

## **Recenzja**

rozprawy doktorskiej pt.

### **„Analiza udziału polskich rzek w zasilaniu Morza Bałtyckiego ksenobiotykami oraz metalami ciężkimi”**

autorstwa

**mgr Dominiki Matuszewskiej**

Podstawą formalną przygotowania niniejszej recenzji jest powołanie mnie przez Komisję ds. Stopni Naukowych w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki biologiczne na recenzentkę rozprawy doktorskiej w postępowaniu o nadanie stopnia doktora pani mgr Dominice Matuszewskiej zgodnie z pismem Przewodniczącej Komisji, pani prof. dr hab. Agnieszki Marczak.

Rozprawa doktorska autorstwa pani mgr Dominiki Matuszewskiej zatytułowana „Analiza udziału polskich rzek w zasilaniu Morza Bałtyckiego ksenobiotykami oraz metalami ciężkimi” bazuje na cyklu sześciu publikacji powiązanych tematycznie zagadnieniami dotyczącymi zanieczyszczenia wód powierzchniowych ksenobiotykami oraz metalami ciężkimi. W chwili przygotowania pracy doktorskiej trzy publikacje były opublikowane oraz trzy miały status złożonych do publikacji. W czasie przygotowania recenzji kolejne dwie publikacje (5 i 6) zostały opublikowane. Podkreślenia wymaga, że wszystkie publikacje zostały opublikowane (i złożone) do wysoko indeksowanych czasopism z ugruntowaną pozycją międzynarodową, co stanowi potwierdzenie wysokiej jakości prezentowanych w publikacjach wyników badań.

Ponieważ praca doktorska bazuje na cyklu publikacji kluczowy w jej ocenie jest również udział Doktorantki w jej przygotowaniu. Zakres wykonanych badań i rola w przygotowaniu publikacji Doktorantki zostały jednoznacznie wskazane w rozprawie. We wszystkich publikacjach pani mgr Dominika Matuszewska jest pierwszą autorką, we wszystkich brała udział w opracowaniu koncepcji badań, prowadziła studia literaturowe, na podstawie których opracowała materiał przeglądowy, uczestniczyła w pobieraniu próbek do badań i prowadziła prace związane z analizą wybranych parametrów, opracowała wyniki badań w postaci tekstowej i graficznej, dokonała ich interpretacji oraz przeprowadziła dyskusję. Oznacza to, że Doktorantka uczestniczyła w pracach badawczych w całym zakresie obejmującym wszystkie etapy składające się na warsztat badawczy, co potwierdza jej przygotowanie naukowe do dalszych badań.

Doktorantka podzieliła publikacje na te o charakterze przeglądowym i prezentujące prace doświadczalne. W mojej opinii nie do końca taki podział odzwierciedla zawartość publikacji. Jako chemiczka za prace doświadczalne uznaję te obejmujące przeprowadzenie doświadczenia,

oczywiście rozumianego w szerokim kontekście eksperymentalnym. Publikacje 3 i 4 bazujące na przygotowaniu i przystosowaniu baz danych, przeprowadzeniu analiz statystycznych i zinterpretowaniu ich wyników nie są w mojej opinii publikacjami doświadczalnymi. Ale oczywiście jest to tylko kwestia nomenklatury i nie wpływa na wartość naukową prezentowanych w niej wyników.

Niezależnie od tego podjęta w pracy doktorskiej tematyka jest bardzo istotna z punktu widzenia aktualnych wyzwań związanych z presją zanieczyszczenia wód, których jakość jest kluczowa zarówno w aspekcie czysto środowiskowym, ekosystemowym, gdzie jakość ma fundamentalne znaczenie dla utrzymania właściwych podstaw życia organizmów wodnych na różnych poziomach organizacji i łańcuchów troficznych i tym samym dla utrzymania bioróżnorodności. Ze względu na ścisłe powiązania jakości wód z ich dostępnością podjęta tematyka ma również znaczenie dla zapewnienia właściwej jakości wód zarówno pokoleniom żyjącym obecnie, jak i przyszłym.

Tematyka została przedstawiona w sposób kompleksowy z uwzględnieniem zarówno źródeł substancji zanieczyszczających oraz sposobów ograniczania ich stężeń z wykorzystaniem dostępnych metod remediacji. Nie bez znaczenia jest analiza czynników wpływających na kształtowanie poziomów i transport zanieczyszczeń. Szczególnie istotnym zagadnieniem podniesionym w rozprawie doktorskiej jest kwestia transportu rzecznych ksenobiotyków i metali ciężkich jako głównego ich źródła dopływu do wód Morza Bałtyckiego. Potwierdzeniem tego jest tytuł rozprawy doktorskiej. Wydaje się jednak, że zakres prezentowanego materiału wykracza poza tytuł pracy, co nie jest zjawiskiem negatywnym. Dwie pierwsze przeglądowe publikacje bazujące na danych literaturowych z różnych obszarów świata należy uznać za wprowadzenie do tematyki badań, omówienie kwestii szkodliwego oddziaływania substancji niebezpiecznych na organizmy stanowi udokumentowanie konieczności monitoringu i ograniczania poziomów zanieczyszczeń wód, a krytyczna analiza metod remediacji w kontekście ograniczenia poziomów substancji niebezpiecznych w wodach rzecznych i ograniczenia ładunków wprowadzanych do wód morskich może być podstawą wskazania kierunków działań. Bardzo ważnym w aspekcie potencjalnych ocen stanu środowiska w zakresie zanieczyszczenia wód substancjami niebezpiecznymi oraz potencjalnego ich szkodliwego oddziaływania było wskazanie aktualnego prawodawstwa ze szczególnym uwzględnieniem dyrektyw Unii Europejskiej, jako sposobu ujednolicenia podejścia do monitoringu i oceny, ale również w kontekście konieczności wdrażania określonych działań mających na celu przywrócenie i utrzymanie dobrego stanu ekosystemów wodnych.

Tak szerokie potraktowanie tematu stanowi niewątpliwy walor pracy doktorskiej, która co do zasady powinna prezentować zagadnienie badawcze i dawać odpowiedź na postawione hipotezy. Zarówno zakres, jak i wyniki nadają badaniom charakter aplikacyjny w kontekście rekomendacji dotyczących sposobu monitoringu oraz rozszerzenia działań mających na celu ograniczenie stężeń substancji w wodach rzecznych i ładunków docierających do morza poprzez rozszerzenie zakresu i technologii oczyszczania ścieków, jak również możliwości wdrożenia metod remediacji. Uważam to za dodatkowy ogromny walor pracy, ponieważ prowadzone badania powinny znajdować odpowiedzi na aktualne wyzwania, również te środowiskowe związane z rozwojem i zmianą klimatu, której konsekwencją jest również ograniczenie zasobów wodnych.

Rozprawa doktorska została przygotowana bardzo starannie, a jej układ jest przejrzysty, co ułatwia zapoznanie się z treścią i podążanie za kolejnymi wynikami badań i wynikającymi z nich wnioskami. W rozprawie wskazano na wykorzystanie wyników badań pochodzących z projektu

finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki w ramach konkursu OPUS 22 oraz na współpracę z Europejskim Regionalnym Centrum Ekohydrologii Polskiej Akademii Nauk, które to elementy wydają się kluczowe dla przygotowanie przedmiotowej pracy doktorskiej i zdecydowanie wpłynęły na jej jakość naukową.

W rozprawie zawarto wprowadzenie stanowiące dobrze udokumentowane uzasadnienie podjęcia tematyki badawczej. W części wprowadzającej Doktorantka wskazała cele i hipotezy badawcze odnosząc je do publikacji w których zostały zweryfikowane, co również wpływa na przejrzystość pracy i pozwala na dostrzeżenie całościowej, przemyślanej struktury zagadnienia badawczego. Istotnym i przedstawionym w sposób przejrzysty jest opis materiałów i metod badawczych oraz wykorzystywanych analiz. Kluczowym, ale niezbyt obszernym elementem jest omówienie prac wchodzących w skład rozprawy doktorskiej, które co do zasady ułatwiają prześledzenie całościowej koncepcji, jednak często w omówieniu treści publikacji pojawiają się powtórzenia mające charakter ogólników, co raczej nie jest efektem porządnym. Częścią integralną pracy doktorskiej i niezbędną w ocenie jej znaczenia są wnioski, które również zostały sformułowane w sposób właściwy i odnoszący się do głównych zagadnień prezentowanych w pracy.

Rozprawa została opatrzona streszczeniem w języku polskim i angielskim oraz załączono do niej kopie wszystkich publikacji.

Treść wprowadzenia stanowi dobrą bazę do dalszej lektury rozprawy doktorskiej, dotyczy kluczowych zagadnień związanych z problematyką źródeł i transportu substancji niebezpiecznych do obszarów morskich. Jednak nie jest ono pozbawione pewnych sformułowań, które budzą moje zastrzeżenia. Jedno z nich odnosi do zastosowanego opisu grupy substancji chemicznych określonych w pracy jako *Emerging Contaminants* (EC), które Doktorantka słusznie definiuje jako grupę substancji chemicznych. Do grupy tej Doktorantka zalicza „czynniki biologiczne, które mogą odnosić się zarówno do cech biologicznych, jak i do związków biologicznie czynnych i nie jest to jednoznacznie opisane. Kolejną kwestią są listy podawanych, zarówno we wprowadzeniu, jak i w całej treści rozprawy, włączając w to publikacje (np. publikacja 1, rys. 1), przykładów substancji zaliczanych do *emerging contaminants*. Co do zasady substancja chemiczna to jednorodna materia o ściśle określonym składzie chemicznym i właściwościach, zbudowana z atomów, cząsteczek lub jonów, która nie może być rozdzielona na prostsze składniki metodami fizycznymi. Biorąc pod uwagę powyższe, wymienianie mikroplastików czy środków higieny osobistej jako ksenobiotyków nie wydaje się prawidłowe. W przypadku mikroplastików mamy do czynienia z fragmentami polimerów o różnym składzie chemicznym i różnej strukturze. W środkach higieny osobistej stosowane są różne substancje, podobnie jak w farmaceutykach. Chociaż w przypadku farmaceutyków utożsamiamy je z konkretną substancją czynną. Zdecydowanie lepszym rozwiązaniem byłoby zastosowanie określenia związku chemicznego zawarte w tych produktach z możliwością podania przykładów.

Na stronie 6 Doktorantka wskazuje na podział źródeł zanieczyszczeń na rozproszone i punktowe, co jest jak najbardziej uzasadnione. W przypadku źródeł punktowych wskazane zostały oczyszczalnie ścieków. Podkreślenia jednak wymaga, że ich rola w usuwaniu zanieczyszczeń jest kluczowa i gdyby nie wprowadzenie i rozwój scentralizowanego odbioru ścieków komunalnych, stan ekologiczny wód w Polsce byłby dzisiaj dramatyczny. Długość czynnej sieci kanalizacyjnej wzrosła z ok. 33,5 tys. km w 1995 do ok. 181,5 tys. km w 2023 roku, co spowodowało redukcję azotu całkowitego odprowadzanego rzekami z obszaru Polski do Bałtyku z 204 tys. ton w 1995 do 137 tys. w 2023. Dlatego wskazywanie ich jako źródeł zanieczyszczeń, bez opatrzenia tego

odpowiednim komentarzem uważam za niewłaściwe. Oczywiście kwestią kluczową, która powinna zostać rozwiązana jest zakres oczyszczania. Obecnie większość oczyszczalni pracujących w Polsce przystosowana jest do usuwania zanieczyszczeń mechanicznych, zanieczyszczeń organicznych, tj. białka, tłuszcze, cukry, substancje powodujące wysokie wartości BZT5 i ChZT, detergenty i środki powierzchniowo czynne oraz substancji biogenne, jak również częściowo mikroorganizmów chorobotwórczych. Usuwanie metali ciężkich (ołów, rtęć, kadm), pestycydów, farmaceutyków i hormonów oraz związków ropopochodnych odbywa się tylko częściowo i nie we wszystkich oczyszczalniach. Ten sam problem dotyczy również mikroplastików, o ile w ogóle wdrożono w Polsce takie rozwiązania, chociaż istnieją one w innych państwach. W publikacji 2 podkreślono, że wprowadzenie skutecznych metod usuwania metali ciężkich ze środowiska wodnego jest niezmiernie skomplikowane. Co oznacza, że również w przypadku oczyszczania ścieków wymaga to ogromnych nakładów, co oczywiście nie powinno zwalniać z podejmowania działań w tym kierunku. Biorąc pod uwagę powyższe w rozprawie doktorskiej zabrakło informacji o systemie oczyszczania ścieków w Polsce (Doktorantka odniosła się krótko do zagadnienia w kontekście światowych wyzwań związanych z ściekami komunalnymi) oraz rzetelnej informacji, że oczyszczalnie ścieków same w sobie nie generują zanieczyszczeń (a takie wrażenie można odnieść), ale zastosowane technologie nie pozwalają na usuwanie substancji mogących stanowić zagrożenie dla organizmów wodnych i tym samym ludzi.

Wprowadzenie zawiera kilka nieścisłości:

- Morze Bałtyckie nie jest całkowicie zamkniętym morzem, jak zostało to wskazane w rozprawie. Wymania wód z Morzem Północnym odbywa się poprzez Cieśniny Duńskie i ocenia się, że całkowita wymiana zajmuje ok. 30 lat, chociaż obecna sytuacja wskazująca na zmniejszenie liczby istotnych wlewów może zmieniać ten obraz.
- Prawidłowa jest nazwa związki cyanoorganiczne.
- Stwierdzenie o pogarszającym się stanie ekologicznym Morza Bałtyckiego nie jest prawdziwe. Stan Bałtyku, również w zakresie rozpuszczonych form azotu i fosforu, które brane są pod uwagę w stanie ekologicznym ulega poprawie, ich stężenia maleją, głównie w wyniku redukcji ich doptywu rzecznoego poprzez zastosowanie systemu oczyszczania ścieków komunalnych.
- Nie do końca zgadzam się z tym, że nie ma spójnych i systematycznie zbieranych danych oraz właściwego monitoringu. Aktualnie realizowany w Polsce monitoring wód powierzchniowych odnosi się przede wszystkim do ramowej dyrektywy wodnej w obszarach lądowych i przybrzeżnych, jak również do ramowej dyrektywy w sprawie strategii morskiej w obszarach morza otwartego. Jego celem jest przeprowadzenie w sposób ujednolicony, w oparciu o wiarygodne dane, ocen stanu środowiska poszczególnych ekosystemów wodnych. Odpowiednie programy monitoringu mają to umożliwiać i podlegają one rewizji ze względu na nowe wyzwania. Bezskrytyczne badania tych samych elementów w tych samych lokalizacjach mogą nie mieć uzasadnienia. Monitoring ma być odpowiedzią na aktualne problemy. Nie należy jednak zapominać o wciąż ograniczonych nakładach na te cele. Wydaje się oczywiste, że gdyby nie dane monitoringowe i badania prowadzone w Polsce i innych krajach, zwłaszcza członków UE ta praca nie mogłaby powstać w prezentowanym zakresie.

Pierwsza hipoteza badawcza: Zanieczyszczenia ksenobiotykami oraz metalami ciężkimi wód i ścieków znacząco wpływają na jakość ekosystemów na całym świecie, a metody oparte na naturalnych, przyjaznych dla środowiska technologiach mogą stanowić narzędzie wykorzystywane w ograniczeniu rozprzestrzeniania się tych zanieczyszczeń została zweryfikowana, zgodnie z deklaracją Doktorantki, w dwóch pierwszych publikacjach. Obydwie publikacje mają charakter przeglądowy uwzględniający bardzo szeroką literaturę światową, co zdecydowanie wpływa na ich jakość naukową. Obydwie prace zawierają kluczowe informacje o najbardziej rozpowszechnionych substancjach zaliczanych do niebezpiecznych, w tym ksenobiotykach (opisanych w publikacji 1) i metalach ciężkich (opisanych w publikacji 2). Informacje łączą właściwości tych substancji z uwzględnieniem ich toksycznego oddziaływania na organizmy i potencjalny transport w łańcuchu troficznym. W publikacjach znalazły się ważne i szczegółowe informacje na temat źródeł substancji niebezpiecznych wraz z analizą dróg transportu. W mojej opinii bardzo wartościowym elementem publikacji jest analiza potencjalnych przemian, jakim mogą podlegać w środowisku wodnym, co może determinować ich dalsze losy oraz określać ich oddziaływanie. Zebrane informacje mają kluczowe znaczenie dla możliwości określenia skali problemu oraz zdefiniowania koniecznych działań mających na celu zmniejszenie presji związanej z emisją tego rodzaju zanieczyszczeń do środowiska wodnego. Czego przykłady w postaci metod opartych na naturalnych procesach zostały również omówione w obu publikacjach. To wszystko z kolei pozostaje w ścisłym związku z prawodawstwem zarówno krajowym jak i UE, zarówno obowiązującym, jak i tym, które powinno być wprowadzone w przyszłości.

Bardzo interesującym elementem jest pogłębiona charakterystyka metod badań szkodliwego oddziaływania substancji niebezpiecznych na organizmy. Coraz częściej ciężar oceny stanu środowiska wodnego przenosi się z analiz stężeń na określenie w sposób ilościowy szkodliwego oddziaływania substancji niebezpiecznych na wybrane organizmy. Jest to jednak w warunkach środowiskowych niezmiernie trudne ze względu na złożoność badanych układów - ekosystemów, również w zakresie obecności wielu substancji i tym samym trudności powiązania jednego związku z ilościową charakterystyką efektów oddziaływania.

Biorąc pod uwagę postawioną hipotezę, nie do końca jestem przekonana, że dane przedstawione w publikacjach 1 i 2 pozwalają na jej weryfikację w zakresie tego, że „Zanieczyszczenia ksenobiotykami oraz metalami ciężkimi wód i ścieków znacząco wpływają na jakość ekosystemów na całym świecie”. Przedstawione dane w sposób bardzo powierzchowny i wyrywkowy odnoszą się do poziomów zanieczyszczenia ekosystemów wodnych substancjami niebezpiecznymi w różnych częściach świata i w żaden sposób nie odnoszą się do oceny stanu bazującej na porównaniu stężeń z wartościami progowymi wyznaczającymi granice pomiędzy stanem oczekiwanym i niewłaściwym, co z kolei mogłoby wskazywać na potencjalne zagrożenia. Hipoteza powinna zostać sformułowana w inny sposób.

Nie do końca mogę również zgodzić się ze stwierdzeniem zawartym w opisie i w samej publikacji 2, że „po przedostaniu się do wód powierzchniowych metale ciężkie ulegają redystrybucji pomiędzy fazę wodną a osadami dennymi”. Metale ciężkie po wprowadzeniu do środowiska wodnego ulegają w znacznej mierze bioakumulacji w organizmach planktonowych oraz fitobentosie, i w dalszej kolejności biomagnifikacji, co zostało również wielokrotnie w pracy doktorskiej opisane. Obumierające organizmy wchodzi z kolei w skład osadów dennych. Dlatego dystrybucja metali w środowisku wodnym obejmuje wszystkie matryce, zarówno biotyczne, jak i abiotyczne.

Publikacja 3 jest podstawą weryfikacji hipotezy II, która mówi, że skala doptywu metali ciężkich do Morza Bałtyckiego istotnie różni się w zależności od źródeł emisji (punktowych i rzecznych), a wielkość ich ładunków pozostaje w istotnej zależności od czynników społeczno-ekonomicznych, która została w znacznej mierze zweryfikowana pozytywnie. Spośród czterech postawionych celów, w mojej opinii czwarty cel nie został osiągnięty, ponieważ, aby stwierdzić w jakim stopniu presja związane z emisją metali ciężkich do Morza Bałtyckiego jest istotna należałoby się posłużyć pewnymi danymi ilościowymi, np. ilościową oceną stanu środowiska lub wymiernymi danymi w zakresie biologicznych skutków oddziaływania na organizmy morskie. Mocną stroną publikacji jest kompleksowe przedstawienie porównania sytuacji w zakresie poziomów i ładunków metali ciężkich doptywających do Bałtyku z poszczególnych państw nadbałtyckich z wykorzystaniem metod statystycznych. Dane te uzupełniono analizą źródeł z uwzględnieniem tych o podłożu naturalnym i antropogenicznym, co w znacznej mierze umożliwiło wyjaśnienie różnic. Zdecydowanie nowatorskim elementem publikacji były badania korelacyjne ładunków metali wprowadzanych z wodami rzek w skali całego Bałtyku uwzględniające bardzo długą listę czynników antropogenicznych wraz z pogłębioną dyskusją uzyskanych wyników, co dostarcza absolutnie wartościowej informacji w aspekcie planów działań mających na celu ograniczenie doptywu metali ciężkich z różnych obszarów działalności.

Moje pewne wątpliwości budzi opis w języku polskim mówiący, że „w celu szczegółowego poznania dróg transportu metali ciężkich do Morza Bałtyckiego przeprowadzono wieloaspektowe analizy ilościowe obejmujące (i) precyzyjne oszacowanie zanieczyszczenia Morza Bałtyckiego metalami ciężkimi... Od ponad 20 lat uczestniczę w pracach Grupy Ekspertów HELCOM ds. substancji niebezpiecznych i jestem współautorką opracowań w zakresie wskaźników oceny stanu środowiska (Cd, Pb, Hg) i nie mogłabym powiedzieć, że precyzyjnie zostały one opisane. Drugą kwestią jest czy rzeczywiście takie informacje znalazły się w publikacji. Podanie przykładowych stężeń w osadach w kilku rejonach Bałtyku w mojej opinii w żaden sposób nie odzwierciedla problemu nie mówiąc już o odniesieniu do wartości progowych w celu rzeczywistej oceny stanu środowiska.

Na stronie 22 Doktorantka określa, że „Analizy wykazały, że największe średnie roczne ładunki kadmu i ołowiu trafiają do Morza Bałtyckiego z wodami rzeczными, natomiast największe ładunki rtęci pochodzą z depozycji atmosferycznej” i odwołuje się do swojej publikacji 3, gdzie znajdują się wyjaśnienia. Bazując na statystycznej analizie danych (p. 2.4 w publikacji 3) należy przyjąć, że Doktorantka bazowała na surowych danych i przeprowadziła swoje obliczenia. Uważam, że to powinno być w sposób jednoznaczny wskazane, ponieważ powyższy wniosek wynika również z przytaczanego w rozprawie opracowania HELCOM i tym samym nie może być uznany jako nowatorski. W przypadku przeprowadzenia własnych analiz, uzyskane wyniki są jednoznacznym potwierdzeniem informacji z opracowania HELCOM, ale powinno to zostać jednoznacznie napisane. W powyższym kontekście ważne jest również wskazanie źródłowej bazy danych. W publikacji 3 wskazano na opracowania HELCOM (i) Inputs of hazardous substances to the Baltic Sea. Baltic Sea Proceedings no 179 z 2021 roku, (ii) Inputs of hazardous substances to the Baltic Sea (PLC-8). Baltic Sea Environment Proceedings n°196 z 2024 roku oraz (iii) Background information on the Baltic Sea catchment area for the Seventh Baltic Sea Pollution load compilation (PLC-7) z 2021 roku. Należałoby wyjaśnić czy dane zaczerpnięto z tych źródeł i na czym polegały przeprowadzone obliczenia, aby możliwe było określenie wkładu własnego. Pragnę zwrócić jeszcze uwagę, że w tym przypadku niewłaściwym wydaje się zastosowanie sformułowanie „baza HELCOM”. Dane wykorzystane w doktoracie pochodzące z opracowań

HELCOM, w rzeczywistości pochodzą z monitoringów realizowanych przez poszczególne kraje, w przypadku Polski z Państwowego Monitoringu Środowiska realizowanego i koordynowanego przez GIOŚ, które raportowane są do odpowiednich baz danych.

Punkt 3.1 publikacji 3 „Budget of heavy metals in the sea” powinien być raczej zatytułowany „budget of heavy metals entering the sea” i oczywiście nie opisuje on sytuacji w Bałtyku.

Jeden z wniosków prezentowanych w publikacji odnosi się do akwakultury jako jednego z głównych czynników wpływających znacząco na stężenia metali w rzekach. Akwakultura definiowana jest jako dział gospodarki i nauki zajmujący się kontrolowaną hodowlą oraz chowem organizmów wodnych, zarówno w wodach słodkich, jak i morskich. Obejmuje m.in. ryby, skorupiaki, mięczaki, glony oraz inne organizmy żyjące w środowisku wodnym. W poszczególnych krajach obszar działań akwakultury różni się znacząco. Np. w Polsce nie występuje akwakultura morska, tylko śródlądowa, która będzie istotnie wpływała na zanieczyszczenie rzek. W Finlandii natomiast, akwakultura morska stanowi ok. 75%. Czy dane pochodzące z Eurostatu dotyczą tylko akwakultury słodkowodnej? Jeżeli nie, to wyniki korelacji wielkości produkcji z akwakultury z ładunkami odprowadzanymi rzekami mogą nie być wiarygodne.

Hipoteza III: „Wista, Odra i rzeki Przymorza znacząco przyczyniają się do zanieczyszczenia Morza Bałtyckiego metalami ciężkimi” została poddana weryfikacji z wykorzystaniem wyników prezentowanych w publikacji 4. Takie sformułowanie można właściwie uznać za tezę, ponieważ jest to fakt dosyć dobrze udokumentowany, również w opracowaniach HELCOM. Poza tym zastosowanie pojęcie „znacząco” wymagałoby przeprowadzenia analiz porównawczych z innymi rzekami. Poza tym wykorzystanie danych monitoringowych GIOŚ i danych w zakresie przepływów IMGW-PIB nie wskazuje na aspekt doświadczalny publikacji. Badania prezentowane w publikacji 4 obejmowały co do zasady analizy statystyczne. Oczywiście nie świadczy to o braku jej znaczenia naukowego. Ogromną wartością jest zestawienie wieloletnich danych obejmujących stężenia metali ciężkich oraz innych parametrów opisujących rzeki w sposób systematyczny w celu znalezienia powiązań oraz określenia ładunków metali dopływających do Bałtyku. Niewątpliwie nowatorskim podejściem jest przeanalizowanie tych danych wzdłuż kontinuum rzecznej Wisły i Odry.

Moje pewne wątpliwości budzi sformułowanie „flow rates are a key factor in assessing surface water pollution with heavy metals”. Podstawowym parametrem oceny zanieczyszczenia są stężenia, a przeprowadzone analizy nie pozwalają na wskazanie jednoznacznych algorytmów powiązań pomiędzy stężeniami metali a przepływem. Dodatkowo w publikacji wskazano remobilizację metali z osadów jako zjawiska wyjaśniającego. Jeżeli miałyby to mieć znaczenie, to remobilizowane powinny być formy rozpuszczalne, które mogą być oznaczane w wodzie, jeżeli próbki wody do analiz są filtrowane. Czy Doktorantka sprawdziła, czy analizy stężeń metali w wodach rzecznych prowadzono w próbkach wody filtrowanej? Tę kwestię szerzej omówiono w dyskusji, w której jednocześnie słusznie wskazano, że równie ważna jest charakterystyka warunków fizykochemicznych i obecność innych substancji. W kontekście wyjaśnienia różnic w rozkładach stężeń za bardzo znaczące należy uznać zdefiniowanie korelacji pomiędzy stężeniami wybranych metali i innymi parametrami charakteryzującymi zarówno warunki fizykochemiczne, jak i poziomy innych substancji. Czy analizę metodą korelacji Spearmana prowadzono w całej bazie danych z uwzględnieniem poszczególnych lokalizacji?

Ostatnia (IV) hipoteza odnosząca się do zanieczyszczenia Pilicy w kontekście udziału poszczególnych ksenobiotyków i metali ciężkich została zweryfikowana w dwóch publikacjach 5 i 6 prezentujących wyniki badań własnych, których celem było (i) przeprowadzenie oceny roli komunalnych i przemysłowych oczyszczalni ścieków w zanieczyszczeniu Pilicy związkami WWA i metalami ciężkimi, (ii) analiza ładunków tych substancji z uwzględnieniem różnych lokalizacji oraz (iii) powiązanie uzyskanych wyników z czynnikami fizykochemicznymi.

Obydwie publikacje prezentują bardzo znaczące wyniki badań własnych w kontekście uwolnień metali i WWA z oczyszczalni ścieków komunalnych i zakładów przemysłowych, które powiązano z poziomami i ładunkami tych substancji w wodach Pilicy, do której trafiają oczyszczone ścieki. Bardzo ważnym elementem jest pogłębiona dyskusja uzyskanych wyników bazująca na analizie różnic pomiędzy poszczególnymi źródłami punktowymi w aspekcie ich wielkości i obszarów działań. Tę część rozprawy doktorskiej uważam za najbardziej znaczącą i nowatorską biorąc również pod uwagę powiązanie tych danych z innym licznymi parametrami charakteryzującymi środowisko wodne, do którego uwalniane są substancje niebezpieczne. Uzyskane wyniki mogą być podstawą jednoznacznych rekomendacji dotyczących konieczności rozszerzenia zakresu oczyszczania odprowadzanych do wód powierzchniowych ścieków. To zostało również zaproponowane w publikacjach i jest kolejnym potwierdzeniem kompleksowości przedstawionych badań (od informacji o środowisku po propozycję rozwiązań).

Moje zastrzeżenia budzi przyjęcie dwóch wariantów przeliczenia stężeń do obliczeń statystycznych. Przyjmowanie wartości „0” jest w mojej ocenie nieprawidłowe. Żadna metoda analityczna nie pozwala na stwierdzenie braku obecności określonej substancji. Granicą jej aplikacyjności jest granica oznaczalności. Dlatego powszechnym jest zastosowanie wariantu połowy wartości LOQ, co zostało wskazane również w Dyrektywie 2000/60/EC i co jest powszechnie stosowaną metodyką wyliczania stężeń wykorzystywanych również do ocen stanu środowiska (np. przez HELCOM). Uwzględniając cele środowiskowe przyjęcie połowy LOQ wydaje się być bardziej uzasadnione ze względu na tzw. „*precautionary approach*”. Określenie zastosowania dwóch wariantów jako nowatorskie podejścia nie wydaje mi się do końca uzasadnione, natomiast przedstawione wyniki uważam za bardzo wartościowe w kontekście przetestowania wpływu tych dwóch wariantów na końcowy wynik obliczeń, czemu poświęcona została również wnikliwa dyskusja.

Przedstawione powyżej uwagi nie wpływają na wartość naukową i aplikacyjną uzyskanych wyników, a mogą być jedynie podstawą do dalszej weryfikacji i pogłębienia analiz w zakresie prezentowanej tematyki. Uważam, że najważniejszymi osiągnięciami rozprawy doktorskiej jest to, że:

- ✓ zgodnie z wymaganiami prezentuje zagadnienie badawcze w sposób całościowy. W sposób kompleksowy odnosi się do zagadnienia zanieczyszczenia ekosystemów wodnych substancjami niebezpiecznymi, ksenobiotykami i metalami ciężkimi. Opisuje zagadnienie zaczynając od szczegółowej analizy źródeł i transportu wodami rzecznyymi, jako zjawiska kluczowego w aspekcie ładunków wnoszonych do obszarów morskich. Odnosi się również do zjawisk i procesów zachodzących w obszarach wodnych mających wpływ na kształtowanie poziomów substancji niebezpiecznych i ostatecznie rekomenduje rozwiązania mające na celu ograniczenie zanieczyszczeń ekosystemów wodnych.
- ✓ dotyczy ogromnego problemu zanieczyszczenia wód substancjami niebezpiecznymi, co jest szczególnie istotne biorąc pod uwagę nowo pojawiające się związki i zanieczyszczenia mogące

stanowiąc nowe wyzwania. Uzyskane wyniki mogą mieć zastosowanie poprzez wykorzystanie analogii.

- ✓ odnosi się do konieczności uwzględnienia badań efektów biologicznych szkodliwego oddziaływania substancji niebezpiecznych jako kluczowych dla oceny skali problemu.
- ✓ bazuje na bardzo dużej liczbie danych, co w sposób znaczący wpływa na wiarygodność uzyskanych wyników
- ✓ prezentuje zanieczyszczenie polskich rzek metali ciężkimi w aspekcie rozkładu stężeń i ładunków wzdłuż dwóch największych rzek Polski o kluczowym znaczeniu dla kształtowania poziomu zanieczyszczeń wód Bałtyku w powiązaniu z analizą innych parametrów fizykochemicznych i substancji.
- ✓ rozprawa odnosi się do aspektów prawodawstwa, które jak się okazało jest kluczowe dla wdrażania właściwego monitoringu, badań i ocen stanu, jak również odpowiednich działań mających na celu redukcję zanieczyszczeń w celu przywrócenia lub utrzymania dobrego stanu środowiska

Za najbardziej znaczące i najbardziej interesujące z punktu widzenia naukowego i aplikacyjnego uznaję wyniki badań własnych zaprezentowane w publikacjach 5 i 6. Zarówno zakres badań i ich kompleksowość w kontekście obszaru badań (oczyszczalnie ścieków komunalnych, zakłady przemysłowe powiązane z jakością wód rzecznych), liczby badanych parametrów, zarówno tych podstawowych jak metale ciężkie i WWA, jak i pomocniczych (umożliwiających poszukiwanie korelacji), szeroka dyskusja uzyskanych wyników oraz propozycja rozwiązań sprawiają że prace wnoszą ogromny wkład naukowy w poszerzenie wiedzy na temat źródeł i dystrybucji substancji zanieczyszczających w wodach rzecznych, czego potwierdzeniem jest również opublikowanie ich w bardzo dobrych czasopismach o zasięgu międzynarodowym.

---

### *Wniosek końcowy*

---

Recenzowana rozprawa doktorska zatytułowana „*Analiza udziału polskich rzek w zasilaniu Morza Bałtyckiego ksenobiotykami oraz metalami ciężkimi*” autorstwa mgr Dominiki Matuszewskiej prezentuje istotne z punktu widzenia naukowego i aplikacyjnego wyniki i na tej podstawie stwierdzam, że przedłożona praca spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z zapisami art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2024 r. poz. 1571 ze zm.). Na tej podstawie wnioskuję o dopuszczenie mgr Dominiki Matuszewskiej do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

W odniesieniu do Uchwały nr 1/O/2025 Komisji Uniwersytetu Łódzkiego do spraw stopni naukowych w dyscyplinie nauki biologiczne podjętej w dniu 12 marca 2025 roku uważam, że przedłożona mi do recenzji praca doktorska posiada szczególne walory poznawcze i aplikacyjne. Całościowo rozwiązuje problem badawczy poprzez kompleksowe opisanie problematyki zanieczyszczenia ekosystemów wodnych wybranymi substancjami niebezpiecznymi poprzez analizę ich źródeł, transportu i przemian, powiązań z innymi parametrami charakteryzującymi środowisko wodne, ich potencjalnego szkodliwego oddziaływania na organizmy wodne, kończąc

na ich doływie do obszarów morskich. Istotnym uzupełnieniem mającym charakter aplikacyjny jest wskazanie metod remediacji mających na celu zmniejszenie ich poziomów w środowisku wodnym. Ogromnym walorem pracy jest to, że bazuje na olbrzymiej liczbie danych zarówno literaturowych, monitoringowych i własnych. Zdecydowaną wartością pracy jest spójność tematyczna publikacji składających się na rozprawę doktorską wynikająca z kompleksowego i wzajemnie komplementarnego potraktowania tematu. 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.

Biorąc powyższe pod uwagę zwracam się z wnioskiem o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

Tamara Zalewska