

Gdańsk, dnia 31 lipca 2013.

Prof. dr hab. inż. Jacek Namieśnik, prof. zw. PG
Katedra Chemii Analitycznej
Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej
80-233 Gdańsk
ul. G. Narutowicza 11/12
tel: 58 - 347-10-10
58 - 347-21-10
fax: 58 - 347-26-94
e-mail: jacek.namiesnik@pg.gda.pl
lub chemanal@pg.gda.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Beaty SZYMCZYCHY pt „***Submarine groundwater Discharge (SGD) as a source of nutrients, carbon and heavy metals to the Bay of Puck, off Hel***” wykonanej w Zakładzie Chemii i Biochemii Morza Instytutu Oceanologii PAN w Sopocie pod kierownictwem prof. dr hab. inż. Janusza PEMPKOWIAKA, prof. zw IO PAN.

Dążność do możliwie dokładnego poznania stanu środowiska i procesów, które zachodzą w poszczególnych elementach zarówno środowiska nieożywionego jak i materii ożywionej (bioty) sprawia, że konieczne jest poznanie cykli biogeochemicznych poszczególnych pierwiastków a niekiedy także poszczególnych ksenobiotyków.

Poznanie chemizmu środowiska wodnego stanowi jeden z elementów takich badań. Nie ma, więc wątpliwości, że konieczne jest:

- oszacowanie natężenia i określenie profilu czasowego wszystkich strumieni wody docierających do danego akwenu,
- identyfikacja wszystkich źródeł emisji zanieczyszczeń dopływających do danego zbiornika wodnego,
- wykrycie wszystkich ksenobiotyków obecnych w strumieniu zanieczyszczeń,
- określenie ilości poszczególnych ksenobiotyków docierających do danego zbiornika z określonego źródła emisji,
- określenie dynamiki specjacji poszczególnych ksenobiotyków, co ma bezpośredni wpływ na biodostępność pośrednio na stan materii ożywionej w danym zbiorniku. Choć problematyką specjacji i badań specjacyjnych zajmuję się od dawna to po raz pierwszy spotkałem się z tym terminem, który dobrze opisuje proces przechodzenia jednej formy fizycznej danego ksenobiotyku w inną.

Dopływ wód podziemnych do danego akwenu morskiego (*Submarine Groundwater Discharge- SGD*) jest postrzegany jako istotny szlak transportu ładunku zanieczyszczeń i może być przyczyną zanieczyszczenia wody morskiej. W stosunku do dopływu zanieczyszczeń z wodami rzek (spływ rzeczny) ten strumień zanieczyszczeń cechuje znaczna zmienność czasowa i przestrzenna. To sprawia, że określenie rodzaju (*informacje jakościowa*) i ilości danych ksenobiotyków

docierających do wód przybrzeżnych z wodami podziemnymi stanowi duże wyzwanie metodyczne. A problem jest bardzo istotny z punktu widzenia oszacowania stanu morskich wód przybrzeżnych.

Badania składu wód podziemnych zasilających morskie wody przybrzeżne prowadzone są w wielu renomowanych ośrodkach naukowych. Jako najważniejsze można wymienić:

- *Instituto de Oceanografia*- Brazylia,
- *Institute Universitaire European de la Mer*- Francja,
- *Utrecht University* – Holandia,
- *Research University for Humanity and Nature*- Japonia,
- *Seoul National University*- Południowa Korea,
- *Stony Brook University, Florida State University, University of North Carolina, Woods Hole Oceanographic Institution, University of South Carolina, United States Geological Survey, Woods Hole Coastal and Marine Science Center*- USA.

O znaczeniu wyników tych badań dla poznania stanu środowiska morskiego i procesów, które w nim zachodzą świadczy fakt, że wyniki publikowane są w czasopismach o najwyższej renomie naukowej (*Marine Chemistry, The Science of the Total Environment, Biogeochemistry* oraz *Geochimica et Cosmochimica Acta*).

Takie badania prowadzono również w regionie Zatoki Gdańskiej oraz Głębi Gdańskiej a o dopływie wód podziemnych świadczą stwierdzone anomalie w składzie chemicznym próbek wody morskiej.

Badania w tym zakresie prowadził również zespół prof. Haliny Piekarek-Jankowskiej z Uniwersytetu Gdańskiego. Szkoda, że w pracy nie została zacytowana praca przygotowana przez zespół autorów w składzie J. Bolałek, H. Jankowska, L. Łęczyński, L. Falkowska opublikowana w czasopiśmie *Studia i Materiały Oceanologiczne* w roku 1994.

Ze studium literaturowego przygotowanego przez Doktorantkę wynika, że większość badań była ukierunkowana na oszacowanie natężenia przepływu odpowiednich strumieni wód podziemnych. Brak jest natomiast – co wynika również z opisu stanu wiedzy, wiarygodnych informacji zarówno o składzie chemicznym jak i ładunkach substancji chemicznych docierających w ten sposób do wód Morza Bałtyckiego.

W tym kontekście należy rozpatrywać program badawczy realizowany przez mgr Beatę Szymczychę, którego wyniki opisano w rozprawie doktorskiej. Prowadzenie badań naukowych pod kierownictwem prof. dr hab. inż. Janusza Pempkowiaka, uznanego specjalisty w zakresie chemii środowiska morskiego dało Doktorantce szansę na podjęcie próby rozwiązania oryginalnego problemu naukowego i uzyskanie informacji, które stanowią istotny wkład w poznanie tego słabo rozpoznanego problemu, jakim jest wpływ strumieni wód podziemnych na stan wód morskich w strefie przybrzeżnej.

W dalszej części mojej recenzji przedstawię moje uwagi dotyczące zarówno strony redakcyjnej rozprawy jak i oceny wartości merytorycznej realizowanego programu badawczego w tym także elementów nowości naukowej i potencjału innowacyjnego uzyskanych wyników.

Strona redakcyjna pracy

Rozprawa doktorska mgr B. Szymczychy została przygotowana w języku angielskim, co jest z pewnością dodatkowym wyzwaniem. Nie mam wątpliwości, że w ten sposób Doktorantka uniknęła ewentualnych potknięć terminologicznych, bo wydaje mi się, że polskojęzyczne słownictwo w zakresie tematyki rozprawy nie jest jeszcze ostatecznie „ustabilizowane”.

Całość postępowania kwalifikacyjnego jest prowadzona w języku polskim i naprawdę nie rozumiem, dlaczego praca została przygotowana w języku angielskim. Mam nadzieję, że Doktorantka wyjaśni to w trakcie publicznej obrony.

Mam pewne wątpliwości, czy układ pracy doktorskiej jest właściwy. Moim zdaniem CEL PRACY, czyli rozdział „*objectives of the study*” powinien być zamieszczony po części teoretycznej. Przecież opracowanie określonego programu badań powinno być oparte na wnioskach wynikających z przeprowadzonych studiów literaturowych i opisanych w rozdziale CZĘŚĆ TEORETYCZNA (*state-of-the-art*).

W części teoretycznej przedstawiono wyczerpujące omówienie zagadnień występowania zjawiska dopływu wód podziemnych do wód przybrzeżnych akwenów morskich zarówno w skali globalnej jak i w odniesieniu do Morza Bałtyckiego ze szczególnym uwzględnieniem obszaru Zatoki Puckiej. Omówiono również posiłkując się odpowiednimi informacjami literaturowymi zagadnienia:

- wykrywania miejsc wpływu wód podziemnych do wód przybrzeżnych,
- oszacowania natężenia strumienia wpływających wód podziemnych,
- zanieczyszczeń (ksenobiotyków) dopływających z wodami podziemnymi do akwenów morskich.

Przedstawione studium literaturowe świadczy o świetnej znajomości tych zagadnień dlatego oczekiwałbym, że Doktorantka nie tylko omówi poszczególne sposoby podejścia do zagadnienia oceny wpływu wód podziemnych na wody morskie ale także dokona klasyfikacji tych różnych możliwości (od pomiarów w różnych układach aż po możliwość wykorzystania odpowiednich modeli matematycznych). Mam nadzieję, że takie przemyślane klasyfikacje zostaną przedstawione w trakcie publicznej obrony.

W pracy cytowanych jest aż 211 pozycji literaturowych, z czego tylko 84 pochodzi z okresu ostatnich 10 lat (2004-2013) wliczając w to odnośniki do prac własnych. Nie mam wątpliwości, że część cytowanych pozycji nie ma żadnego znaczenia z punktu widzenia przedstawienia stanu wiedzy i można by je usunąć ze SPISU LITERATURY (*References*).

Zastanawia mnie również, dlaczego Doktorantka przyjęła sposób cytowania źródeł informacji naukowych, który jest nieprzyjazny dla czytelnika a ponadto ma wpływ na zwiększenie objętości całej rozprawy.

Chodzi mi o :

- podawanie nazwisk autorów zamiast numeru pracy zamieszczonej w spisie literatury w porządku pierwszego cytowania w rozprawie,
- podawanie pełnych nazw czasopism.

Całkiem nie mogę zrozumieć sytuacji, gdy przy roku wydania danego źródła informacji podaje się litery (a, b). To świadczy o pewnej niestaranności na etapie prac redakcyjnych.

Przyjęcie powszechnie uznanego sposobu cytowania źródeł informacji literaturowych pozwoliłoby na uniknięcie tych niedociągnięć.

Mam spore zastrzeżenia, co do strony redakcyjnej rozdziałów:

- *summary and conclusions* oraz
- wnioski

Uwagi natury ogólnej są przemieszane ze stwierdzeniami szczegółowymi. Trudno jest mówić o wnioskach, gdy Doktorantka przedstawia rzeczy oczywiste.

Strona merytoryczna rozprawy

Na samym początku chciałbym stwierdzić, że sam pomysł leżący u podstawy programu badawczego jest bardzo ciekawy a zakres prac badawczych, których wyniki przedstawiono w rozprawie jest naprawdę imponujący. Przedmiotem zainteresowania Doktorantki był nie tylko dopływ nutrientów (odpowiedzialnych za proces eutrofizacji), ale również transportu ze strumieniem wód podziemnych metali ciężkich w tym rtęci, co mierzono w sposób sumaryczny określając zawartość rozpuszczonego węgla organicznego (DOC) i rozpuszczalnego węgla nieorganicznego (DIC).

Można, więc stwierdzić, że Doktorantka podjęła próbę kompleksowej oceny składu chemicznego strumieni wód głębinowych dopływających do wód Zatoki Puckiej.

Mam kilka uwag związanych z metodologią prowadzonych prac badawczych.

1. Brak jest wyjaśnienia, co leżało u podstawy wyboru strefy badań (pobierania próbek). Dostępne są informacje, że ten obszar to obszar o dużym poziomie antropopresji (działała tam wędzarnia ryb oraz było to miejsce zrzutu ścieków).
2. Wydaje się, że wybrano punkty do przeprowadzenia porównania (W1, R1, RII i RIII) bez uzasadnienia i związku hydrogeologicznego z obszarem prowadzonych badań.
3. Brak jest współrzędnych geograficznych punktów, w których pobierano próbki do badań- co może skutkować pobieraniem próbek w różnych miejscach w kolejnych kampaniach pomiarowych.
4. Mam wątpliwości, co do zasadności interpelacji przeprowadzonej z użyciem odpowiedniego programu, gdyż na tak dużym obszarze badań znajduje się zbyt mało punktów pomiarowych (Rys. 8).
5. W jakich jednostkach podano zasolenie na tym rysunku?
6. Jaki jest sens zestawiania wyników analizy próbek wody z ujęć (*grounwater wells*), jeśli są one pobierane z warstw wodonośnych o różnym wieku (kreda, trzeciorzęd) i z różnych głębokości? (Tabela 4)
7. Dlaczego nie uwzględniono danych opadowych ze stacji IMGW zlokalizowanej w pobliżu obszaru badań a bierze się pod uwagę dane literaturowe z innego okresu?
8. Do rozwiązania postawionego problemu badawczego konieczne było wykorzystanie odpowiednich narzędzi analitycznych, które stanowią procedury analityczne, zapewniające możliwość oznaczenia zawartości poszczególnych ksenobiotyków w zebranych próbkach wody. W pracy brak jest informacji o charakterystyce metrologicznej tych procedur. Najważniejszymi parametrami z tego zakresu są:
 - granica oznaczalności procedury analitycznej (LOQ),
 - niepewność, jakimi są obarczone wyniki analityczne (a nie wyniki poszczególnych pomiarów). To wynika z obowiązujących rekomendacji

opracowanych przez ekspertów IUPAC. W tej sytuacji wyniki analitycznej powinny być podawane w postaci:

$X \pm$ rozszerzona niepewność lub w ostateczności

$X \pm S$ (wartość odchylenia standardowego dla wyników kilku równoległych pomiarów).

Jeśli tak zostaną zapisane uzyskane wyniki to w przypadku graficznego przedstawienia zależności stężenia analitu od określonych czynników dla poszczególnych punktach, na podstawie, których wykreśla się zależność należy zaznaczyć w postaci odpowiedniego słupka wielkości niepewności czy też błędów przypadkowych (wyrażonych przez wartość liczbową S). Dopiero wtedy można wnioskować czy proponowany jest poprawny przebieg zależności stężenia od wartości liczbowej określonego parametru.

9. Muszę zwrócić uwagę na niespójność w sposobie podawania uzyskanych danych pomiarowych w zestawieniach tabelarycznych. Odnoszę wrażenie, że Doktorantka nie jest świadoma różnicy pomiędzy liczbą cyfr znaczących, z jakimi podawany jest wynik analityczny a liczbę miejsc dziesiętnych, jaką zapisywana jest jakaś liczba!

Chciałbym przypomnieć, że liczba cyfr znaczących, z jaką zapisany jest wynik końcowy analizy (stanowiący wartość średnią z kilku równoległych pomiarów dla tej samej próbki) jest związany z niepewnością pomiarów uwarunkowanej m.in. ich precyzją.

Te uwagi, choć mogą obniżyć komfort lektury pracy nie mogą mieć istotnego wpływu na bardzo wysoką ocenę wartości merytorycznej efektów prac badawczych zrealizowanych przez Doktorantkę.

Jako elementy nowości naukowej wyników prac wykonanych przez mgr B. Szymczychę należy uznać:

- określenie zawartości szerokiego spektrum składników (biogeny, metale, rozpuszczony węgiel nieorganiczny i organiczny) w badanych próbkach wód podziemnych,
- określenie dynamiki specjacji wybranych ksenobiotyków w strefie mieszania wody podziemnej i wody morskiej,
- określenie natężenia przepływu strumienia i ładunków substancji dopływających do Zatoki Puckiej.

Uzyskane wyniki wskazują na:

- występowanie zmian sezonowych w natężeniu strumienia wód podziemnych dopływających do wody morskiej,
- istotny udział wód podziemnych w ogólnym transporcie biogenów oraz rozpuszczonego węgla nieorganicznego (DIC).

Te informacje mogą mieć znaczenie (potencjał innowacyjny) przy podejmowaniu decyzji dotyczących zarządzania zasobami środowiskowymi a w szczególności lądową strefą przybrzeżną.

Szkoda, że Doktorantka nie zajęła się w większym stopniu badaniami transportu związków organicznych ze strumieniem wód podziemnych docierających do wód morskich. Tę uwagę należy traktować jako tzw. pobożne życzenie, bo przecież zakres zrealizowanych prac doświadczalnych i tak jest już ogromny.

Temat jest bardzo interesujący i wartościowy. Dobrze się stało, że mgr B. Szymczycha kontynuuje badania w tym zakresie. Nowe kampanie pomiarowe związane są ze zbieraniem i badaniami odpowiednich próbek wód podziemnych zasilających wody przybrzeżne w innych akwenach polskiej strefy przybrzeżnej.

Jestem pod wrażeniem dorobku naukowego Doktorantki, w którym przedstawiono różne aspekty badań prowadzonych przez mgr B. Szymczychę. Uzyskane wyniki zostały przedstawione w 4 pracach opublikowanych w czasopiśmie listy filadelfijskiej:

- *The Science of the Total Environment* (IF = 3,528),
- *Journal of Marine Systems* (IF = 2,665),
- *Water, Soil and Air Pollution* (IF = 1,748),
- *Roczniki Ochrony Środowiska* (IF = 0,068).

Doktorantka jest również współautorką prac opublikowanych w czasopiśmie o mniejszej renomie naukowej. Spis wystąpień konferencyjnych jest naprawdę imponujący. Spis ten został przygotowany bez analitycznej dokładności i precyzji w zakresie przedstawionych informacji. Brak jest jednak analitycznej dokładności w przygotowaniu informacji na ten temat. Środki na realizację ambitnego programu badań pochodziły z grantu europejskiego (*Assessment and Modelling Baltic Ecosystem Response – AMBER*) Jak i grantu promotorskiego (przyznanego przez MNiSzW na okres 2010-2013) oraz grantu własnego przyznanego przez NCN na okres 2013-2016. Uzyskanie własnego projektu badawczego w trakcie postępowania konkursowego to sukces doktorantki oraz dodatkowe potwierdzenie poziomu naukowego badań oraz potencjału innowacyjnego.

Wniosek końcowy

Biorąc powyższe pod uwagę nie mam wątpliwości, że są spełnione wszystkie warunki by Rada Naukowa Instytutu oceanologii PAN mogła podjąć uchwałę o dopuszczeniu mgr Beaty SZYMCZYCHY do ostatniego etapu postępowania kwalifikacyjnego, czyli do etapu publicznej obrony pracy doktorskiej.

W mojej recenzji przedstawiłem kilka wątpliwości odnośnie metodologii badań. Mam nadzieję, że Doktorantka rozwieje moje wątpliwości w trakcie publicznej obrony pracy.

Moja ogólna ocena całości pracy i uzyskanych wyników jest bardzo wysoka ze względu na:

- niewątpliwe elementy nowości naukowej programu badań,
- potencjał innowacyjny otrzymanych wyników,
- imponujący dorobek naukowy związany z realizacją programu badawczego.

Dlatego też wniosku by Rada Naukowa IO PAN podjęła uchwałę o wyróżnieniu pracy doktorskiej mgr Beaty Szymczychy.

