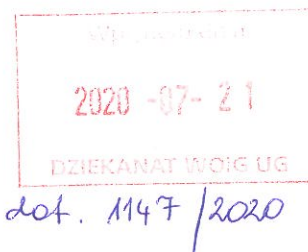


Prof. dr hab. inż. Mikołaj Protasowicki (emeryt)
Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
ul. Papieża Pawła VI nr 3, 71-459 Szczecin
e-mail: Mikołaj.Protasowicki@zut.edu.pl



Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Karoliny Gębki pt. **Meteorological and hydrological conditions of inflow of the labile forms of mercury into the Gulf of Gdańsk** [*Uwarunkowania meteorologiczno-hydrologiczne dopływu labilnych form rtęci do Zatoki Gdańskiej*]

Podstawą wykonania recenzji było pismo prof. dr hab. Wojciecha Tylmanna Przewodniczącego Rady Dyscypliny Nauki o Ziemi i Środowisku z dnia 01. czerwca 2020r. (L.dz. O002-1147-RDNZ/2020) oraz dołączony egzemplarz rozprawy.

Przedłożona do recenzji rozprawa została wykonana w Zakładzie Chemii Morza i Ochrony Środowiska Instytutu Oceanografii Wydziału Oceanografii i Geografii Uniwersytetu Gdańskiego pod naukowym kierunkiem promotora dr hab. Magdaleny Beldowskiej, prof. UG i pod opieką promotora pomocniczego dr Dominiki Saniewskiej.

Rozprawę stanowi opracowany zbiór czterech spójnych tematycznie artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym (sumaryczny IF = 16,204). Publikacje te ukazały się w latach 2018 – 2020 i są to:

1. Gębka K., Beldowska M., Saniewska D., Kuliński K., Beldowski J., 2018. Watershed characteristic and climate factors effect on the temporal variability of mercury in the southern Baltic Sea rivers. *Journal of Environmental Sciences* 68, 55-64. DOI:10.1016/j.jes.2017.11.03.
2. Gębka K., Saniewska D., Beldowska M. 2020. Mobility of mercury in soil and its transport into the sea. *Environmental Sciences and Pollution Research* 1614-7499, 1-15. DOI: 10.1007/s11356-019-06790-8.
3. Gębka K., Beldowska M., Szymczak E., Saniewska D., 2019. Temporal changes in the content of labile and stabile mercury forms in soil and their inflow into southern Baltic Sea. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 182, 109434. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2019.109434.
4. Gębka K., Beldowska M., Saniewska D., Korejwo E., Saniewski M., 2020. Meteorological phenomenon as a key factor controlling variability of labile particulate mercury in rivers and its inflow into costal zone of the sea. *Environmental Research* 184, 109355. DOI: 10.1016/j.envres.2020.109355.

W przedstawionych publikacjach mgr Karolina Gębka jest pierwszym autorem. Uczestniczyła we wszystkich etapach badań, w opracowaniu wyników i przygotowaniu materiałów do publikacji. Wiodąca rola Doktorantki została potwierdzona w oświadczeniach współautorów, a Jej udział w powstaniu poszczególnych artykułów wynosił odpowiednio 35, 64, 70 i 71%. Chcę też podkreślić, że w trzech przypadkach była Ona autorem korespondencyjnym.

W świetle tych faktów znaczący udział Doktorantki nie budzi żadnych zastrzeżeń, tym niemniej uważam, że w przypadku postępowania o nadanie stopnia doktora na podstawie spójnych tematycznie artykułów poza doktorantem i promotorem(-ami) w zespole autorskim nie powinny występować inne osoby.

Badania były finansowane w ramach 2 projektów NCN (kierownik: prof. UG Magdalena Beldowska) i 2 projektów Uniwersytetu Gdańskiego (kierownik: mgr Karolina Gębka).

Wraz z odbitkami artykułów, oprawiony materiał (Praca Doktorska) zawiera stronę tytułową, podziękowania, wykaz źródeł finansowania, wykaz publikacji włączonych do rozprawy, spis treści, streszczenie w języku angielskim (str. 1-14), streszczenie w języku polskim (str. 15-29), materiały uzupełniające do artykułów (str. 62-66, 86-101, 120-132), oświadczenia współautorów o ich udziale w badaniach (str. 41-45, 67-69, 102-105, 133-137), bibliografię (str. 138-141), załącznik A – lista skrótów (str. 142) oraz załącznik B – życiorys naukowy Doktorantki (str. 143-146). Łącznie oprawione materiały obejmują 151 stron.

Przechodząc do oceny rozprawy uważam, że tematyka związana z obiegiem rtęci w środowisku była i nadal leży w sferze zainteresowań nauki światowej. Metal ten znano już w starożytności. Rtęć i jej związki stosowano od niepamiętnych czasów w różnych celach, m.in. jako środki lecznicze, barwniki, trucizny oraz w procesach oczyszczania złota i pozłacania metali nieszlachetnych. Największe rozprzestrzenienie rtęci w środowisku spowodowało jej zastosowanie w rolnictwie (fungicydy), przemyśle (chemiczny, papierniczy) i innych dziedzinach działalności człowieka. W literaturze opisano liczne przypadki zatruc chronicznych i ostrych. Najbardziej znane to masowe zatrucia rybami (Minamata, Niigata) oraz zatrucia w wyniku omyłkowego użycia ziarna siewnego do wypieku chleba (Irak, Iran, Pakistan, Gwatemala, Kanada). Jednak nie tylko celowe stosowanie rtęci i jej związków jest przyczyną emisji rtęci do biosfery, w różnych formach metal ten uwalnia się też w czasie spalania paliw oraz w procesach naturalnych takich jak erozja gleby, wybuchy wulkanów, czy pożary.

W ostatnim okresie społeczność międzynarodowa nadal wiele uwagi poświęca ograniczeniu stosowania rtęci. Świadectwem tego jest podpisana w 2013 roku w Kumamoto, Konwencja z Minamaty w sprawie rtęci. Określono w niej ramy kontroli i ograniczenia stosowania rtęci oraz antropogenicznych emisji rtęci i związków rtęci do atmosfery, wody i gruntu celem ochrony zdrowia ludzkiego i środowiska naturalnego. Konwencja została przyjęta przez Unię Europejską w 2017 roku, a wiele spośród ograniczeń dotyczących stosowania rtęci wejdzie w życie w roku bieżącym.

Pomimo wycofania fungicydów rtęcioorganicznych z rolnictwa, związków rtęci z przemysłu i znacznego ograniczania ich stosowania w innych dziedzinach działalności Człowieka, metal ten nadal będzie obecny w środowisku, a jego obieg nigdy nie zostanie przerwany. W tym aspekcie, jak również w świetle zachodzących zmian klimatu, które mogą istotnie wpłynąć na przemiany i obieg rtęci badania mgr Karoliny Gębki należy uznać za aktualne i celowe.

Zasadniczą podstawą do ubiegania się mgr Karoliny Gębki o nadanie stopnia doktora są wymienione wyżej artykuły naukowe. Przyjęcie ich do publikacji w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym świadczy o uznaniu znaczenia i wartości merytorycznej badań. W rozprawie doktorskiej publikacje te mgr Karolina Gębka przedstawiła pod wspólnym tytułem **Meteorological and hydrological conditions of inflow of the labile forms of mercury into the Gulf of Gdańsk [Uwarunkowania meteorologiczno-hydrologiczne dopływu labilnych form rtęci do Zatoki Gdańskiej]**. Istotnym elementem rozprawy jest streszczenie, które zostało przedstawione w języku angielskim i polskim. Treść obu wersji językowych jest tożsama. W streszczeniu Doktorantka na podstawie posiadanej wiedzy i publikacji własnych oraz innych autorów w syntetyczny sposób omówiła problem zanieczyszczenia środowiska rtęcią i przedstawiła jej obieg w biosferze, w tym procesy depozycji na lądzie, w osadach dennych, bioakumulacji i biomagnifikacji. Wskazała na istotną rolę rzek w transporcie rtęci do morza, zwracając przy tym uwagę na znaczenie warunków klimatycznych i hydrologicznych, które wpływają na wielkość wnoszonego ładunku. Szczególną uwagę

poświęciła znaczeniu form (labilna, stabilna) występowania rtęci dla jej obiegu w środowisku.

W rozprawie doktorskiej Doktorantka stawia pytanie: czy zmiana klimatu prowadzi do wzrostu czy spadku stężenia rtęci w środowisku?, a następnie formułuje dwie hipotezy badawcze:

1. Zmiany warunków meteorologiczno-hydrologicznych istotnie wpływają na transformacje rtęci w glebie zlewni rzek,
2. Ekstremalne zjawiska meteorologiczno-hydrologiczne prowadzą do zwiększenia ładunku zawieszanej labilnej rtęci do południowego Bałtyku.

Do ich weryfikacji przeprowadza, w ramach prac zespołowych, badania, których celem, było:

1. Rozpoznanie procesów wpływających na transformacje związków rtęci w glebie zlewni rzek,
2. Określenie wpływu zjawisk meteorologiczno-hydrologicznych oraz typu zlewni na wymywanie labilnych form Hg z gleby i ich transport rzekami do morza,
3. Wskazanie wpływu zjawisk meteorologiczno-hydrologicznych na frakcje rtęci zawieszanej w rzekach,
4. Oszacowanie wpływu ekstremalnych zjawisk na dopływ labilnych form rtęci zawieszanej do morza w rejonie Zatoki Puckiej.

Uważam, że w pkt. 3. i 4. doktorantka użyła skrótu myślowego, gdyż zapewne chodzi o labilne formy (frakcje) rtęci w zawieszanie. Generalnie określone powyżej cele badawcze są zgodne z podanymi w poszczególnych publikacjach.

Do osiągnięcia przyjętych celów w latach 2011-2017 wykonano badania wody i osadów z rzeki Redy, Gizdepki, Kaczej, Płutnicy i Zagórskiej Strugi oraz badania gleby z terenów nadrzecznych. Badano też wody i osady z ich stref ujściowych. Rzeki te wpadają do Zatoki Puckiej i należą do zlewiska Bałtyku, a zagospodarowanie ich dorzeczy jest bardzo zróżnicowane, jak również różne są przepływy wód i inne parametry hydrologiczne. *Ponieważ w publikacjach 1-4 podano różne wartości (51,0; 44,9; 49,3; 44,9 km) proszę Doktorantkę o wyjaśnienie jaka jest właściwa długość rzeki Redy.*

Łącznie do badań pobrano 1780 próbek gleby i osadu (rzecznego i morskiego) oraz 1330 próbek wody (rzecznej i morskiej). Próbkę wody i osadu morskiego pobierano w punktach w odległości 200m od ujścia rzeki.

W trakcie pobierania próbek prowadzono pomiary temperatury, natlenienia, pH, przewodnictwa wody. Metody badawcze zostały szczegółowo opisane w załączonych publikacjach. Wiarygodność wyników oznaczania rtęci potwierdzono wyznaczając LOD, LOQ odzysk, dokładność i precyzję metody analitycznej. Metody zastosowane w badaniach nie budzą żadnych zastrzeżeń.

Ponieważ forma występowania rtęci ma duże znaczenie dla jej przemieszczania układzie gleba-rzeka-morze oznaczono nie tylko ogólną zawartość rtęci (Hg_{tot}), ale też jej frakcje labilne (Hg_{ads1} , Hg_{ads2} , Hg_{abs}) i stabilne (Hg_S , Hg_{res}). Formy labilne (halogenki, $HgSO_4$, HgO) łatwo ulegają transformacji, natomiast stabilne, zwłaszcza frakcja wbudowana w minerały (Hg_{res}) podlegają przemianom trudniej. Labilność rtęci decyduje o stopniu przenoszenia jej do rzek, adsorpcji na zawieszanie, uwalnianiu do wody, dostępności dla organizmów wodnych i depozycji w osadach. W spójnych tematycznie publikacjach przedstawiono konsekwentnie realizowane przyjęte cele badawcze.

W pierwszej publikacji zaprezentowano badania wstępne wykonane w latach 2011-2013 i były one związane z realizacją pierwszego celu badawczego. Wykazały one, że spalanie paliw kopalnych jest źródłem zanieczyszczenia środowiska rtęcią i zwiększa istotnie jej ładunek wynoszony do rzek i dalej do morza. Stwierdzono, że wymywaniu Hg z ładu sprzyjają intensywne opady i roztopy. Analiza wyników pokazała, że wielkość

ładunku nie korelowała z przepływem wody w rzekach, a jest raczej związana ze zróżnicowanym zanieczyszczeniem gleb w dorzeczu wynikającym ze sposobu ich użytkowania (np. tereny leśne, pola uprawne, łąki, brak kanalizacji miejskiej). Włączenie do badań analiz izotopów $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{15}\text{N}$ pozwoliło ocenić udział teratogenicznej materii organicznej w zawieszynie i wykazać jej rolę w transporcie rtęci do morza. *Wątpliwość budzi stwierdzenie w streszczeniu (j. ang. s.7⁵, j. pol. s.217), że wzrost stężenia Hg w rzece Kaczej był spowodowany wykorzystywaniem na działkach ŚOR zawierających rtęć. Mam pytanie jakich? i skąd? jeśli od lat 1970. obowiązuje zakaz ich stosowania i produkcji. W wykazie ŚOR dopuszczonych w Polsce brak jakichkolwiek środków zawierających Hg. Zwracam uwagę, że w publikacji 1. jest mowa nie o środkach ochrony roślin (ang. pesticides lub plant protection products), a o środkach chemicznych zawierających rtęć (... chemicals containing mercury ...).*

Te wstępne badania dały asumpt do dalszych prac.

W kolejnych publikacjach [2, 3] przedstawiono badania, które realizowały dwa następne cele badawcze. Szczególną uwagę zwrócono na mobilność rtęci w glebie. Badania poszczególnych warstw profilu glebowego (0 – 20; 20 – 40 i 40 – 60 cm) wykazały, że rtęć jest wymywana nie tylko z warstwy powierzchniowej, ale jest też uruchamiana z warstwy poniżej 20 cm. Udowodniono, że na proces wymywania rtęci z gleby wpływają nie tylko warunki meteorologiczne (ulewa, odwilż, susza), ale i sposób jej użytkowania, który sprzyja lub zapobiega procesowi erozji. Badania wykazały, że w cyklu rocznym występuje duża zmienność frakcji rtęci spowodowana procesami transformacji. W trakcie wegetacji w ogólnej zawartości rtęci (Hg_{tot}) zmienia się procentowy udział poszczególnych frakcji. Wyraźnie zwiększa się ilość rtęci zabsorbowanej (Hg_{abs}) w materiale organicznym w glebie i zawieszynie. Dzieje się to w wyniku pobierania przez organizmy frakcji labilnych Hg_{ads1} i Hg_{ads2} zaadsorbowanych na drobnoziarnistym materiale organicznym i nieorganicznym. Szczególnie dużo frakcji Hg absorbowanej w materiale organicznym notowano w glebach gruntów rolnych. Potwierdzono, że w przeciwieństwie do okresu suszy, przy ulewach, długotrwałych opadach, powodziach oraz w okresie odwilży zwiększał się transport Hg do rzek i dalej do morza. W transporcie znacznie większą rolę odgrywa zawieszyna (SPM) niż wleczone nurtem rumowisko rzeczne (osady). Pewnym ograniczeniem dla procesu wynoszenia Hg z lądu była transformacja labilnych frakcji w formę stabilną, mianowicie na terenach zalewanych w glebach, w warunkach beztlenowych, zwiększał się udział HgS . (W warunkach tlenowych HgS może zostać utleniony do HgSO_4). Dalsze badania [4] potwierdziły wpływ zjawisk meteorologicznych na procesy transformacji rtęci w zawieszynie [cel 3]. Zanotowano także brak istotnych różnic pomiędzy udziałem poszczególnych frakcji w zawieszynie pobranej w różnych punktach badawczych rzek.

Zarówno badania przedstawione w publikacji 3. jak i w 4. pozwoliły oszacować wpływ ekstremalnych zjawisk na dopływ labilnych form rtęci zawieszonych do morza (cel 4.) Wykazano w nich, że najwyższy ładunek był wynoszony ze zlewni, w której dominowały paleniska domowe, przy czym ulewy i powódzie miały istotny wpływ na jego wielkość, podczas tych zjawisk był on znacznie większy niż w czasie zwykłych opadów i odwilży. Doktorantka wskazuje, że małe rzeki przyczyniają się do wynoszenia do morza najbardziej biodostępnych frakcji rtęci. Łączy to z bardziej intensywnym wymywaniem rtęci ze zlewni, jeżeli jest ona bogata w materię organiczną. Wskazuje na dużą rolę fitoplanktonu w transporcie rtęci oraz na fakt, że zawarte w SPM labilne frakcje rtęci są łatwo wprowadzane do łańcucha troficznego.

Po zapoznaniu się z przedstawionym jako rozprawa doktorska materiałem uważam, że postawione przez Doktorantkę hipotezy zostały w pełni zweryfikowane w ramach badań, których była głównym realizatorem (udział 35, 64, 70 i 71%). Badania dowiodły, że

warunki meteorologiczno-hydrologiczne istotnie wpływają na transformacje rtęci w glebie i decydują o wielkości ładunku rtęci, zwłaszcza frakcji labilnych, wynoszonym do morza. Udowodniono niezbicie, że obfite opady, a po okresie zimowym odwilże zwiększają spływ ładunku rtęci do rzek, warunki panujące w glebach zlewni i wodach rzek sprzyjają przemianom jej form we frakcje labilne, głównie organiczne, które są bardziej dostępne dla organizmów. Wiedza o tych zjawiskach jest ważna w świetle coraz częściej obserwowanych zaburzeń związanych z ociepleniem klimatu. Skutki tych zmian są widoczne w wielu miejscach, a wpływ na wzrost transportu zanieczyszczeń z łądu do morza został udowodniony w badaniach prowadzonych w obszarach polarnych.

Doktorantka wykazała się niezbędną wiedzą, umiejętnością prowadzenia badań oraz interpretacji wyników w świetle dostępnych danych literaturowych. Bogate piśmiennictwo (42 poz.) cytowane tylko w streszczeniu stanowiącym podsumowanie badań wykonanych w ramach rozprawy doktorskiej, świadczy o dobrej znajomości podjętej problematyki.

Podczas lektury podsumowania badań (streszczenia) zwróciłem uwagę na pewne drobne potknięcia językowe. *Poza innymi uwagami sądzę, że w zdaniu „Rzeki stanowią skomplikowany ciek wodny ...” (s. 16⁹) lepiej byłoby zamiast ciek wodny użyć sformułowania „... skomplikowane środowisko wodne ...” w jęz. angielskim „... complicated water environment ...” (s. 2⁷).*

Pozytywnie oceniam też dotychczasową działalność naukową Doktorantki. Jest Ona współautorem raportów (2 poz.), opracowań i artykułów w języku polskim (7 poz.), artykułów w języku angielskim (7 poz. – bez 4 stanowiących rozprawę), uczestniczyła w wielu krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych. Była współwykonawcą badań realizowanych w ramach dwóch projektów finansowanych przez NCN i jednego finansowanego przez Uniwersytet Gdański, a dwoma projektami finansowanymi przez Uniwersytet Gdański kierowała. Za pracę była wyróżniana i nagradzana, kilkakrotnie była beneficjentem stypendium doktoranckiego.

Ogólny IF publikacji, których jest współautorem wynosi 37,354, w tym IF = 16,204 publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej.

Ponieważ w dyskusji o zagrożeniach jakie stwarza rtęć w środowisku często pojawia się kwestia zanieczyszczenia w wyniku spalania paliw kopalnych oraz transportu rtęci w łańcuchu troficznym chciałbym prosić Doktorantkę o:

1. *Oszacowanie ładunku rtęci, który jest emitowany do środowiska w wyniku spalania węgla i innych paliw w Polsce,*
2. *Odpowiedź na pytanie: Czy w świetle zawartości rtęci w środkach spożywczych, które są składnikiem diety mieszkańca naszego kraju ryby są jej głównym źródłem dla naszego organizmu?*

Podsumowanie i wnioski końcowe

Reasumując uważam, że mgr Karolina Gębka wykonała interesujące badania, które pozwoliły zrealizować nakreślone cele i udowodnić sformułowane hipotezy. Wykazuje się umiejętnością samodzielnego prowadzenia prac, dobrą znajomością warsztatu badawczego oraz wiedzą w zakresie podjętej problematyki. Potwierdza to Jej dotychczasowy bogaty dorobek naukowy. Badania przedstawione jako rozprawa doktorska wnoszą nowe, interesujące informacje do tematyki związanej z dyscypliną „Nauki o Ziemi i Środowisku”. Fakt, że ich wyniki zostały opublikowane w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym (IF=16,204) potwierdza ich wartość merytoryczną.

W mojej opinii mgr Karolina Gębka spełniła wymagania Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 r. (z późn. zm.). Na tej podstawie występuję do Wysockiej Rady Dyscypliny Nauki o Ziemi i Środowisku z wnioskiem o dopuszczenie mgr Karoliny Gębki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Szczeciń 16.07.2020r.

Milota Próbawerch