zwiększenia plonów i jednorodności zbiorów oraz przyspieszania procesu dojrzewania owoców. Praktyka taka powoduje przekroczenia najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości (NDP) tego pestycydu w produktach spożywczych.

Dlatego też ze względu na powszechne stosowanie glifosatu, coraz częściej pojawiają się doniesienia o jego niekorzystnym wpływie na różne elementy środowiska naturalnego, a także na organizm człowieka. Za prowadzeniem badań dotyczących glifosatu przemawia również fakt, że w dniu 2 grudnia 2022 r. Komisja Europejska przyjęła rozporządzenie wykonawcze przedłużające zatwierdzenie glifosatu do stosowania do 15 grudnia 2023 r.

Podjętą tematykę badań uważam za zadanie bardzo istotne i aktualne z punktu widzenia ochrony środowiska naturalnego, ale również trudne i ambitne. Główny cel przedstawionej mi do recenzji pracy doktorskiej zostały jasno określony i uzasadniony przez Autora.

Oceniana rozprawa doktorska ma formę opracowanego maszynopisu liczącego 99 stron tekstu, 132 pozycje cytowanego piśmiennictwa, 17 rysunków oraz 14 tabel. Praca została podzielona na 7 rozdziałów zatytułowanych: *Wprowadzenie*, *Cel pracy*, *Materiały i metody*, *Wyniki i dyskusja*, *Wnioski*, *Spis rysunków i tabel* oraz *Literatura*. Rozdziały *Wprowadzenie*, *Materiały i metody* oraz *Wyniki i dyskusja* zawierają również podrozdziały. Strukturę pracy uważam za kompletną, a podział na poszczególne rozdziały jest logiczny. Rozprawa zawiera jedną stronę streszczenia w języku polskim oraz jedną stronę streszczenia w języku angielskim. W przytoczonej bogatej i bardzo aktualnej literaturze dominują pozycje międzynarodowe.

Obszerne wprowadzenie do rozprawy doktorant poświęcił zagadnieniom dotyczącym stosowania środków ochrony roślin, ze szczególnym uwzględnieniem charakterystyki badanego glifosatu, mechanizmom przemian fotochemicznych w środowisku wodnym, jak również przedstawieniu aktualnego stanu wiedzy na temat fotodegradacji glifosatu.

Celem prowadzonych badań było poznanie fotodegradacji glifosatu w środowisku wodnym pod wpływem promieniowania z zakresu radiacji słonecznej. Doktorant postawił sobie trzy hipotezy badawcze dla zrealizowania celu pracy: 1) Fotodegradacja glifosatu w środowisku wodnym zachodzi zarówno na drodze pierwotnych, jak i wtórnych reakcji fotochemicznych; 2) Fotoaktywne składniki wód naturalnych takie jak materia organiczna

(DOM), jony azotanowe (NO_3^-), rozpuszczone żelazo Fe(II) i Fe(III) mają wpływ na wtórne reakcje fotochemiczne glifosatu w środowisku wodnym; 3) Tlen jest istotnym czynnikiem biorącym udział we wtórnych reakcjach fotochemicznych glifosatu w środowisku wodnym.

Dla potwierdzenia zasadności i prawdziwości założonych tez badawczych Autor postawił sobie cztery zadania badawcze: 1) Ilościowe scharakteryzowanie bezpośredniej fotodegradacji glifosatu; 2) Jakościowe i ilościowe scharakteryzowanie fotodegradacji glifosatu w wodach naturalnych; 3) Jakościowe i ilościowe scharakteryzowanie fotodegradacji glifosatu w pośrednich reakcjach fotochemicznych z udziałem składników wód naturalnych takich jak rozpuszczona materia organiczna (DOM), jony azotanowe (NO_3^-), rozpuszczone żelazo Fe(II) i Fe(III); 4) Zbadanie wpływu obecności tlenu na fotodegradację glifosatu w próbkach wód naturalnych.

Na część doświadczalną pracy składa się obszerny opis sposobów przygotowania roztworów wzorcowych glifosatu, przygotowania próbek wód naturalnych do prowadzenia dalszych oznaczeń oraz przygotowania modelowych roztworów i ich kombinacji do dalszych badań. Również w tej części pracy Autor przedstawił szczegółowo zastosowane procedury analityczne i pomiarowe oraz sposoby prowadzenia obliczeń poszczególnych parametrów. Doktorant zbadał również na drodze eksperymentalnej proces fotodegradacji glifosatu wskutek naświetlania badanych roztworów oraz próbek środowiskowych. Taki dobór eksperymentów uważam za trafny i uzasadniony. Oceniając tę część eksperymentalną pracy można podkreślić, że badania zostały poprawnie przygotowane i przeprowadzone, zaś warsztat analityczny nie budzi zastrzeżeń.

Uzyskane wyniki potwierdziły również zasadność postawionych tez badawczych.

W dyskusji wyników zaprezentowanej w rozdz. 4 Autor m. in. dokonał oceny stopnia fotodegradacji glifosatu w zależności od czasu naświetlania i efektywności tego procesu w usuwaniu glifosatu ze środowiska wodnego. Doktorant m.in. wykazał również, że istotnym czynnikiem inicjującym wtórne reakcje fotochemiczne w środowisku wodnym jest nie tylko obecność, ale i skład rozpuszczonej materii organicznej.

Rozprawa doktorska mgr. Pawła Tarasiewicza bez wątpienia zawiera bardzo cenny materiał i ma dużą wartość poznawczą. W konsekwencji cele badań zostały zrealizowane, a przedstawienie wyników oraz dyskusja są rzeczowe, merytorycznie poprawne i wyczerpujące.

Zwieńczeniem rozprawy doktorskiej mgr. Tarasiewicza są poprawnie sformułowane i ciekawe wnioski końcowe płynące z przeprowadzonych eksperymentów oraz opracowania wszystkich otrzymanych wyników.

Na zakończenie recenzji chciałabym dodać, iż Rozprawa doktorska napisana jest poprawnym językiem naukowym, jednakże Autor nie uniknął drobnych błędów, w tym interpunkcyjnych i literówek.

Między innymi sformułowanie „*polutanty organiczne*” proponuję zastąpić powszechnie stosowanym określeniem „*zanieczyszczenia organiczne*”. Słowo „*polutant*” również funkcjonuje w języku polskim, jednakże zgodnie ze słownikiem języka polskiego PWN oznacza „*odpadek zawierający szkodliwe substancje i powodujący zanieczyszczenie środowiska*”. Ten sam słownik języka polskiego PWN podaje definicję „*zanieczyszczenia*” jako „*szkodliwa substancja zanieczyszczająca środowisko*”, co w tym przypadku wydaje mi się właściwszym określeniem.

Poniżej podaję listę dalszych uwag szczegółowych:

- str. 3 (akapit 3) jest: „*W latach 1995-2014 zużycie glifosatu wzrosło ponad 12-krotnie (Tab. 1.1.), w 2013 r. glifosatu przekroczyło 70 000 t, a w...*”. Powinno być: „*W latach 1995-2014 zużycie glifosatu wzrosło ponad 12-krotnie (Tab. 1.1.), w 2013 r. przekroczyło 70 000 t, a w...*”
- str. 4 i 84 (Tab. 1.1.) jest: „*... (za Benbrook, 2014)*”, powinno być: „*... (za Benbrook, 2016)*”
- str. 5 (3. Glifosat w środowisku, akapit 1) jest: „*...przedostaje się pól uprawnych...*”, powinno być: „*...przedostaje się z pól uprawnych...*”
- str. 5 (3. Glifosat w środowisku, akapit 2) jest: „*...Degradacja glifosatu ze względu na występowanie w budowie cząsteczkowej glifosatu wiązań...*”, powinno być: „*...Degradacja glifosatu ze względu na występowanie w jego budowie cząsteczkowej wiązań...*”
- str. 9 (akapit 2) jest: „*...fotolizy (Φ) definiuje się...*”, powinno być: „*...fotolizy (Φ) definiuje się...*”
- str. 10 (akapit 2) jest: „*...proces chemiczny w którym...*”, powinno być: „*...proces chemiczny, w którym...*”
- str. 11 (akapit 2) jest: „*...cząsteczek badanego związku które uległy...*”, powinno być: „*...cząsteczek badanego związku, które uległy...*”
- str. 12 (akapit 2) jest: „*...jony azotanowe NO_3^- , i jony żelaza...*”, powinno być: „*...jony azotanowe NO_3^- , jony żelaza...*”
- str. 13 (akapit 1, 4-ta linijka od góry) jest: „*...materii organicznej która nie zostaje...*”, powinno być: „*...materii organicznej, która nie zostaje...*”
- str. 13 (akapit 2, 1-sza linijka od dołu) jest: „*...na drodze bezpośredniego przekazanie...*”, powinno być: „*... na drodze bezpośredniego przekazania...*”
- str. 14 (akapit 1, 5-ta linijka od góry) jest: „*...Richard i Canonica, 2005; Rering i in., 2017;...*”, powinno być: „*...Rering i in., 2017; Richard i Canonica, 2005;...*” – ponieważ w całej pracy literatura cytowana jest w porządku alfabetycznym

- str. 14 (akapit 2, 3-cia linijka od dołu) jest: „...Carena i in., 2019;...”, powinno być: „...Carena i in., 2020;...”
- str. 15 (akapit 2, 2-ga linijka od góry) jest: „...składnikiem wód naturalnym jest...”, powinno być: „...składnikiem wód naturalnych jest...”
- str. 15 (akapit 2, 8-ma linijka od dołu) jest: „...w stanie wzboudzonym...”, powinno być: „...w stanie wzbudzonym...”
- str. 15 (6. Stan wiedzy na temat fotodegradacji glifosatu, akapit 1, 1-sza linijka) jest: „...jest procesem który...”, powinno być: „...jest procesem, który...”
- str. 18 (II. Cel pracy, akapit 1) jest: „... 3) Tlen ... w środowisku wodnym”, powinno być: „... 3) Tlen...w środowisku wodnym”_
- str. 18 (II. Cel pracy, akapit 2) jest: „... 4) Zbadanie ... wód naturalnych”, powinno być: „... 4) Zbadanie ... wód naturalnych”_
- str. 19 (akapit 1) jest: „...niniejszej pracy sposób jakościowy i ilościowy...”, powinno być: „...niniejszej pracy w sposób jakościowy i ilościowy...”
- str. 21 (akapit 1, 7-ma i 10-ta linijka) jest: „...część próbek przeznaczoną do oznaczania ... była przechowywana...”, powinno być: „...część próbek przeznaczoną do oznaczania ... była przechowywana...” lub „...część próbek przeznaczoną do oznaczania ... przechowywano...”
- str. 24 (6. Pomiary stężenia ..., akapit 1, 1-sza i 3-cia linijka od dołu) jest: „...wyniósła...”, powinno być: „...wyniosła...”
- str. 24 (7. Pomiary stężeń ..., akapit 1, 3-cia linijka od góry) jest: „...stosując spektrofotometryczną metodę batofenantrolinową...”, powinno być: „...stosując spektrofotometryczną metodę batofenantrolinową...”
- str. 25 (akapit 1, 1-sza i 3-cia linijka od dołu) jest: „...wyniósła...”, powinno być: „...wyniosła...”
- str. 25 (8. Pomiary stężeń ..., akapit 1, 1-sza i 2-ga linijka od dołu) jest: „...wyniósła...”, powinno być: „...wyniosła...”
- str. 26 (3-cia linijka od góry) jest: „...Wartości te zbliżone są to tych...”, powinno być: „...Wartości te zbliżone są do tych...”
- str. 28 (8-ma linijka od góry) jest: „...95,0%-10,2.5%...”, powinno być: „...95,0%-102,5%...”
- str. 28 (akapit 1, 4-ta i 6-ta linijka od dołu) jest: „...wyniósła...”, powinno być: „...wyniosła...”

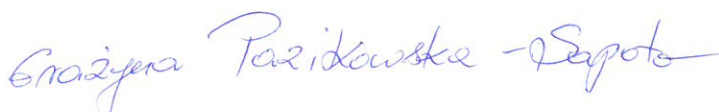
- str. 34 (akapit 2, 5-ta i 6-ta linijka od góry) jest: „...wodzie dejonizowanie...”, powinno być: „...wodzie dejonizowanej...”
- str. 38 (akapit 1, 8-ma linijka od góry) jest: „... (Wan, 1994).”, powinno być: „... (Wan i in., 1994).”
- str. 39 (2. Fotodegradacja glifosatu..., akapit 3, 1-sza linijka od góry) jest: „...UV i stężeń w których...”, powinno być: „...UV i stężeń, w których...”
- str. 39 (2. Fotodegradacja glifosatu..., akapit 3, 4-ta linijka od dołu) jest: „...mechanizmów na drodze których...”, powinno być: „...mechanizmów, na drodze których...”
- str. 42 (akapit 1, 5-ta linijka od góry) jest: „...przedstawiono na Rys. 4.8...”, powinno być: „...przedstawiono na Rys. 4.3...”
- str. 45 (akapit 1, 4-ta linijka od góry) jest: „...charakteryzuje się niższymi zdolnościami absorpcyjnymi, wynikającymi z utraty...”, powinno być: „...charakteryzuje się niższymi zdolnościami absorpcyjnymi, wynikającymi z utraty...”
- str. 61 (akapit 2, 5-ta linijka od dołu) jest: „...substancje humusowe wykazały istotne różnice jakościowe...”, powinno być: „...substancje humusowe wykazały istotne różnice jakościowe...”
- str. 71 (akapit 1, 2-ga linijka od dołu) jest: „...na organiczenie możliwego...”, powinno być: „...na ograniczenie możliwego...”
- str. 77 (akapit 1, 1-sza linijka od góry) jest: „...zadaniem badawczym którego wykonanie...”, powinno być: „...zadaniem badawczym, którego wykonanie...”
- str. 78 (akapit 1, 4-ta linijka od góry) jest: „...istotną rolę w fotodegradacji...”, powinno być: „...istotną rolę w fotodegradacji...”
- str. 80 (akapit 1, 5-ta linijka od góry) jest: „...przy założonym poziomie...”, powinno być: „...przy założonym poziomie...”
- str. 88, 17 pozycja literatury, jest: „...Dissolved irod (II)...”, powinno być: „...Dissolved iron (II)...”
- str. 92, 65 pozycja literatury, jest: „...Garriques P.P...”, powinno być: „...Garrigues P.P...”
- str. 95, 95 pozycja literatury, jest: „...Shrikant R., Khambete A.K., 2015...”, powinno być: „...Shrikant R., Khambete A.K., 2014...”
- str. 97, 118 pozycja literatury, jest: „...of the cchemical...”, powinno być: „...of the chemical...”

Pragnę zauważyć, że przedstawione spostrzeżenia nie wpływają na ogólną, wysoką ocenę merytoryczną przedstawionej pracy. Na wyszczególnienie ww. usterek pozwoliłam sobie jedynie z obowiązku Recenzenta.

Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska autorstwa Pana mgr. Pawła Marcina Tarasiewicza zatytułowana „Fotodegradacja glifosatu w środowisku wodnym” wykonana w Zakładzie Chemii Morza i Ochrony Środowiska Morskiego Wydziału Oceanografii i Geografii Uniwersytetu Gdańskiego pod kierunkiem dr hab. Waldemara Grzybowskiego, prof. UG, jest oryginalnym opracowaniem i wnosi istotny wkład w badania dotyczące zanieczyszczenia wód glifosatem.

Rozprawa spełnia warunki i wymagania Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, w związku z czym wnoszę o dopuszczenie mgr. Pawła Marcina Tarasiewicza do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę fakt, iż przedstawiona mi do recenzji Rozprawa doktorska świetnie wpisuje się w niezwykle aktualną problematykę zanieczyszczenia środowiska naturalnego oraz nurt badań istotnych dla ich rozwiązania, a także ze względu na nowatorski charakter otrzymanych wyników badań **wnoszę o wyróżnienie pracy doktorskiej Pana mgr Pawła Marcina Tarasiewicza.**



Dr hab. Grażyna Pazikowska-Sapota, prof. UMG

