

Zabrze, 1.07.2022

Joanna Kyzioł-Komosinska, prof.dr hab.inż.
Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska PAN
Ul. M. Skłodowskiej-Curie 34
41-819 Zabrze
e-mail joanna.komosinska@ipispan.edu.pl

Recenzja
rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Damiana Pietrzaka
pt. *Neonikotynoidy — warunki migracji w środowisku wodnym*

Podstawą opracowania recenzji jest Decyzja Rady Dyscypliny Naukowej „Nauki o Ziemi i Środowisku” Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie z dnia 25 kwietnia 2022 r. oraz pismo Przewodniczącego RDN z dnia 28 kwietnia 2022 r, znak WGGFiOŚ-dz.0154-106/2022 w sprawie oceny pracy doktorskiej mgr inż. Damiana Pietrzaka pt. *Neonikotynoidy – warunki migracji w środowisku wodnym*. Poniższa recenzja została opracowana po zapoznaniu się z otrzymaną rozprawą doktorską wraz płytą CD.

Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Damiana Pietrzaka pt. *Neonikotynoidy – warunki migracji w środowisku wodnym* została napisana pod kierunkiem naukowym prof. dr hab. Ewy Kmieciak. Badania laboratoryjne zostały wykonane w Katedrze Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica. Oznaczanie chlorków wykonano w akredytowanym Laboratorium Hydrogeochemicznym KHGI, natomiast stężenia neonikotynoidów w badanych próbkach oznaczane były metodą chromatografii cieczowej z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS) w akredytowanym laboratorium Wessling Polska w Krakowie. Metoda ta została zwalidowana na potrzeby przeprowadzenia oznaczania stężeń badanych związków w roztworach wodnych.

Przedmiotem rozprawy doktorskiej mgr inż. Damiana Pietrzaka było określenie parametrów migracji neonikotynoidów (acetamipryd (ACE), imidaklopyrd (IMD), klotianidynę (KLO), tiaklopyrd (TKP) i tiametoksam (TMK)) w środowisku wodnym wraz z analizą ryzyka zanieczyszczenia ujęć wód podziemnych wynikającego z ich stosowania w rolnictwie i sadownictwie.

Badane przez Doktoranta neonikotynoidy należą do jednej z najszerzej stosowanej w rolnictwie klasy insektycydów (pestycydy) o strukturze chemicznej podobnej do nikotyny. Są to związki wykrywane w środowisku wodnym na wszystkich kontynentach w stężeniach ponadnormatywnych określonych w przepisach Unii Europejskiej ale nie są objęte rutynowymi programami monitoringu obowiązującymi w Unii i których zachowanie się i efekty (eko)toksykologiczne nie są dobrze poznane (tzw. Emerging Contaminants (ECs)). Związki te są umieszczone na pierwszej i drugiej unijnej liście obserwacyjnej substancji do monitorowania w UE. W Polsce, oprócz ww. unijnych przepisów, brak jest rozporządzeń, które dotyczyłyby bezpośrednio stężeń neonikotynoidów w środowisku wodnym.

Związki te służą między innymi do zaprawiania nasion, a nadmiarowe ilości, niezaabsorbowane przez nie trafiają do środowiska glebowo-wodnego w wyniku spływu powierzchniowego, drenażu z pól, a także wraz z pyłem powstającym podczas wysiewu nasion stwarzając zagrożenie dla wód powierzchniowych i podziemnych oraz mogą mieć negatywny wpływ na organizmy żyjące w tym środowisku. Pomimo licznych zalet, wykorzystanie tych związków pociąga za sobą również wiele negatywnych konsekwencji zarówno dla ekosystemów wodnych, jak i dla zdrowia ludzi.

W związku z tym wybrany przez Doktoranta temat badawczy jest bardzo ważny w kontekście ochrony środowiska wodno-glebowego.

Praca ta posiada układ typowy dla większości eksperymentalnych prac doktorskich, tj. składa się z Części teoretycznej zawierającej 2 rozdziały z 9 podrozdziałami i Części doświadczalnej obejmującej 4

rozdziały uzupełnione spisem literatury, a także spisem tabel i rysunków i wykazem skrótów i symboli. Ponadto dysk CD oprócz zasadniczego pliku rozprawy doktorskiej zawiera streszczenie w języku polskim i angielskim. Praca obejmuje 130 strony tekstu z 40 tabelami, 42 rysunkami i 220 pozycjami piśmiennictwa.

W rozdziale pierwszym zatytułowanym Wstęp - cel i zakres pracy Doktorant uzasadnił podjęcie tematu pracy oraz przedstawił problem badawczy, nakreślił cele badawcze oraz zakres badań.

W rozdziale 2 przedstawił informacje, na podstawie danych literaturowych, dotyczące badanych neonikotynoidów, ich właściwości fizykochemicznych, toksyczności, zastosowania w rolnictwie, ich sprzedaży i zużycia w UE, regulacji prawnych, a także występowania w wodach powierzchniowych i podziemnych na terenie UE oraz dane na temat procesów wpływających na ich zachowanie się w środowisku wodnym (tj. sorpcji, biodegradacji i przemian chemicznych).

W rozdziale 3 Doktorant opisał metodykę badań wraz z etapem planowania eksperymentów z uwzględnieniem niepewności wyników. Parametry migracji wybranych do analizy neonikotynoidów (ACE, IMD, KLO, TKP i TMK) zostały oszacowane na podstawie przeprowadzonych badań sorpcji w statycznych (metoda batch) i dynamicznych (metoda kolumnowa) warunkach kontaktu faza stała:roztwór.

Badania laboratoryjne składały się z czterech etapów:

- w pierwszym etapie badano migrację chlorków jako znacznika konserwatywnego przez trzy grunty przepuszczalne (piasek pylasty, drobnoziarnisty i różnoziarnisty). Badania w warunkach dynamicznych pozwoliły na określenie wpływu uziarnienia na wartość parametrów transportowych i kształt krzywych przejścia);

- drugi etap obejmował ocenę powtarzalności eksperymentu poprzez badania migracji IMD przy dwóch poziomach stężeń i chlorków na piasku różnoziarnistym oraz wstępne badania migracji ACE, IMD, TMK oraz chlorków przez dwa grunty piasek drobnoziarnisty i piasek pylasty o określonej zawartości materii organicznej spreparowane w laboratorium.

- trzeci etap badań obejmował badania sorpcji ACE oraz mieszanki pięciu neonikotynoidów (MIX=ACE+KLO+IMD+TKP+TMK) na czterech gruntach (czysty piasek różnoziarnisty przygotowany w laboratorium oraz trzy naturalne grunty przepuszczalne o różnej frakcji pylastej, zawartości materii organicznej i minerałów ilastych) metodą batch w temperaturze pokojowej przy ich stężeniu początkowym w granicach 0.5 -25 µg/L i stosunku faza stała : roztwór 1:5. Wyniki badań pozwoliły na wyznaczenie izoterm sorpcji – liniowej Henry’ego i nieliniowej Freundlicha oraz oszacowanie orientacyjnych wartości współczynnika opóźnienia.

W ostatnim, czwartym etapie badań, przeprowadzono badania migracji badanych ACE oraz mieszaniny pięciu analizowanych neonikotynoidów (MIX=ACE+KLO+IMD+TKP+TMK) w trzech gruntach naturalnych o zróżnicowanej zawartości frakcji pylastej i ilastej oraz materii organicznej użytych również w poprzednim etapie badań. W użytych w badaniach gruntach zarówno przygotowanych w laboratorium jak i naturalnych oznaczono skład ziarnowy, wskaźnik nierównomierności uziarnienia gruntu, zawartość materii organicznej i minerałów ilastych oraz pH i pojemność wymiany kationów.

Parametry transportu neonikotynoidów w środowisku wodnym (prędkość rzeczywistą wody oraz znaczników, współczynniki dyspersji, współczynnik opóźnienia oraz w przypadku zastosowania odpowiednich modeli stałą rozpadu dla kinetyki reakcji pierwszego) wyznaczono z wykorzystaniem oprogramowania CXTFIT–STANMOD, wybranego w efekcie przeglądu oprogramowania wykorzystywanego do modelowania migracji zanieczyszczeń organicznych (Rozdział 4).

Parametry te zostały wykorzystane jako dane wejściowe do analizy ryzyka zanieczyszczenia ujęć wód podziemnych związanego ze stosowaniem neonikotynoidów w rolnictwie i sadownictwie. Analizę ryzyka przeprowadzono dla różnych wariantów strefy aeracji zbudowanej z gruntów wykorzystanych w trzecim i czwartym etapie eksperymentów laboratoryjnych i miąższości 8, 4 i 2 m. (Rozdział 5). Do oceny ryzyka dla zagrożeń występujących w rejonie hipotetycznego ujęcia wód podziemnych

zastosowano rozbudowaną trójparametryczną matrycę ryzyka, w której parametrami były: częstotliwość/prawdopodobieństwo wystąpienia zagrożenia, dotkliwość następstw zagrożeń oraz podatność na zagrożenie.

W ostatnim rozdziale Doktorant dokonał podsumowania badań i przedstawił wnioski, a także określił dalsze kierunków badań jakie można podjąć w zakresie tematyki będącej przedmiotem pracy.

Wyniki badań pozwoliły na określenie wpływu uziarnienia oraz roli materii organicznej i minerałów ilastych w wiązaniu badanych neonikotynoidów. Wyniki badań w statycznych warunkach kontaktu faza stała:roztwór wskazały na bardzo dobre dopasowanie modelu liniowego sorpcji do danych doświadczalnych, natomiast izoterma Freundlicha dobrze opisywała sorpcję ACE z roztworu monocząsteczkowego na gruncie o największej zawartości materii organicznej i minerałów ilastych oraz ACE z mieszaniny pięciu neonikotynoidów i TKP na gruntach pylastych o niższej zawartości minerałów ilastych i materii organicznej.

Poszczególne neonikotynoidy ulegały sorpcji w różnym stopniu prawdopodobnie w zależności od ich budowy i rodzaju grup funkcyjnych co miało również wpływ na wartości współczynnika opóźnienia i intensywności sorpcji.

Przeprowadzona przez Doktoranta analiza ryzyka wskazała, że zastosowanie ACE i TKM do celów rolniczych wiąże się z ryzykiem akceptowalnym i może nie stanowić zagrożenia dla jakości wody pobieranej z ujęcia wód podziemnych do celów spożywczych, a tym samym zagrożenia dla zdrowia i życia ludzi oraz innych organizmów. W związku z tym bezpieczne dla środowiska wodnego, jest racjonalne użytkowanie tych związków zgodne z kartą informacyjną środków owadobójczych.

Wyższe ryzyko zanieczyszczenia ujęcia wód podziemnych stwarzają IMD i KLO. Ryzyko kontrolowane lub nieakceptowalne, nawet przy stosowaniu ich zgodnie z kartą informacyjną, występuje szczególnie w przypadku strefy aeracji o niewielkiej miąższości (2 lub 4 m) oraz zbudowanej z utworów piaszczystych niezawierających lub zawierających niewielką ilość minerałów ilastych i materii organicznej.

Ryzyko zanieczyszczenia ujęcia wód podziemnych zależy więc przede wszystkim od budowy strefy aeracji, w której to obserwowany jest największy spadek stężenia neonikotynoidów, infiltrujących wraz z wodą opadową. Znaczny udział minerałów ilastych i materii organicznej w gruntach piaszczystych strefy aeracji powoduje znaczne zmniejszenie wartości wskaźnika ryzyka, a także wydłużenie czasu przesączania.

Recenzowana rozprawa doktorska została przygotowana bardzo starannie. Wyniki analiz i interpretację wyników badań zaprezentowano w formie tabelarycznej i graficznej.

Część teoretyczna i doświadczalna napisane zostały jasno i przejrzysto, choć miejscami, zdarzają się zdania obarczone błędami.

Odnosząc się do badań prowadzonych przez doktoranta na gruntach rzeczywistych brakuje wyznaczenia ich pojemności sorpcyjnej w stosunku do badanych neonikotynoidów metodą batch a także wyznaczenia sorpcji pełnej i całkowitej tych zanieczyszczeń dla warunków dynamicznych. Doktorant nie wziął pod uwagę w swoich badaniach chemicznego charakteru badanych neonikotynoidów, w tym rodzaju grup funkcyjnych jako donorów i akceptorów protonów decydujących o rodzaju tworzonej wiązania z fazą stałą. Również brakuje wartości punktu izoelektrycznego (pH_{PZC}) dla badanych gruntów rzeczywistych. Z całą pewnością takie uzupełnienie ułatwiłoby i wzbogaciłoby interpretację wyników badań.

Mimo, że w metodyce Doktorant podaje, że mierzył pH brak danych w części doświadczalnej zarówno dla roztworów początkowych/wejściowych jak i w roztworach równowagowych/ na wyjściu z kolumny w zależności od metodyki badań. Wartości pH w porównaniu z pH_{PZC} gruntów pozwoliły by na oszacowanie mechanizmu wiązania poszczególnych neonikotynoidów i interpretację zachowania się neonikotynoidów w kontakcie z centrami sorpcyjnymi gruntów.

W rozdziale nt. sorpcji neonikotynoidów doktorant poświęca bardzo dużo uwagi roli materii organicznej w wiązaniu neonikotynoidów, pomijając rolę minerałów ilastych, a także uwodnionych tlenków żelaza w ich wiązaniu, mimo, że w badaniach eksperymentalnych bada wpływ minerałów ilastych. Brak również informacji na temat ładunków zależnych od pH i ładunków trwałych koloidów mineralnych i organicznych budujących strefę aeracji i saturacji.

Brak również uzasadnienia dlaczego doktorant do oszacowania parametrów w równaniu izotermie Freundlicha wykorzystał metodę regresji liniowej a nie również/zamiast nieliniowej. Wykorzystanie analizy liniowej regresji obarczone jest błędem, ponieważ wyznaczona linia regresji nie minimalizuje sumy $\sum_i [S_i - K_F C_{eq}^n]^2$. Lepsze dopasowanie izoterm do wartości obserwowanych otrzymuje się

stosując analizę regresji nieliniowej opartej na klasycznej metodzie najmniejszych kwadratów.

Parametr K_F w izotermie Freundlicha jest wskaźnikiem pojemności sorpcyjnej a nie współczynnikiem opóźnienia. Współczynnik opóźnienia dla izoterm nieliniowych wyznacza się ze wzoru $K_d = dq/dC_{eq}$, tak jak podano we wzorze współczynnika opóźnienia w tabeli 2.7. Ponadto jednostka dla K_F jest nieprawidłowa, powinna być $(\text{mg/kg}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n}$.

Proszę również o wyjaśnienie dlaczego parametry K_d i K_F były wyższe dla sorpcji ACE z roztworu mieszaniny w porównaniu do roztworu monocząsteczkowego (tabela 4.4) dla gruntu 3 i 4.

W tekście doktorant pisze o objętości pobieranych roztworów na wyjściu z kolumny. Czy nie lepiej operować czasem nie objętością roztworu, tym bardziej, że czas jest zmienną niezależną na wykresach (4.1 – 4.3, 4.5 – 4.7). W ten sposób Doktorant uniknął by np. zdania „*W przypadku pozostałych gruntów (B i C) stężenie maksymalne utrzymywało się przez 4–5 próbek*” - strona 63.

Czym były podyktowane znacznie różnice między stężeniami zmierzonymi neonikotynoidów w roztworach roboczych a planowanymi, szczególnie ACE w metodzie batch, proszę o dokładne wyjaśnienie odnośnika 1 pod tabelą 3.5.

Według recenzenta stężenie neonikotynoidów w mieszaninach powinny być podane w $\mu\text{mol/L}$ a nie w jednostkach masowych.

Do uwag mniejszej rangi, o charakterze edytorskim zaliczam, m.in.:

- opis parametrów w równania 3.2 - C – stężenie końcowe zanieczyszczenia w roztworze, zamiast stężenie w warunkach równowagowych/roztworze równowagowym,
- stosowanie różnych pojęć typu: roztwór pośredni, wzorzec pośredni, roztwory do badań. Pojęcia obowiązujące to roztwór podstawowy i roztwory robocze, które otrzymuje się poprzez rozcieńczania roztworu podstawowego,
- podana przez Doktoranta jednostka dla pojemności wymiany kationów nie należy do układu SI,
- w wykazie najważniejszych skrótów część skrótów ma rozwinięcie polskojęzyczne a część polsko- i anglojęzyczne. Proponuję to ujednoczyć, i zastosować albo obie wersje językowe dla wszystkich skrótów albo tylko polską.

Rozprawa doktorska mgr inż. Damiana Pietrzak pt. *Neonikotynoidy – warunki migracji w środowisku wodnym*, pomimo kilku krytycznych uwag, prezentuje interesujące i cenne wyniki badań w skali krajowej i światowej. Zarówno wybrana tematyka, zastosowana metodyka, przeprowadzenie badań doświadczalnych i modelowych oraz wnioski są poprawne i na dobrym poziomie merytorycznym.

Uzyskane w ramach przeprowadzonych eksperymentów dane pozwoliły m.in. na lepsze zrozumienie procesów zachowania się analizowanych neonikotynoidów w środowisku wodnym, a także na możliwość wykorzystania ich w analizie ryzyka zanieczyszczenia ujęć wód podziemnych neonikotynoidami na obszarach rolniczych.

Wyniki własnych badań opisane w niniejszej pracy stanowią istotny wkład w tematykę migracji neonikotynoidów w środowisku wodnym, a także umożliwiły określenie dalszych kierunków badań, jakie można podjąć w zakresie tematyki będącej przedmiotem pracy.

W moim przekonaniu, rozprawa doktorska mgr inż. Damiana Pietrzaka, pt. „*Neonikotynoidy – warunki migracji w środowisku wodnym*” spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim w Ustawie z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. z 2017 r., poz. 1789 z późn. zm. o stopniach i tytule naukowym oraz w zakresie sztuki).

W związku z powyższym wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki o Ziemi i Środowisku Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie o dopuszczenie Pana mgr inż. Damiana Pietrzaka do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

