

## **Recenzja**

### **rozprawy doktorskiej mgr Michała Miotk**

#### **1. Przedmiot recenzji**

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska pt. *„Biodostępność i potencjał metylacyjny rtęci w środowisku morskim na przykładzie morza Bałtyckiego i morza Grenlandzkiego”*. Autorem rozprawy jest mgr Michał Miotk – ubiegający się o stopień naukowy doktora nauk oceanologicznych przed Radą Naukową Instytutu Oceanologii Polskiej Akademii Nauk w Sopocie.

Promotorem rozprawy jest Prof. dr hab. inż. Janusz Pempkowiak a opiekunem naukowym dr Jacek Bełdowski, którzy od wielu lat zajmują się tą tematyką badawczą, wnosząc do literatury wiele elementów nowości naukowych.

#### **2. Uwagi wstępne**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska stanowi bardzo dobry przykład pracy o charakterze syntetycznym i aplikacyjnym. Praca jest w pewnym wycinku kontynuacją wcześniej prezentowanych i obiecujących wyników badań prowadzonych przez dr Jacka Bełdowskiego w swojej rozprawie doktorskiej (31.05.2004), której byłem recenzentem. Mgr Michał Miotk obecnie wprowadza czynnik PM – potencjał metylacyjny rtęci i uwzględnia nowe zmienne: potencjał oksydacyjno-redukcyjny (Eh), stężenie materii organicznej i obecność bakterii siarkowo-redukcyjnych. Proces metylacji został opisany matematycznie równaniem (str. 42) i opublikowany przez w/w autorów w *Oceanologii* 51(2), 263-285 (2009). Dobór rejonu badań jest dobrze przemyślany, uwzględniono rejon głębi położonych w południowej części Bałtyku: Głębia Gdańska, Głębia Gotlandzka i Głębia Bornholmska oraz ujścia rzek Wisły i Odry. Ponadto badaniami objęto również akweny zlokalizowane w zachodniej części Spitsbergenu na Morzu Gotlandzkim. Badaniami potencjału metylacji (PM) objęto zarówno próbki wody jak i osady denne z w/w stanowisk badawczych.

Praca doktorska jest obszerna (zawiera dużo wyników badań) i ma 176 stron, prezentuje 26 tabel i 46 rysunków. Literatura ujmuje 206 pozycji naukowych nienumerowanych, aktualnych z tematyki rozprawy doktorskiej, głównie są to prace anglojęzyczne.

### 3. Merytoryczna ocena pracy doktorskiej

Praca doktorska mgr Michała Miotk składa się z 5 wyraźnie wydzielonych rozdziałów:

- 1) Wprowadzenie, cel pracy i zakres badań,
- 2) Opis rtęci w przyrodzie,
- 3) Badania własne (w tym wyniki) prezentowane na 109 stronach,
- 4) Podsumowanie i wnioski,
- 5) Literatura

oraz poza częścią zasadniczą pracy załączono spis rysunków i spis tablic.

Część teoretyczna pracy (1,2) zawiera w sposób zwięzły wszystkie niezbędne elementy potrzebne do swobodnej dyskusji naukowej. Napisana jest bardzo poprawnym językiem polskim, co powoduje, że każde zdanie jest dobrze i poprawnie zrozumiane. Ta uwaga odnosi się również do całej pracy.

Doktorant skupia się w swojej pracy nad specyfiką właściwości fizyczno-chemicznych rtęci jako metalu śladowego w środowisku przyrodniczym człowieka. Omawia i wykazuje silną toksyczność rtęci w wodzie, zawiesinie i osadach. Wskazuje na podstawie swoich badań na silną biokumulację form rtęci nieorganicznej oraz biomagnifikację form rtęci organicznej, i tak zarówno dla biotycznej i abiotycznej części przyrody morskiej.

Wprowadzenie potencjału metylacji (PM) rtęci, czyli parametru opisującego biodostępność rtęci w procesie metylacji z uwzględnieniem specjacji. Autor oznacza rtęć rozpuszczoną  $Hg_A$ , rtęć związaną z kwasami fulwowymi  $Hg_F$  i rtęć związaną z kwasami huminowymi  $Hg_H$  na poziomie ng/g, często sumując i sprawdzając całkowitą zawartość rtęci. Również analiza specjacyjna była konieczna dla parametru równania (str.43) stężenie re-mineralizowanego węgla  $C_{rm}$ , który jest sumą węgla zawieszzonego (POC) i rozpuszczonego (DOC). Wskaźnikiem tlenu był parametr AOU, który stanowi różnicę pomiędzy stężeniem tlenu w stanie nasycenia w danej temperaturze i przy danym zasoleniu a zmierzonym stężeniem tlenu. Warto podkreślić, że Doktorant wykazał również oznaczenie miąższości warstwy mieszania osadów, na podstawie profili stężeń aktywności  $^{210}Pb$  z datowaniem próbek.

Do badań Autor pobrał sumarycznie 287 próbek, by dokonać analizy specjacyjnej lub frakcjonowania, co prowadzi do około 2000 wyników. Prezentowane wartości liczbowe są wiarygodne a często w relacji i szeregu korelacji. Potwierdza się, że wyniki liczbowe analiz specjacyjnych rtęci odzwierciedlają średni stopień zanieczyszczenia środowiska Morza Bałtyckiego a niski dla Morza Grenlandzkiego tak w osadach dennych jak i w

zawiesinie. Interpretacja co do poziomu rtęci ( $Hg_{TOT}$  i MeHg) z uwzględnieniem dopływu rtęci z rejonu Arktyki oraz ze źródeł zewnętrznych, drogą przenoszenia atmosferycznego, przy udziale prądów morskich wraz z guanem ptaków wędrownych, jest wyważoną formą dyskusji naukowej. Do tych danych specjacyjnych różnych form rtęci (w różnych ekosystemach) wprowadza Autor potencjał metylacji (PM), co odzwierciedla faktyczny stan prawdopodobieństwa zajścia procesu metylacji rtęci, a weryfikacją jest ostatecznie równanie str. 43 na wartość PM. Potwierdzeniem wartości PM jak i stężenia biodostępnych form rtęci są wyższe w rejonach, gdzie panuje deficyt tlenu np. osady denne Głębi Gdańskiej. I tak w Morzu Bałtyckim wartości liczbowe PM mieszczą się w przedziale od 0,79 do 176,83 w osadach dennych oraz od 0,57 do 18,57 w toni wodnej a dla Morza Grenlandzkiego w rejonie Spitsbergenu PM wynosi od 0,19 do 1,10 w osadach dennych i od 0,34 do 0,76 w toni wodnej.

Przydatność wprowadzonego i rozbudowanego matematycznie PM potwierdzono poprzez współczynnik determinacji zależności pomiędzy  $P_m$  (wskaźnikiem do „produkcji” metylortęci) a stężeniem rtęci w mięśniach ryb morskich. Wartość współczynnika determinacji  $R^2$  na poziomie 0,80 daje wystarczające dane o słuszności wprowadzenia potencjału metylacji. Jednak nasuwa się pytanie czy należałoby uwzględnić jeszcze inne czynniki, jeszcze lepiej opisujące PM?

Recenzent ma niedosyt dyskusji statystycznej, jednak zdaje sobie sprawę, że można to wykonać w oddzielnych publikacjach korzystając z rozbudowanej analizy chemometrycznej.

Fracjonowanie osadów i zawiesin oparte jest na czterech etapach ekstrakcji. Pierwszy i czwarty etap są efektem pracy A. Kowalskiego a drugi i trzeci są identyczne do opublikowanych przez J. Bełdowskiego. Czym Autor kierował się wybierając ten schemat? Czy termin specjacja można w tym przypadku zastąpić frakcjonowaniem (str 56, 57) patrz publikacja D. M. Templeton, F. Ariese, R. Cornelis, L. G. Danielsson, H. Muntau, H. P. Van Leeuwen, R. Lobinski *Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000)* Pure Appl. Chem., Vol. 72, No. 8, pp. 1453–1470, 2000.

#### 4. Wnioski końcowe

Praca doktorska mgr Michała Miotk nie budzi zastrzeżeń merytorycznych, lecz nasuwa pewne uwagi natury dyskusji naukowej, które zaznaczyłem w tekście recenzji. Te uwagi nie pomniejszają jednak wartości pracy, którą oceniam bardzo wysoko. Pragnę podkreślić, że recenzowana praca doktorska mgr Michała Miotk wnosi znaczący nowy dorobek naukowy i świadczy zarazem o pełnym uporządkowaniu problematyki badań. Praca ma charakter nowatorski w zakresie podjętej tematyki, a otrzymane wyniki są imponujące. Doktorant mgr Michał Miotk przedstawił część swoich wyników w

publikacjach: *Oceanologia* 51 (2), 263 (2009), *Oceanological and Hydrobiological Studies* 99 (2007) oraz przyjęta do druku w *Water, Soil and Air Pollution* (2013). Materiały pokonferencyjne obejmują jedną pozycję z 2010 roku, a abstrakty konferencyjne obejmują 8 pozycji. Autor brał udział w dwóch projektach badawczych NN 306383639 jako główny wykonawca oraz w REDCONTAMAR INTERRG Project (Portugalia) jako wykonawca. Ponadto otrzymał wyróżnienie dla doktorantów III edycji 2011 „InnoDoktorant”.

## **5. Wniosek o wyróżnienie rozprawy**

Biorąc pod uwagę znaczące osiągnięcia naukowo-aplikacyjne Autora rozprawy doktorskiej mgr Michała Miotk, które zostały wykazane w powyższej recenzji oraz znaczący dorobek publikacyjny (trzy prace z listy filadelfijskiej), udział w projektach badawczych krajowych i zagranicznych oraz znaczna ilość materiałów pokonferencyjnych i konferencyjnych, obliguję mnie do złożenia wniosku o wyróżnienie rozprawy doktorskiej do Rady Naukowej Instytutu Oceanologii PAN w Sopotcie. Praca doktorska wnosi jeden istotny element nowości naukowej, rozbudowany matematycznie - potencjał metylacji (PM) i potwierdzony praktycznie jako osiągnięcie naukowe. W załączeniu wydruk dorobku naukowego mgr Michała Miotk.

Prof. zw dr hab. Jerzy Siepak