

Recenzja

rozprawy doktorskiej pt.

„Labile and stable forms of mercury in suspended particulate matter and sediments of the Baltic Sea”

(Labilne i stabilne formy rtęci w materii zawieszanej i osadach Morza Bałtyckiego)

autorstwa

mgr Urszuli Kwasigroch

Podstawą formalną przygotowania recenzji jest powołanie mnie na recenzenta zgodnie pismem Pana Przewodniczącego Rady Dyscypliny Nauki o Ziemi i Środowisku, prof. dr hab. Wojciecha Tylmanna.

Rozprawa doktorska autorstwa Pani mgr Urszuli Kwasigroch bazuje na cyklu czterech spójnych tematycznie publikacji, z których trzy zostały już opublikowane i jedna jest na etapie recenzji. Wszystkie publikacje ukazały się i jedna została złożona w dobrych czasopismach z listy JCR. W trzech publikacjach Pani mgr Urszula Kwasigroch jest pierwszym autorem, co wskazuje na istotny udział i tym samym zaangażowanie Doktorantki w przygotowanie publikacji. Zakres wykonanych badań i rola w przygotowaniu publikacji zostały jednoznacznie wskazane w rozprawie. W trzech publikacjach Pani mgr Urszula Kwasigroch opracowała koncepcję badań, brała osobisty udział w badaniach w zakresie pobierania próbek, analizy rtęci i pozostałych parametrów oraz brała udział w opracowaniu manuskryptów na podstawie odpowiednio przetworzonych i zaprezentowanych danych. Ma to ogromne znaczenie dla oceny warsztatu pracy zarówno badawczego, jak i naukowego, a zaangażowanie Doktorantki we wszystkie elementy procesu potwierdza jej gotowość do dalszego rozwoju naukowego. Wyniki badań prezentowane w publikacjach pochodzą między innymi z projektów finansowanych w drodze konkursów (Narodowe Centrum Nauki), z których w trzech Pani mgr Urszula Kwasigroch uczestniczyła w charakterze wykonawcy. Podkreślenia wymaga bardzo staranne przygotowanie rozprawy, w tym wszystkich publikacji pod względem układu, jak i przejrzystości prezentowania zawartości merytorycznej.

Tematyka podjęta w rozprawie doktorskiej jest niezwykle istotna z punktu widzenia poznawczego – pogłębienia wiedzy o źródłach, formach i dystrybucji rtęci obecnej w środowisku Morza Bałtyckiego. Wyniki badań prezentowane w rozprawie doktorskiej mają również znaczenie użytkowe w zakresie ochrony, korzystania i właściwego zarządzania obszarami morskimi opartego

na zasadzie zrównoważonego rozwoju. W tym aspekcie wiedza o charakterze podstawowym powinna wspierać decyzje odnośnie działań prowadzonych w obszarach morskich.

Rtęć jest jednym z metali ciężkich podlegających stałemu monitorowaniu w różnych elementach środowiska ze względu na swoją udokumentowaną szkodliwość, nie tylko w aspekcie potencjalnego zagrożenia dla ludzi związanego ze spożyciem, ale przede wszystkim zagrożenia dla organizmów, dla których dopuszczalne poziomy są znacznie bardziej restrykcyjne. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2013/39/UE z dnia 12 sierpnia 2013 r. zmieniająca dyrektywy 2000/60/WE i 2008/105/WE w zakresie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej wskazuje, że poziomem dopuszczalnym jest stężenie 20 µg/kg m.m. w tkankach miękkich organizmów. Natomiast Rozporządzenie Komisji (UE) 2022/617 z dnia 12 kwietnia 2022 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1881/2006 w odniesieniu do najwyższych dopuszczalnych poziomów zawartości rtęci w rybach i soli wskazuje na poziom 500 µg/kg m.m. (dotyczy produktów do spożycia). Dodatkowo rtęć zaliczana jest do substancji wszechobecnych, trwałych, ulegających bioakumulacji i toksycznych (uPBT), które objęte są odrębną identyfikacją w aspekcie oceny stanu środowiska morskiego. Ulega również biomagnifikacji, co prowadzi do wzrostu jej poziomu w łańcuchu troficznym, co zwiększa prawdopodobieństwa wystąpienia efektów szkodliwego oddziaływania.

Dlatego też pogłębienie wiedzy na temat czynników wpływających na formy rtęci i wektorów dystrybucji w środowisku morskim jest zagadnieniem kluczowym dla oceny rzeczywistego zagrożenia wynikającego z jej obecności.

W rozprawie doktorskiej, na którą składają się publikacje zatytułowane:

1. Mercury in suspended matter – origin, distribution and transport at the land-sea interface.
2. Coastal erosion - a “new” land-based source of labile mercury to the marine environment.
3. Distribution and bioavailability of mercury in the surface sediments of the Baltic Sea.
4. Form and bioavailability of mercury in sediments of the southern Baltic Sea in relation to the form of iron: spatial and temporal patterns.

postawiono cztery cele, których realizacja miała umożliwić weryfikację trzech hipotez. Celami rozprawy było:

- Oszacowanie udziału erozji brzegu w dopływie labilnych i stabilnych form rtęci do środowiska morskiego, na przykładzie Zatoki Gdańskiej
- Określenie stężenia rtęci całkowitej oraz jej labilnych i stabilnych form w materii zawieszanej, w zależności od jej pochodzenia
- Ocena poziomej i pionowej zmienności stężenia labilnych i stabilnych form rtęci w osadach Morza Bałtyckiego
- Rozpoznanie czynników kształtujących biodostępność i mobilność rtęci w osadach Morza Bałtyckiego

Do kwestii erozji brzegu jako potencjalnego źródła rtęci, z uwzględnieniem jej różnych form odnoszą się publikacje 1 i 2. Do zagadnień postawionych w drugim celu odnoszą się publikacje 1 i 3. Zagadnienia związane z dystrybucją przestrzenną i rozkładem pionowym w rdzeniach osadów różnych form rtęci zostały omówione w publikacjach 3 i 4. Do kwestii czynników kształtujących biodostępność i mobilność rtęci w osadach Morza Bałtyckiego odnoszą się publikacje 2, 3 i 4.

Biorąc pod uwagę całościowy zakres badań, podkreślenia wymaga, że wyniki prezentowane w publikacjach bazują na bardzo bogatym materiale badawczym obejmującym próbki osadów lądowych z klifów, próbki osadów dennych i materii zawieszanej pobranych w warstwach powierzchniowych i przydennych w lokalizacjach obejmujących cały obszar Bałtyku. To sprawia, że rozprawa doktorska wnosi ogromną informację przestrzenną, istotną z punktu widzenia oceny sytuacji w całym akwenie Morza Bałtyckiego.

Przeprowadzone analizy obejmowały rtęć całkowitą, jej labilne i stabilne formy oraz szeroką gamę parametrów mających na celu scharakteryzowanie badanych elementów środowiska, w tym węgiel organiczny, azot całkowity, stosunek stabilnych izotopów węgla i azotu, żelazo całkowite i jego formy, wilgotność osadów, straty przy prażeniu i granulometrię.

Obszar badań, bardzo bogaty materiał badawczy, szerokie spektrum analizowanych parametrów, nowoczesne metody badań, ze szczególnym uwzględnieniem analiz stężeń labilnych i stabilnych frakcji rtęci techniką pięciostopniową, która umożliwia identyfikację całej gamy form rtęci w jakiej ona występuje, zdecydowanie wpływają na jakości prezentowanych wyników i tym samym na ich wysoką wiarygodność. Takie podejście gwarantuje uzyskanie pełnej charakterystyki badanych zjawisk i uwiarygodnienie wskazanych powiązań i wniosków na nich bazujących. Osobisty udział Doktorantki we wszystkich etapach pracy wskazuje na opanowanie warsztatu badawczego, z uwzględnieniem nowoczesnych technik analitycznych, ale również metod statystycznych wykorzystanych z powodzeniem w analizie danych.

W pierwszej publikacji przeprowadzono szczegółową analizę dystrybucji rtęci w wodach Zatoki Gdańskiej oraz analizę jej źródeł, ze szczególnym uwzględnieniem rtęci związanej z materią zawieszoną w wodach rzecznych oraz materiałem osadowym z brzegów klifowych. W badaniach uwzględniono wpływ różnych czynników mających związek z sezonowością tj. sezon grzewczy, pokrycie lodem, spływ powierzchniowy związany z opadami, erozja brzegów, zakwity fitoplanktonu. Należy jednak podkreślić, że trudno jest jednoznacznie rozdzielić wpływ źródeł antropogenicznych od tych powiązanych z naturalnymi procesami. Zarówno wielkość dopływu rzecznoego, jak i spływu powierzchniowego związanego głównie z opadami, zwiększenie dopływu związanego z erozją brzegów są silnie powiązane z warunkami meteorologicznymi, hydrologicznymi i hydrodynamicznymi, które obecnie są silnie zdeterminowane obserwowaną zmianą klimatu. Intensyfikacja procesów, nawet przy założeniu niezmiennych poziomów rtęci w różnych elementach środowiska lądowego może prowadzić do zwiększonego jej dopływu do wód morskich. Z tego punktu widzenia poznanie udziału poszczególnych źródeł i procesów wpływających na

dystrybucję i transport rtęci w środowisku morskim jest kluczowe dla predykcji sytuacji w warunkach zmian klimatycznych. Nie bez znaczenia w tym aspekcie są również intensyfikacja zakwitów i zmiana reżimu procesów biogeochemicznych. Wyniki przeprowadzonych badań jednoznacznie wykazały, że poziomy i dystrybucja rtęci związanej z materią zawieszoną w różnych lokalizacjach Zatoki Gdańskiej zależy od ich charakterystyki pod względem potencjalnych źródeł, w tym antropogenicznych, ale również od charakterystyki procesów zachodzących w danych obszarach, w tym transportu wód i wielkości zakwitów. Potwierdzono bardzo istotną rolę dopływu wód rzecznych, wskazano również na istotne źródło w postaci depozycji atmosferycznej, którego udział wzrasta w okresie grzewczym. Istotnym elementem okazały się osady lądowe, których udział wzrasta w warunkach silnej erozji związanej zarówno z warunkami meteorologicznymi jak i wpływem działań na lądzie. Bardzo ważnym uzupełnieniem badań było wskazanie źródeł materii organicznej na podstawie badań stosunków izotopowych.

Badania procesów niszczenia brzegów klifowych, z uwzględnieniem koluwium i warstwy powierzchniowej, jako potencjalnych źródeł rtęci, w tym jej form stabilnych i labilnych docierających do obszarów morskich podjęte w kolejnej publikacji stanowią komplementarne uzupełnienie badań podjętych w pierwszej pracy. Jedną z bardziej istotnych informacji wynikających z przeprowadzonej analizy jest wskazanie, że udział form labilnych, czyli tych potencjalnie bardziej szkodliwych ze względu na swą biodostępność, jest na średnim poziomie 64%. Kwestie wpływu tych źródeł na kształtowanie poziomów rtęci w obszarach morskich przedyskutowano na podstawie wyników analiz próbek osadów dennych pochodzących z różnych lokalizacji, co pozwoliło na uwzględnienie udziału różnych frakcji osadów, procesów biogeochemicznych i hydrodynamicznych w interpretacji wyników badań. Wyniki pracy potwierdziły, że pomimo, że stężenia rtęci w osadach klifowych są na poziomie tła biogeochemicznego, to z całą pewnością nie mogą być pomijane w analizie potencjalnych źródeł rtęci obecnej w środowisku morskim, szczególnie biorąc pod uwagę intensyfikację niszczenia brzegów związaną ze wzrostem częstości sytuacji ekstremalnych związanych ze zmianą klimatu.

Trzecia z publikacji pokazuje wyniki badań stężeń rtęci całkowitej i jej poszczególnych form w osadach dennych i materii zawieszanej, której próbki pobierano zarówno z warstwy powierzchniowej, jak i warstwy przydennej. Ogromną wartością tej pracy są wyniki prezentujące rozkład przestrzenny rtęci i jej form obejmujący praktycznie cały obszar Bałtyku, co znalazło odzwierciedlenie w graficznej prezentacji wyników w postaci map rozkładu. Bardzo ważnym, dotąd nieprezentowanym w sposób tak kompleksowy, elementem badań było ukazanie udziału poszczególnych form rtęci w odniesieniu do struktury osadów dennych i w odniesieniu do lokalizacji, co pozostaje ze sobą w związku. Wyniki badań jednoznacznie wskazały na powiązania rozkładu stężeń rtęci i jej form w osadach dennych Bałtyku z (i) rodzajem i wielkością presji i wynikającym z niej dopływem rtęci i materii zawieszanej, (ii) warunkami hydrologicznymi i hydrodynamicznymi (transport mas wody, występowanie obszarów o różnym reżimie sedymentacyjnym) oraz charakterystyką i warunkami fizykochemicznymi, w tym warunkami

utleniająco – redukcyjnymi. Potwierdzeniem tych obserwacji były wyniki zaprezentowane w publikacji 4, w której podjęto badania mające na celu określenie form i biodostępności rtęci zgromadzonej w osadach w zależności od form żelaza. Badania obejmowały analizy rtęci i żelaza oraz ich form w warstwach osadów dennych uzupełnione o analizy materii organicznej i pH w rejonie Zatoki Gdańskiej. Celem badań było określenie zależności pomiędzy badanymi parametrami, których stwierdzenie było podstawą określenia czynników mogących w sposób znaczący wpływać na biodostępność rtęci i jej form. W badaniach uwzględniono również charakterystykę fizykochemiczną wód naddanych. Uważam, że ogromnym walorem pracy, podobnie jak przypadku publikacji 2 i 3, jest kompleksowe zbadanie form rtęci, w jakich ona występuje na poszczególnych głębokościach osadów dennych, co stanowi również podstawę analizy zmian w kontekście historycznym. Uzyskane wyniki potwierdziły rolę materii organicznej, wskazały warunki tlenowe i pH jako czynniki wpływające na formy i biodostępność rtęci, czego nie wykazano w przypadku żelaza całkowitego z wyjątkiem jego form reaktywnych. Uważam, że zakres przeprowadzonych badań i ich wyniki stanowią doskonale uzupełnienie wcześniejszych prac.

Uwzględniając wyniki badań zaprezentowane we wszystkich publikacjach składających się na rozprawę doktorską uważam, że wszystkie cele zostały osiągnięte, a najważniejszymi wynikami pracy, wnoszącymi elementy nowości do wiedzy o funkcjonowaniu ekosystemu Morza Bałtyckiego są:

1. Odniesienie się w badaniach do procesów zachodzących na granicy lądu i morza z uwzględnieniem elementów środowiska silnie powiązanych (osady lądowe, osady denne, materia zawieszona), co umożliwiło dogłębne przanalizowanie zależności pomiędzy tymi elementami i jest kluczowe w badaniach podstawowych, które mogą stanowić element wspomagający badania innych zagadnień i procesów.
2. Wskazanie erozji brzegów jako innego źródła rtęci, oprócz dobrze poznanych i udokumentowanych, takich jak dopływ rzeczny, spływ powierzchniowy bezpośredni, depozycja atmosferyczna, które może mieć znaczenie dla całkowitego bilansu, szczególnie w obszarach brzegowych, co ma podstawowe znaczenie w zakresie ochrony i zarządzania obszarami morskimi.
3. Wskazanie istotnej roli materii zawieszanej w transporcie i dystrybucji rtęci i różnych jej form z uwzględnieniem źródeł materii zawieszanej.
4. Kompleksowe, pod względem wybranych elementów środowiska oraz w aspekcie przestrzennym, scharakteryzowanie form rtęci, co ma kluczowe znaczenie dla analizy dystrybucji, przemian zachodzących w środowisku oraz biodostępności rtęci i co determinuje jej potencjalne szkodliwe oddziaływanie.

5. Zdefiniowanie form rtęci w osadach w powiązaniu ze źródłami, składem, charakterystyką fizykochemiczną i procesami w kontekście przemian, biodostępności i możliwej remobilizacji.

Jedynie zastrzeżenia, niemające znaczenia dla oceny merytorycznej rozprawy doktorskiej Pani mgr Urszuli Kwasigroch dotyczą pewnych sformułowań użytych w streszczeniu, np.

- „głównym źródłem tych cząstek jest ląd” – ewentualnie można wskazać na źródło/źródła lądowe
- „W połączeniu z powolną retencją wód Morza Bałtyckiego” – domyślam się, że chodzi raczej o ograniczoną wymianę wód
- „przemieszczanie się pomiędzy elementami ekosystemu” – domyślam się, że sformułowanie miało dotyczyć wszystkich procesów, które decydują o obecności rtęci w danym elemencie środowiska, ale może warto w przypadku prac naukowych nazwać te procesy: transport, adsorpcja, absorpcja, bioakumulacja, akumulacja
- „magazyn” – może rezerwuuar
- „tymczasowy magazyn” – może warto rozwinąć informację w sposób opisowy: np. rtęć gromadzona jest w osadach dennych nie w sposób trwały
- „remobilizacja kształtowana jest przez... - może lepiej byłoby wskazać, że na remobilizację wpływa szereg procesów/czynników takich jak...
- „rtęć może ulegać ponownemu włączeniu do kolumny wody” – może lepiej byłoby stwierdzić, że rtęć może być ponownie wprowadzona do wód przydennych.

Udokumentowaniem aktywności naukowej Pani mgr Urszuli Kwasigroch jest dorobek naukowy obejmujący aż 11 publikacji, których Doktorantka jest współautorką i które ukazały się w dobrych i bardzo dobrych czasopismach z listy JCR w latach 2016 – 2023. Pani mgr Urszula Kwasigroch brała udział w roli wykonawcy w pięciu projektach, w tym jednym międzynarodowym i trzech finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki. W latach 2018-2019 realizowała swój projekt finansowany ze środków własnych Uniwersytetu Gdańskiego. Doktorantka była również bardzo aktywna w zakresie udziału w konferencjach, w tym w ośmiu międzynarodowych, podczas których prezentowała wyniki w postaci wygłaszanych referatów (siedem) i posterów. Duża aktywność publikacyjna jest widoczna w parametrach naukometrycznych – IF wynosi 45,59, a Indeks Hirscha – 8. Taka aktywność świadczy o dojrzałości i przygotowaniu do dalszych etapów kariery naukowej.

Wniosek końcowy

Recenzowana rozprawa doktorska zatytułowana „Labilne i stabilne formy rtęci w materii zawieszanej i osadach Morza Bałtyckiego” prezentuje istotne z punktu widzenia naukowego i aplikacyjnego wyniki. Wnosi elementy nowości w zakresie badań rtęci w środowisku morskim, roli materii zawieszanej w jej transporcie oraz jej dystrybucji w osadach dennych jako kluczowych elementach ekosystemu morskiego. Ogromnym walorem pracy jest kompleksowe podejście do analizy różnych form rtęci, mające fundamentalne znaczenie dla oceny jej losów w środowisku morskim, w tym dostępności i tym samym szkodliwości oddziaływania. Wielowymiarowy aspekt badań może stanowić podstawę oszacowania ryzyka wynikającego z obecności rtęci w środowisku morskim, co powinno znaleźć odzwierciedlenie w podejmowanych działaniach na rzecz przywrócenia i utrzymania dobrego stanu środowiska Morza Bałtyckiego. Zdecydowaną wartością pracy jest spójność tematyczna publikacji składających się na rozprawę doktorską wynikająca z kompleksowego i wzajemnie komplementarnego potraktowania tematu.

Biorąc pod uwagę powyższe, stwierdzam, że przedłożona praca spełnia zgodnie z zapisami art. 187. 1. Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668) wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Zarówno wybrana tematyka, zakres badań, warsztat badawczy, obejmujący część analityczną i naukowy odnoszący się do właściwej interpretacji wyników i ich prezentacji są na wysokim poziomie merytorycznym. Na tej podstawie wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr Urszuli Kwasigroch do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie uwzględniając wysoki poziom merytoryczny publikacji oraz bardzo dużą aktywność naukową Doktorantki, udokumentowaną znacznym dorobkiem, zwracam się z prośbą o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

Tamara Stalewka