

**Zakład Chemii i Biochemii Morza
INSTYTUT OCEANOLOGII
POLSKIEJ AKADEMII NAUK**

ul. Powstańców Warszawy 55,
81-712 Sopot

tel. (48 58) 7311939

Prof. dr hab. Ksenia Pazdro

Sopot, 02.01.2023

RECENZJA

**rozprawy doktorskiej pana mgr Pawła Marcina Tarasiewicza
pt. „Fotodegradacja glifosatu w środowisku wodnym”**

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

Recenzja rozprawy doktorskiej została wykonana na wniosek Przewodniczącego Rady Dyscypliny Nauki o Ziemi i Środowisku Uniwersytetu Gdańskiego, prof. dr hab. Wojciecha Tylmanna (pismo O002/1588/2022 z dnia 19.10.2022).

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska wpisuje się w nurt poznania obiegu pierwiastków i związków szkodliwych, co jest niezbędne do możliwie dokładnego poznania stanu zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego tymi substancjami oraz określenia wynikających stąd konsekwencji dla środowiska oraz zdrowia człowieka. Jednym z zanieczyszczeń, które wciąż budzi kontrowersje w odbiorze medialnym ale również w świecie naukowców jest szeroko stosowany, niespecyficzny herbicyd - glifosat. Z jednej strony jest to niedrogi herbicyd o bardzo wysokiej skuteczności stosowany w rolnictwie, sadownictwie, do zwalczania chwastów na torowiskach i przy drogach, z drugiej strony dostępnych jest szereg danych świadczących o szkodliwości tego związku w odniesieniu do zwierząt i człowieka. W oparciu o dostępne wyniki badań naukowych w 2016 roku amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (EPA) stwierdziła, że glifosat nie jest kancerogeny, z kolei w 2017 roku Europejska Agencja Chemikaliów (ECHA) podtrzymała, że glifosat silnie uszkadza oczy i jest niebezpieczny dla organizmów wodnych. Jednocześnie wskazano, że obecne badania nie pozwalają jednoznacznie sklasyfikować glifosatu jako kancerogen, mutagen czy związek chemiczny zagrażający reprodukcji. Organy regulacyjne na całym świecie nadal stwierdzają, że produkty na bazie glifosatu mogą być bezpiecznie stosowane i nie stanowią zagrożenia dla zdrowia ludzkiego, jeśli są stosowane zgodnie z zaleceniami. W przypadku Unii Europejskiej, w grudniu 2017 r. odnowiono licencję na ten środek chwastobójczy w całej Europie na pięć lat – do grudnia 2022 roku. Na początku grudnia 2022 Komisja Europejska przedłużyła unijne zezwolenie na stosowanie herbicydu glifosatu do końca 2023 r, ponieważ ostatecznie kolejna ocena ryzyka stosowania glifosatu

zostanie przeprowadzona dopiero w połowie 2023 r. Jedno nie ulega wątpliwości, glifosat pozostaje przedmiotem gorącej dyskusji zarówno wśród naukowców jak i w przestrzeni medialnej, a wszelkie rzetelne wyniki badań losu środowiskowego i ekotoksyczności glifosatu mogą stanowić przyczynek do rozwiania wątpliwości. Badania naukowe dotyczące dróg degradacji glifosatu prowadzone są od wielu lat, tym niemniej większość prac skupiała się na degradacji biotycznej. Udowodniono, że glifosat jest odporny chemicznie, ale efektywnie degradują go enzymy wytwarzane przez drobnoustroje glebowe. Proces degradacji związku w wodach naturalnych w wyniku procesów fotochemicznych jest wciąż słabo poznany. W tym świetle program badawczy zaplanowany i zrealizowany przez Doktoranta, którego wyniki opisano w rozprawie pt „Fotodegradacja glifosatu w środowisku wodnym” należy uznać za nowatorski i wypełniający lukę poznawczą w badaniach dotyczących losu tego niespecyficznego herbicydu w ekosystemach wodnych, w tym w wodach morskich.

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pana mgr Pawła Tarasiewicza wykonana pod kierunkiem dr hab. Waldemara Grzybowskiego została napisana w języku polskim. Dysertacja liczy 99 stron i składa się z wprowadzenia, celu badań, opisu materiałów i metod badawczych, wyników i dyskusji, wniosków, spisu rysunków i tabel. Rozprawa zakończona jest spisem 132 trafnie dobranych pozycji literaturowych wykorzystanych w pracy, z czego blisko połowa to pozycje literaturowe z ostatniego dziesięciolecia. Rozprawa zawiera ponadto streszczenia w języku polskim i angielskim. Układ pracy jest przejrzysty i nie budzi zastrzeżeń. Praca jest zwięzła, ale zawiera wszystkie niezbędne elementy rozprawy doktorskiej, w tym dyskusję, świadczącą o dojrzałości naukowej Doktoranta. Praca została napisana zrozumiałym i poprawnym językiem, chociaż autor nie ustrzegł się zapożyczeń z języka angielskiego (np. powszechnie stosowanie w pracy określenie polutant). Błędów edytorskich jest niewiele. Pewnym mankamentem jest brak wykazu stosowanych skrótów i akronimów, umieszczenie takiego wykazu w znacznym stopniu ułatwiłoby czytanie rozprawy. Dla bardzo wnikliwego czytelnika, z pewnością interesujący byłby dostęp do tabelarycznych zestawień „surowych” wyników niektórych doświadczeń, jak również sumaryczne przedstawienie w postaci tabeli parametrów zastosowanych metod analitycznych. Takie podejście można by zastosować w przygotowywaniu publikacji (tzw. supplementary material).

Omówienie poszczególnych części pracy

Autor rozpoczął od krótkiego wprowadzenia do tematu. Wprowadzenie świadczy o bardzo dobrej wiedzy teoretycznej Doktoranta w zakresie tematyki rozprawy, a analiza

dostępnych danych literaturowych pozwoliła Doktorantowi wykazać zasadność planowanych badań, sformułować założenia i cele rozprawy oraz hipotezy badawcze, jak również zaplanować sposób przeprowadzenia badań. Doktorant postawił sobie za zadanie zbadanie procesu fotodegradacji glifosatu w środowisku wodnym, zarówno na drodze bezpośrednich reakcji fotochemicznych jak i pośrednich reakcji fotochemicznych - w obecności składników wód naturalnych absorbujących promieniowanie słoneczne. W celu weryfikacji postawionych hipotez badawczych zaplanował 4 zadania badawcze wykorzystując eksperymenty laboratoryjne, w których badane próbki roztworów modelowych jak i próbki wód naturalnych wzbogaconych glifosatem naświetlano promieniowaniem z zakresu radiacji słonecznej. Cel naukowy rozprawy został poprawnie i logicznie sprecyzowany. Prace eksperymentalne zostały przez Doktoranta prawidłowo zaplanowane oraz wykonane w staranny sposób, co pozwoliło na realizację założonych zadań i celów pracy. Nie mam wątpliwości, że zbiór wyników uzyskanych przez Doktoranta stanowi rzetelną podstawę do wnioskowania i został umiejętnie wykorzystany przez doktoranta w części „Wyniki i dyskusja”, co ostatecznie umożliwiło weryfikację postawionych przez Doktoranta hipotez.

Za najważniejsze osiągnięcia Doktoranta przedstawione w rozprawie, stanowiące jednocześnie element nowości naukowej uważam:

- ilościowe scharakteryzowanie bezpośredniej fotolizy glifosatu (m.in. wyznaczenie wartości wydajności kwantowej) i wykazanie, że związek ten ulega efektywnie bezpośredniej fotolizie pod wpływem promieniowania nadfioletowego;

- wykazanie, że:

fotodegradacja glifosatu w wodach naturalnych zachodzi zarówno na drodze bezpośredniej fotolizy jak i na drodze wtórnych reakcji fotochemicznych inicjowanych przez składniki wód absorbujących promieniowanie; składnikami wód wpływającymi na proces fotodegradacji glifosatu w istotny sposób są rozpuszczona materia organiczna i jony żelaza; wielkocząsteczkowa rozpuszczona materia organiczna o wysokim stopniu aromatyczności sprzyja fotodegradacji glifosatu w wodach naturalnych; wielkocząsteczkowa rozpuszczona materia organiczna o niskim stopniu aromatyczności może być inhibitorem procesu fotodegradacji glifosatu w wodach naturalnych; fotodegradacja glifosatu w wodach rzecznych charakteryzujących się dużą zawartością wielkocząsteczkowej rozpuszczonej materii organicznej o wysokiej aromatyczności przebiega efektywnie, co może w określonych warunkach ograniczać dopływ glifosatu do morskich wód przybrzeżnych

- potwierdzenie roli reaktywnych form tlenu w degradacji glifosatu na drodze wtórnych reakcji fotochemicznych

Mam nadzieję, że Doktorant szybko podejmie działania zmierzające do opublikowania wyników uzyskanych w trakcie przygotowywania niniejszej rozprawy doktorskiej, tak by stały się dostępne dla szerszej społeczności naukowej.

W trakcie lektury rozprawy nasunęło mi się kilka uwag (część o charakterze redakcyjnym) i komentarzy, które przedstawiam poniżej jednocześnie prosząc o ustosunkowanie się Doktoranta do najważniejszych z nich w trakcie publicznej obrony:

- prosiłabym Doktoranta o wyjaśnienie kryteriów doboru próbek środowiskowych, w szczególności dotyczy to próbek z Morza Grenlandzkiego (w kontekście faktu, że do naświetlania próbek zastosowano promieniowanie o wartościach parametrów charakterystycznych dla umiarkowanych szerokości geograficznych);
- w pracy podano informację że temperatura w trakcie doświadczeń nie przekraczała 25⁰C, dla oceny poprawności przeprowadzonych eksperymentów istotniejsze byłoby podanie zakresu wartości temperatury, gdyż temperatura może mieć znaczenie dla szybkości badanych procesów. Nie zauważyłam opisu doświadczenia dotyczącego badania wpływu tlenu na procesy fotodegradacji (krótka informacja pojawia się dopiero przy omawianiu wyników). W materiałach i metodach zabrakło również krótkiej informacji o stosowanych metodach statystycznych;
- prawdopodobnie z braku możliwości przeprowadzenia na szerszą skalę oznaczeń stężenia glifosatu w roztworach wodnych Doktorant przyjął założenie, że miarą fotodegradacji jest przyrost jonów ortofosforanowych. Dla realizacji celów rozprawy jest to słuszne i poparte danymi literaturowymi, natomiast ciekawa jestem, czy podjęto próbę oznaczeń stężenia glifosatu w wybranych próbkach lub czy Doktorant dysponuje wiedzą na temat badań innych autorów odnośnie pośrednich produktów fotodegradacji glifosatu - czy ich udział procentowy w wodach naturalnych może być istotny, która ze ścieżek sarkozynowa czy aminometylofosfonowa jest bardziej efektywna i czy może to wpływać na interpretację wyników. Tego wątku zabrakło mi w części dyskusja. Szczególnie interesująca jest dla mnie możliwość powstawania produktu rozerwania wiązania C-N - kwasu aminometylofosfonowego (AMPA), którego obecność jest dość powszechnie wykrywana w wodach naturalnych.
- w doświadczeniach, których wyniki opisano w podrozdziale IV.3, w przypadku związków humusowych zastosowano dostępne komercyjnie kwasy humusowe. Czy Doktorant rozważał,

oprócz zastosowania komercyjnych standardów również wyizolowanie kwasów humusowych z próbek wód naturalnych (choćby badanej wody wiślanej i bałtyckiej) i zastosowanie ich w prowadzonych doświadczeniach, być może warto by takie doświadczenia zaplanować w przyszłości chociażby ze względu na możliwe różnice w powstawaniu kompleksów żelaza i substancji humusowych i różnice w charakterystyce fotochemicznej;

- w części wnioski zabrakło mi ustosunkowania się wprost do hipotez badawczych przedstawionych w celach pracy – czyli zdania o tym, czy hipotezy zostały zweryfikowane pozytywnie czy negatywnie;

- jednym z wniosków pracy jest jednoznaczne stwierdzenie, że w warstwach powierzchniowych wód naturalnych glifosat jest degradowany efektywniej w wyniku fotodegradacji niż w wyniku procesów biologicznych. Tak ogólne i jednoznaczne stwierdzenie moim zdaniem nie jest do końca uprawnione, biorąc również pod uwagę zakres prac zaprezentowanych w rozprawie. W dużej mierze udział tych dwóch procesów może zależeć od charakterystyki wód, sezonu itd. Proszę o ustosunkowanie się Doktoranta do moich wątpliwości.

Jak wspominałam wcześniej, praca została napisana zrozumiałym i poprawnym językiem, zauważyłam jedynie kilka tzw. skrótów myślowych jak np. w tabeli 4.11 (str.80) zastosowanie określenia M.Bałtyckie (odtlenione).

Podsumowanie

Wymienione wyżej nieliczne uwagi nie obniżają wartości merytorycznej przedstawionej mi do recenzji pracy doktorskiej. Koncepcja pracy jest prawidłowa a Doktorant uzyskał nowatorskie wyniki. Przedstawiona rozprawa doktorska stanowi wartościowe, oryginalne studium badawcze w zakresie badań nad przemianami glifosatu w wyniku procesów zachodzących w środowisku przyrodniczym. W szczególności nowatorskie wyniki uzyskane przez Doktoranta stanowią rozszerzenie dotychczasowego stanu wiedzy na temat roli czynników abiotycznych w procesach degradacji tej substancji w wyniku przemian fotochemicznych. Doktorant wykazał się wnikliwością w opracowaniu zbioru uzyskanych danych, a uzyskane przez Doktoranta wyniki oceniam jako istotny wkład w ocenę poziomu zagrożenia dla ekosystemów rzecznych i morskich, jakie niesie ze sobą zanieczyszczenie glifosatem.

Reasumując, po zapoznaniu się z całością pracy, z przekonaniem stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca Pana mgr Pawła Tarasiewicza odpowiada ustawowo określonym warunkom stawianym rozprawom doktorskim. Wniosuję zatem do Rady

Dyscypliny Nauki o Ziemi i Środowisku Uniwersytetu Gdańskiego o przyjęcie ocenianej rozprawy doktorskiej i dopuszczenie pana mgr Pawła Marcina Tarasiewicza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Gaudes". The signature is written in a cursive style with a long vertical stroke extending downwards from the end of the word.