



dr hab. Agata Zaborska, prof. IO PAN
Instytut Oceanologii PAN
ul. Powstańców Warszawy 55
81-712 Sopot
agata@iopan.pl

Sopot, 10 września 2023

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr Urszuli Kwasigroch

pt. „Labilne i stabilne formy rtęci w materii zawieszonyj i osadach Morza Bałtyckiego”

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pani mgr Urszuli Kwasigroch pt. „Labilne i stabilne formy rtęci w materii zawieszonyj i osadach Morza Bałtyckiego” została wykonana pod kierunkiem Pani prof. UG, dr hab. Magdaleny Beldowskiej oraz Pani prof. UG, dr hab. Katarzyny Łukawskiej-Matuszewskiej.

Struktura i język rozprawy

Rozprawę stanowi zestaw trzech opublikowanych już artykułów i jednego manuskryptu wysłanego do czasopisma (w trakcie recenzji rozprawy doktorskiej już opublikowanego) opatrzony wstępem w języku angielskim i polskim. Załączono również informację, iż badania opisane w artykułach były finansowane przez 3 projekty OPUS oraz projekt PRELUDIUM finansowane przez Narodowe Centrum Nauki oraz CV naukowe Kandydatki. Na rozprawę składają się następujące publikacje:

- 1) Jędruch A., *Kwasigroch U.*, Beldowska M., Kuliński K., 2017. Mercury in suspended matter – origin, distribution and transport at the land-sea interface. *Marine Pollution Bulletin*, 118, 354-367.
- 2) *Kwasigroch U.*, Beldowska M., Jędruch A., Saniewska D., 2018. Coastal erosion – a “new” land-based source of labile mercury to the marine environment. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 28682-28694.
- 3) *Kwasigroch U.*, Beldowska M., Jędruch A., Łukawska-Matuszewska K., 2021. Distribution and bioavailability of mercury in the surface sediments of the Baltic Sea. *Environmental Science and Pollution Research* 28, 35690-35708.

- 4) *Kwasigroch U., Łukawska-Matuszewska K., Jędruch A., Broclawik O., Bełdowska M., 2023. Mobility and bioavailability of mercury in sediments of the southern Baltic Sea in relation to the chemical fractions of iron: Spatial and temporal patterns. *Marine Environmental Research* 191, 106132.*

Rozprawa napisana jest poprawnym i jasnym językiem naukowym, praca zawiera nieliczne błędy i nieściśle sformułowania. Użyta terminologia zarówno w języku angielskim jak i polskim jest poprawna. Na końcu pracy dodano wyjaśnienie użytych skrótów. Tabele, rysunki i mapy wykonane są starannie i zawierają wszystkie niezbędne informacje.

Ocena indywidualnego wkładu Doktorantki

Do rozprawy dołączono oświadczenia wszystkich współautorów opisywanych publikacji i opis dorobku naukowego Doktorantki. W I współautorskiej publikacji (4 autorów) Doktorantka była drugim autorem; brała udział w pomiarach rtęci, analizie danych, pisaniu manuskryptu i poprawianiu artykułu po recenzji. W II współautorskiej publikacji (4 autorów) Doktorantka była pierwszym autorem. Brała udział w pracach koncepcyjnych, opracowaniu metodyki, pobieraniu próbek, pomiarach rtęci, analizie danych oraz pisaniu manuskryptu i poprawianiu artykułu po recenzji. W III współautorskiej publikacji (4 autorów) Doktorantka była pierwszym autorem. Brała udział we wszystkich etapach przygotowania publikacji. W IV współautorskiej publikacji (5 autorów) Doktorantka była pierwszym autorem i również brała udział we wszystkich etapach przygotowania publikacji. Z uwagi na fakt, że nie określono procentowego udziału Doktorantki w pracach trudno mi stwierdzić jak duży był wkład Kandydatki w przygotowywanie publikacji. Pani Kwasigroch brała zwykle udział we wszystkich opisanych etapach pracy (konceptcja, opracowanie metodyki, pomiary, analiza danych, pisanie manuskryptu) co pozwala przypuszczać, że jej udział był w publikacjach był znaczny.

Tematyka i cele pracy

Rtęć jest jednym z najbardziej toksycznych pierwiastków, które mogą negatywnie wpływać na organizmy żywe. Rtęć pochodzi zarówno ze źródeł naturalnych, jak i emitowana jest do środowiska w wyniku działalności antropogenicznej. Jedno z głównych źródeł tej emisji stanowią procesy spalania paliw kopalnych. Pomimo że emisja rtęci do środowiska zmalała znacząco, rtęć nie ulega rozpadowi więc może być

dostępna dla organizmów żywych przed długi czas. Nie cała rtęć obecna w środowisku morskim jest dostępna dla organizmów także badania obejmujące frakcjonowanie rtęci i określenie udziału labilnych (biodostępnych) form rtęci są bardzo istotne. Dodatkowym problemem naukowym dotyczącym rtęci jest fakt, że zmiany warunków środowiskowych mogą wpływać na jej stężenie i los w środowisku. Zatem badanie tych nierozpoznanych jeszcze procesów jest również bardzo ważnym zagadnieniem naukowym. Pod wpływem zmian warunków środowiskowych zmianie mogą również ulec źródła rtęci. Dla przykładu częstsze sztormy mogą wpływać na zwiększenie znaczenia erozji brzegów morskich jako źródła zanieczyszczeń. Zatem tematyka badań podjętych przez Kandydatkę do stopnia doktora jest bardzo aktualna i w pełni uzasadniona z poznawczego punktu widzenia.

Omówienie poszczególnych części rozprawy

Streszczenie

Streszczenie w języku polskim i angielskim zawiera wprowadzenie do tematyki badawczej. Wyczerpująco scharakteryzowano rtęć, opisano czynniki wpływające na los rtęci w środowisku. Omówiono proces bioakumulacji rtęci w organizmach morskich. W celu realizacji pracy poprawnie wyznaczono cztery cele badawcze a także sformułowano trzy hipotezy badawcze. Materiał badawczy stanowiły osady lądowe, osady morskie oraz morska materia zawieszona. Użyte metody badawcze były adekwatne i nowoczesne. Zastosowano również nową metodę analizy labilnych i stabilnych frakcji rtęci niedawno opracowaną przez zespół badawczy w którym pracuje Kandydatka (Saniewska i Beldowska, 2017). Na szczególną uwagę zasługuje możliwość wyodrębnienia podczas analizy frakcji labilnej rtęci, która jest biodostępna i w konsekwencji może być niebezpieczna dla organizmów morskich. W streszczeniu omówiono również otrzymane wyniki badań, po krótko je przedyskutowano oraz przedstawiono wnioski wynikające z prowadzonych badań.

Streszczenie w sposób wyczerpujący wprowadza w tematykę badawczą oraz skrótowo omawia rezultaty prowadzonych prac badawczych.

Publikacja I

W pierwszym artykule oszacowano wpływ erozji brzegów morskich oraz innych zjawisk zachodzących w strefie brzegowej tj. obecność pokrywy lodowej, wiosenne

topnienie śniegu, cofka, falowanie, prądy czy zakwit fitoplanktonu na dopływ różnych form rtęci. Stwierdzono, że sztormy i prace inżynieryjne prowadzone na zboczach klifów mają istotny wpływ na rozmieszczenie rtęci. Stężenia rtęci w osadach klifowych były kilkukrotnie wyższe niż w osadach dennych strefy przybrzeżnej Morza Bałtyckiego. Stężenia rtęci w materii zawieszanej w strefie brzegowej były do 50% wyższe niż w bardziej oddalonych rejonach morza. Badania izotopowe węgla i azotu wykazały istotny udział terygenicznego źródła materiału zawieszanego w wodzie morskiej. Zmierzone stężenia rtęci były kilkukrotnie wyższe niż „tło geochemiczne”.

- W artykule jest mowa o porównywaniu otrzymanych stężeń Hg do tła geochemicznego (Liepe et al., 2013). Dlaczego użyto tła geochemicznego a nie naturalnych wartości stężeń Hg charakterystycznych dla skał?

- Poproszę o rozszerzenie wyjaśnienia dlaczego w czasie cofki stężenia Hg tak mocno wzrastają. Jeśli występuje wtedy zjawisko re-introdukcji Hg zakumulowanej w osadach dennych to największym źródłem Hg obecnie mogą być osady denne a nie rzeki jak twierdzą autorzy artykułu.

Publikacja II

Publikacja II to kontynuacja zagadnień przedstawionych w publikacji I. Poszerzono rejon badań o dodatkowe stacje badawcze oraz skupiono się na oszacowaniu ładunku Hg dostarczanego do morza w wyniku erozji brzegów morskich. Pobrano rdzenie osadów z klifów oraz morskie powierzchniowe osady denne. Labilne czyli biodostępne formy rtęci stanowiły ok. 64% rtęci całkowitej obecnej w osadach klifów. Obliczono, że ok 15 kg rtęci w tym ok 10 kg biodostępnej rtęci jest dostarczane do Zatoki Gdańskiej w wyniku erozji klifów. Jest to wartość zbliżona do ładunku rtęci dostarczanego do morza za pośrednictwem mokrej depozycji atmosferycznej. To mało poznane źródło rtęci może mieć większe znaczenie w przyszłości gdyż prognozowane jest nasilenie procesów erozyjnych i zwiększenie liczebności ekstremalnych zjawisk pogodowych.

Wyżej opisana publikacja jest bardzo ciekawa gdyż omawia mało rozpoznaną ścieżkę transportu zanieczyszczeń, co więcej dzięki obliczeniu ładunków rtęci pozwala na uzmysłowienie czytelnikowi istotnej roli tego procesu.

- rdzenie osadów klifowych dzielono na warstwy 20 lub 25 centymetrowe. Czy tak niska rozdzielczość badanych warstw pozwala w pełni określić rozmieszczenie rtęci i obliczyć ładunki rtęci?

- poproszę o dokładniejszy opis metody szacowania ilości materiału osadowego dostarczanego do morza z klifów w wyniku erozji

Publikacja III

Celem publikacji było przedstawienie rozmieszczenia rtęci w osadach dennych Morza Bałtyckiego i omówienie jej biodostępności. Powierzchniowy osad denny pobrano na aż 91 stacjach badawczych rozmieszczonych we wszystkich siedmiu sektorach Morza Bałtyckiego. Tak gęsto ułożona siatka stacji pomiarowych zapewne pozwoliła na bardzo wnikliwe określenie stopnia zanieczyszczenia Morza Bałtyckiego rtęcią. Uzyskane dane zestawiono z danymi literaturowymi dla badanego regionu. Każdy region omówiono osobno w oparciu o dostępne dane dotyczące czynników środowiskowych, które mogą wpływać na stężenia rtęci (zawartość M_{org} , Eh etc.). Wykonano bardzo ciekawe mapy rozmieszczenia różnych frakcji rtęci, które bardzo obrazowo przybliżają wyniki czytelnikowi. W wyniku badań stwierdzono, że głównym czynnikiem wpływającym na stężenie rtęci był typ osadu czyli uziarnienie i zawartość materii organicznej. Największe zanieczyszczenie osadów rtęcią zaobserwowano w Zatoce Kilońskiej. Dość duże zanieczyszczenie zmierzone w Zatoce Gdańskiej powiązано z transportem rtęci Wisłą. W publikacji podkreślono, że proces re-mobilizacji rtęci z osadów może mieć duże znaczenie jako wtórne źródło rtęci.

Przedstawiona publikacja to opis bardzo potrzebnych badań zawartości różnych form rtęci w osadach dennych całego Morza Bałtyckiego. W bardzo obrazowy sposób przedstawiono najbardziej zanieczyszczone rejony Bałtyku oraz omówiono czynniki, które wpłynęły na większe zanieczyszczenie niektórych rejonów morza.

- czy według uzyskanych danych można stwierdzić przekroczenie norm zawartości rtęci dla osadów i czy zagrożone są organizmy bentosowe zamieszkujące Morze Bałtyckie?

Publikacja IV

Czwarta publikacja skupia się na głębszych osadach dennych, które mogą stanowić istotny rezerwuar rtęci. Omawiana są tu frakcje rtęci wraz z frakcjami żelaza gdyż oba pierwiastki mogą tworzyć związki kompleksowe. Ponadto żelazo może mieć istotną rolę dla rozmieszczenia różnych form rtęci. Badania przeprowadzono na czterech stacjach badawczych, pobrano rdzenie osadów dennych o długości od 50 do 150cm. Zmierzono również właściwości osadu (T, S, O_2 , pH, M_{org}). Stwierdzono wysokie

zanieczyszczenie rtęcią w Głębi Gdańskiej. Brak korelacji rtęci z żelazem wskazał na antropogeniczne pochodzenie rtęci. Dominowała labilna forma rtęci, lecz wraz z głębokości osadów rosła rola rtęci związanej z siarką. Stwierdzono konkurencję rtęci i żelaza do „miejsc sorpcji” na minerałach ilastych.

W ramach dyskusji zestawiono uzyskane wyniki stężeń rtęci w warstwach osadów z wynikami tempa akumulacji osadów uzyskanymi z literatury. W ten sposób uzyskano zmienność historyczną stężeń metalu w ciągu ostatnich 320 lat (grafika 6) a nawet pokuszono się o pokazywanie stężeń dla osadów zdeponowanych w 1412 roku (Tabela S1). W tym przypadku zalecałabym dużą ostrożność, użyta w źródłach literaturowych metoda datowania za pomocą ^{210}Pb może być stosowana dla maksimum ostatnich 150 lat (np. Barsanti et al., 2020). Wynika to z czasu połowicznego rozpadu ^{210}Pb , który wynosi 22,3 lata. Zakłada się, że aktywność radionuklidu po pięciu czasach jego połowicznego rozpadu jest znikoma (więc można szacować wiek do ok. 110 lat). Można nieco „przedłużyć” datowanie zakładając takie same tempo akumulacji jednak przedłużanie o 200-300 lat prowadzi do błędnej interpretacji wyników (eg. Jia et al., 2018).

Wymienione wyżej uwagi nie obniżają wartości merytorycznej przedstawionej mi do recenzji pracy doktorskiej.

Podsumowanie

Przedstawiona rozprawa doktorska stanowi wartościowe, oryginalne studium badawcze dotyczące rozmieszczenia labilnych i stabilnych form rtęci w różnych rejonach Morza Bałtyckiego. Oszacowano również znaczenie różnych procesów (erozja brzegów morskich, cofka, re-introdukcja z osadów etc.) na rozmieszczenie rtęci w środowisku morskim. Te wtórne drogi transportu zanieczyszczeń są mało poznane i próba oszacowania ich znaczenia stanowi istotną nowość naukową. Przeprowadzone badania były bardzo pracochłonne i czasochłonne co podwyższa wagę prezentowanych badań. Dyskusja uzyskanych wyników jest obszerna, co sugeruje zaznajomienie Kandydatki ze współczesną literaturą naukową w badanej tematyce. Złożoność omawianych zagadnień, nowoczesność metod pomiarowych i wnikliwość naukowa Kandydatki pozwalają stwierdzić, że Pani Kwasigroch w pełni zasługuje na stopień doktora. Potwierdza to

bardzo dobry dorobek naukowy Kandydatki, która jest współautorką 11 publikacji naukowych indeksowanych w JCR i posiada H-index równy 8 (według bazy Scopus).

Reasumując, po zapoznaniu się z całością pracy uważam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa Pani mgr Urszuli Kwasigroch spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim i określone w aktualnie obowiązującej ustawie o stopniach i tytule naukowym. Wnioskuje zatem o dopuszczenie Pani mgr Urszuli Kwasigroch do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dr hab. Agata Zaborska

