

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr Moniki Doroty Zabłockiej
„Zmienność chromoforowych związków organicznych rozpuszczonych w wodach Bałtyku badana metodami spektroskopii fluorescencyjnej”

Recenzowana rozprawa wykonana została w Zakładzie Fizyki Morza Instytutu Oceanologii PAN w Sopotcie, pod kierunkiem dr hab. Piotra Kowalczuka, prof. nadzw. IO PAN. Przedmiotem badań podjętych przez Autorkę była rozpuszczona materia organiczna (DOM), w szczególności frakcja zdolna do emisji promieniowania na drodze fluorescencji (FDOM), po uprzednim akcie zaabsorbowania promieniowania elektromagnetycznego z zakresu UV-Vis, występująca w wybranych rejonach Morza Bałtyckiego. Frakcja rozpuszczona stanowi ok. 80% zasobów materii organicznej wód morskich, przy czym jej skład ilościowy i jakościowy w toni wodnej ulega zmianom w ciągu roku pod wpływem wielu czynników (warunków hydrodynamicznych, klimatycznych).

Wybór Morza Bałtyckiego jako obszaru badań jest w pełni uzasadniony m.in. ze względu na jego specyfikę, a także z uwagi na fakt, iż wykonane przez Autorkę badania, nie były do tej pory prowadzone w tak szerokim ujęciu przestrzennym.

Metody badawcze zastosowane przez Autorkę należą do metod spektroskopowych: analiza widm absorpcji i fluorescencji. Popularność stosowania tych metod wynika z faktu, iż są to metody niedestrukcyjne, szybkie i proste w wykonaniu (niestety nie koniecznie proste w obróbce danych i analizie wyników). Ponadto spektroskopia fluorescencyjna jest metodą niezwykle czułą (pozwala analizować substancje o niskich stężeniach), stanowi więc ważne narzędzie do badań materii organicznej. Zastosowana przez Autorkę spektroskopia fluorescencji EEM polegająca na rejestracji macierzowych widm wzbudzenia i emisji jest popularną techniką do charakteryzowania materiałów organicznych z różnych środowisk. Technika ta zapewnia całościowy i kompletny wgląd we wszystkie cechy występujące w wybranym zakresie widma.

W oparciu o zarejestrowane trójwymiarowe widma fluorescencji Autorka opracowała model rozkładu głównych składowych/składników FDOM występującej w Bałtyku Właściwym. Zaproponowany w 2003 roku przez Stedmona i współautorów model wieloczynnikowej analizy PARAFAC (*PARAllel FACtor analysis*) stanowi zobiektywizowaną metodę rozkładu trójwymiarowych widm fluorescencji (EEM) na komponenty odpowiadające głównym grupom składników organicznych reprezentujących FDOM. Stosowana w pracy analiza modelowania PARAFAC jest narzędziem pozwalającym na znacznie szybszą i dokładniejszą analizę danych, szczególnie w przypadku bardzo dużej liczby próbek.

Informacje ogólne

Przedłożona do recenzji rozprawa liczy 224 strony, zawiera 32 tabele, 79 rysunków. Podzielona jest na 6 rozdziałów. Rozmieszczenie wielu zagadnień nie zawsze jest konsekwentne do przyjętego układu pracy. Na przykład rozdziały 3.2 i 3.4 (przedstawiające informacje nt. optycznych właściwości wód południowego Bałtyku oraz fluorescencyjnych metod pomiarowych) zamieszczone w rozdziale Materiał, metody i technika prowadzonych badań, powinny raczej znaleźć się w rozdziale 2 dotyczącym absorpcji i fluorescencji organicznych związków rozpuszczonych w morzach i oceanach.

Omówienie poszczególnych części pracy

Tytuł rozprawy – moim zdaniem jest nieprecyzyjnie sformułowany. Po pierwsze nie każde ugrupowanie chromoforowe wykazuje zdolność do fluorescencji, czyli jest fluoroforem. Po drugie zmienność chromoforowych związków organicznych bada się metodami spektroskopii absorpcyjnej, natomiast metodami spektroskopii fluorescencyjnej bada się zmienność związków fluoroforowych.

W **Rozdziale 1** Autorka przedstawia krótki wstęp stanowiący wprowadzenie w problematykę realizowanych badań oraz wskazuje na celowość i zasadność ich podjęcia. Na wstępie podrozdziału 1.1 wyjaśnia, w mojej opinii, nie do końca jasno, „pojęcia” rozpuszczonej,

chromoforowej i fluoroforowej materii organicznej (odpowiednio: DOM, CDOM, FDOM). Być może dla Autorki są one oczywiste, jednak czytelnik nie znający zagadnienia może się dość szybko pogubić w stosowanych w dalszej części pracy, czasami naprzemiennie, określeniach.

Główny cel pracy ma charakter poznawczy i stanowi „uzupełnienie i rozszerzenie stanu wiedzy o spektralnych właściwościach rozpuszczonej materii organicznej w skali regionalnej Morza Bałtyckiego w oparciu o wieloletni, szeroko zakrojony program prac terenowych...”. Jego osiągnięcie wymagało realizacji celów cząstkowych. W mojej opinii dwa pierwsze, sformułowane są nie precyzyjnie:

cel 1 - „opracowanie wiarygodnego i statystycznie znaczącego modelu składu jakościowego fluoryzującej frakcji materii organicznej ... oraz obliczenie indeksów spektralnych charakteryzujących macierze EEM” – czy obliczone indeksy spektralne (lepiej byłoby pojęcie – parametry) mają charakteryzować macierzowe widmo/a fluorescencji, czy raczej parametry obliczone na podstawie macierzowych widm fluorescencji, posłużą do scharakteryzowania pod względem jakościowym i ilościowym materii organicznej?

cel 2 - „wyznaczenie statystycznych charakterystyk zidentyfikowanych głównych komponentów ... i wykazanie makroskalowego zróżnicowania ...” – może lepiej byłoby odwrócić zdanie – „wykazanie makroskalowego zróżnicowania ... na podstawie wyznaczonych charakterystyk”.

W rozdziale tym znajduje się kilka drobnych uchybień:

- na str.3, w 1 zdaniu Autorka stosuje termin „dwutlenku węgla” – zgodnie z nomenklaturą IUPAC poprawna nazwa to ditlenek węgla;
- str.8, 2 akapit - „część energii promienistej absorbowanej przez CDOM jest ponownie wyświetlana w procesie fluorescencji” – a kiedy pierwszy raz? I dalej „Rozpuszczona materia organiczna posiadająca zdolność do absorpcji i re-emisji energii promienistej w postaci fluorescencji określana jest w literaturze jako FDOM” – reemisja to przecież powtórna emisja.

Rozdział 2, bardzo obszerny, poświęcony omówieniu właściwości optycznych rozpuszczonych w morzach i oceanach związków organicznych.

W podrozdziale 2.1. Autorka przedstawia ogólną charakterystykę rozpuszczonej materii organicznej, wskazuje na jej rolę/znaczenie oraz źródła i rozmieszczenie w środowisku morskim. Krótko charakteryzuje najważniejsze hipotezy wyjaśniające procesy prowadzące do powstania głównej frakcji CDOM, mianowicie substancji humusowych, jak również zwraca uwagę na procesy w wodach morskich prowadzące do degradacji DOM. Niestety, jak podaje Autorka (str.13, akapit 1, podrozdział 2.1), omówienie tych zagadnień przedstawia przede wszystkim w oparciu o trzy opracowania z lat 1998, 2007 i 2002/2015 (różne wydania ostatniej pracy). W związku z powyższym znaczna część informacji opiera się na literaturze sprzed roku 2000.

Rozdział ten nie jest pozbawiony niewłaściwych sformułowań:

- str.19 - „... wykazali wysoką korelację wartości absorpcji światła przez CDOM ze stężeniem fitoplanktonu” – absorpcja światła to zjawisko/ proces fizyczny, natomiast miarą zdolności absorpcyjnych substancji jest absorbanca;
- str.20 - „Analiza wartości współczynników: $a_{CDOM}(300)$ pochodzących z dwóch sezonów ... wykazała istnienie ... wyraźnego maksimum współczynnika $a_{CDOM}(300)$ usytuowanego w obszarze głębokowodnego maksimum chlorofilu a ...” – prosiłabym o wyjaśnienie, jak należy rozumieć stwierdzenie „pochodzenie i usytuowanie współczynników absorpcji”;
- str.21 - „Bezpośrednia fotodegradacja (z ang. photobleaching) DOM prowadzi...” – proces fotowysbielenia/fotobleknięcia (ang. photobleaching) jest jednym z efektów fotodegradacji (ang. photodegradation) substancji, czyli degradacji w wyniku oddziaływania światła. Czy fotodegradacja zawsze musi prowadzić do fotobleknięcia ?;
- str.23 - „fagoza” – chodziło raczej o fagocytozę - rodzaj endocytozy, spotykany u komórek i organizmów jednokomórkowych.

W podrozdziale 2.2 Autorka przedstawia podstawowe informacje dotyczące absorpcji światła w morzach i oceanach. Charakteryzuje podstawowe grupy optycznie znaczących składników wody morskiej. Docenić należy chęć przybliżenia czytelnikowi podstawowych zagadnień z zakresu absorpcji, jednak jest to typowa wiedza podręcznikowa i w mojej opinii, Autorka zbyt dużo miejsca poświęca tym zagadnieniom. Zresztą, jak podaje Autorka rozprawy, informacje te przedstawia

w oparciu o monografię Woźniaka i Dery z 2007 r. Wystarczyło przedstawić krótkie wprowadzenie, wyjaśniające podstawowe pojęcia i procesy, a zainteresowanych szczegółami odesłać do odpowiedniej literatury, i skupić się przede wszystkim na absorpcji światła przez CDOM. Na samym początku rozdziału (str.23) niefortunnie definiuje pojęcie „absorpcja promieniowania”. Nowa encyklopedia PWN, z której Autorka zaczerpnęła tę definicję, nie jest złym źródłem, jednak dobór definicji i określeń powinien być adekwatny do problemu.

Nie wiadomo, dlaczego na str.31, Autorka używa liczby mnogiej (cyt. „*odsyłamy*”) odsyłając czytelnika do wskazywanej literatury. Jest to niespotykane wskazanie dla czytelników rozpraw doktorskich.

Przytaczając definicję współczynnika fulwizacji (str.44) Autorka pisze, że „*współczynnik fulwizacji określa względny udział obu frakcji CDOM w ich naturalnej mieszaninie*” – chodzi o frakcje huminowe i fulwowe. Jednak z równania 2.11, przedstawionego na tej samej stronie, wynika że stopień fulwizacji określa względny udział frakcji fulwowych w stosunku do sumy frakcji huminowych i fulwowych. Autorka niepoprawnie także zapisuje jednostkę określającą stężenie substancji [$\mu\text{Mol}/\text{dm}^3$] – poprawnie powinno być [$\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$].

W podrozdziale 2.3 Autorka opisuje z kolei zjawisko fluorescencji w morzach i oceanach. Na wstępie przybliży najważniejsze informacje dotyczące zjawiska luminescencji, w szczególności fluorescencji, a następnie, w oparciu o właściwie dobraną literaturę, opisuje fluorescencję wykazywaną przez różne składniki wody morskiej, z naciskiem na fluorescencję przez DOM, która jest obiektem Jej badań.

Na początek chciałam zwrócić uwagę na sformułowanie „*fluorescencja światła*”, którego Autorka używa w całej rozprawie. Fluorescencja to zjawisko emisji światła przez wzbudzony atom lub cząsteczkę. Nie ma więc potrzeby dublowania treści w jednym pojęciu.

Drobne usterki językowe:

- str. 54 - „*singletonowy*” poziom elektronowy – poprawnie jest singletowy;
- str.55 - „*Zjawisko to nazwane zostało regułą Stokes’a*” – niefortunne sformułowanie;
- str.69 - błędne cytowanie – Sensei i in. 1991 nie mogli wypowiadać się na temat parametru HIX, ponieważ parametr ten został wprowadzony dopiero w roku 1999 przez Zsolnay’a. Poza tym poprawne nazwisko głównego autora brzmi Senesi (w wykazie literatury ten błąd został powtórzony).

Kolejny **rozdział (3)** zatytułowany „Materiał, metody i technika prowadzenia badań” otwiera tę część rozprawy, która związana jest z badaniami własnymi Autorki. Podzielony jest na 6 podrozdziałów, z czego wspomniane wyżej dwa (3.2 i 3.4) powinny być zamieszczone w Rozdziale 2.

W podrozdziale 3.1 Autorka przedstawia ogólną charakterystykę całego Morza Bałtyckiego, charakterystykę morfologiczną, klimatologiczną oraz stosunki hydrologiczne.

Następnie w podrozdziale 3.3 Autorka prezentuje metodykę (niestety mało czytelnie) poboru materiału badawczego, przygotowania próbek do analiz, przyrządy i aparaturę stosowaną do mierzenia wybranych parametrów „środowiskowych” (stężenie chlorofilu *a*, zasolenie, temperatura – zabrakło niestety informacji o sposobie oznaczenia rozpuszczonego węgla organicznego (DOC)), oraz rejestracji widm absorpcji i rejestracji widm fluorescencji 3-D. Tutaj dowiadujemy się także jakie parametry wyliczono na podstawie zarejestrowanych widm absorpcji. Niestety Autorka dość zdawkowo przedstawia te informacje. Zabrakło np. wyjaśnienia dla jakiej długości fali był liczony współczynnik absorpcji $a_{\text{CDOM}}(\lambda)$ i dlaczego akurat dla takiej długości fali liczono ten współczynnik. W przypadku dwóch innych współczynników spektralnych (S_R i SUVA) Autorka odsyła do rozdziału 2.2. poświęconego przeglądowi literatury. Nie podaje natomiast jakie parametry będą liczone w oparciu o zarejestrowane macierzowe widma fluorescencji.

Inne wybrane nieścisłości:

- str.72 i dalsze części rozprawy – brak jednostki w jakiej wyrażane jest zasolenie;
- str.89 - „*współczynnik przeliczeniowy zamieniający logarytm dziesiętny na normalny*” – mniemam, że to tylko przejęzyczenie – chodzi przecież o logarytm naturalny;
- str.90 – „*W celu uniknięcia nasycenia sygnału emisji światła fluorescencji stosowano regulacje energii wzbudzającej próbkę poprzez nastawy napięcia elektrycznego na lampie ksenonowej...*”
1° - „*nasycenie sygnału emisji światła fluorescencji*” – błąd logiczno-językowy;

2° - „nastawy napięcia elektrycznego na lampie ksenonowej” - Autorce prawdopodobnie chodzi o regulację napięcia zasilającego fotopowielacz, od którego zależy jego wzmocnienie. W przypadku próbek o zbyt dużym stężeniu, przy zbyt wysokim napięciu zasilającym fotopowielacza, rejestrowany sygnał jest bardzo duży (nie dający się zarejestrować), dlatego obniża się to napięcie w celu uzyskania słabszego sygnału rejestrowanej fluorescencji. Autorka pisze, iż w przypadku właśnie „próbek o wysokim stężeniu DOM napięcie na lampie ksenonowej obniżano z 1000 V do 900 V lub 800 V”. Pytanie czy wykonywano korekcję związaną z rejestracją natężenia fluorescencji przy zmienianym napięciu zasilającym fotopowielacz ?

Jednak największe wątpliwości w podrozdziale 3.3 budzi przedstawienie wybranych do badań rejonów Morza Bałtyckiego, terminów prowadzenia badań oraz głębokości z jakich pobierano próbki wody.

Materiał empiryczny pobrany został w czasie rejsów badawczych organizowanych w ramach trzech zadań statutowych IO PAN w Sopocie, realizujących różne cele. Jeśli zrealizowana przez Autorkę praca była finansowana z tych projektów, należałoby wspomnieć o tym fakcie. Nie wiadomo też, jaka część prac terenowych stanowi samodzielny wkład Autorki w realizację zaplanowanych przez Nią badań ?

Nie jest jasny związek tematu rozprawy z, identycznym co do brzmienia, tematem trzeciego zadania statutowego realizowanego przez IO PAN.

Wracając do poboru próbek wody. Na str.84, 85 (+dołączona mapka) i w zawartej na str.86 tabeli 3.1 Autorka podaje rejon, z których były pobierane próbki wody, głębokości w profilu oraz terminy rejsów. Występuje jednak niezgodność zamieszczonych w tekście informacji (zarówno na str.84, jak na str.86) z podanymi w tabeli 3.1. Ponadto nie jest jasne w jakich latach i miesiącach oraz z jakich głębokości w profilu pobierano próbki w wyznaczonych rejonach Bałtyku.

Podane są terminy poboru próbek wody w przypadku Zatoki Gdańskiej, Pomorskiej, Fińskiej i przybrzeżnych wód szwedzkich, nie wiadomo jednak ile pobrano próbek (z danego obszaru) i z jakich głębokości. Chociaż w tabeli 3.1 podane są terminy poboru próbek wody dla „Bałtyku Południowego” to nie wynika z niej kiedy pobierano próbki wody z obszarów wybrzeża środkowego, głębi Bornholmskiej, czy Gotlandzkiej.

Na str.84 Autorka pisze że „Obszar badań obejmował niemal wszystkie rodzaje akwenów różnych pod względem hydrograficznych i biogeochemicznych właściwości wody...” Z tym się zgodzę, ale dlaczego w takim razie, przy omawianiu wyników, Autorka traktuje szwedzkie wody przybrzeżne, wody przybrzeżne środkowego wybrzeża oraz wody Zatok: Pomorskiej, Gdańskiej i Fińskiej jako jedną grupę identyczną pod względem ww. właściwości. Przecież w wodach szwedzkich i Zatoce Fińskiej panują zupełnie inne warunki niż w wodach Bałtyku Południowego. Podobnie warunki do tworzenia się materii organicznej są również inne w wodach Zatoki Gdańskiej i wodach wybrzeża środkowego, czy Zatoki Pomorskiej. Czy takie przybliżenie nie wynika z nieporównywalnej liczby próbek dla danych rejonów morza ?

Przesadnym wydaje się też stwierdzenie: „*Można więc uznać, że pod względem jakościowym zebrany materiał jest reprezentatywny dla całego obszaru Morza Bałtyckiego*”. Według mnie zebrany materiał nie jest reprezentatywny dla Bałtyku Właściwego, a co dopiero dla całego Morza Bałtyckiego.

Zdaję sobie sprawę, że w przypadku badań środowiskowych, ze względów techniczno-organizacyjnych nie zawsze można zrealizować zaplanowane terminy, jednak wydaje mi się, że z całego udostępnionego Autorce zbioru danych, zebranego przez okres 6 lat, można było utworzyć bardziej reprezentatywne zbiory/obszary do porównań.

W podrozdziale 3.2 i 3.4 Autorka zamieszcza informacje dotyczące zmienności optycznych właściwości wód morskich w Bałtyku Południowym oraz przegląd technik pomiarowych fluorescencji DOM w morzach i oceanach. Ten fragment rozprawy przygotowany jest dość starannie, jednak nie pozbawiony błędów językowych.

Kolejne podrozdziały (3.5 i 3.6) stanowią bardzo obszerny, opis procedur związanych z rejestracją macierzowych widm fluorescencji (EEM) oraz ich kalibracją i skalowaniem, jak również sposób przeprowadzenia modelowania uzyskanych widm EEM przy zastosowaniu wielokierunkowej metody statystycznej – równoległej analizy czynnikowej PARAFAC.

Wątpliwości budzi opisywany przez Autorkę na str.99 efekt „samozacieniania się (pleonazm) fluoroforów” (z ang. *inner filter effect*). Według Autorki „*Polega on na ponownej absorpcji części światła wyemitowanego przez fluorofor w procesie fluorescencji. Dochodzi do niej gdy molekula lub jej część absorbuje światło o długości fali jaką wyemitował fluorofor. Do wystąpienia efektu samozacieniania dochodzi najczęściej w przypadku wysokiego stężenia absorbujących molekul (fluoroforów) w próbce.*” - poproszę o skomentowanie, podczas obrony rozprawy, opisanego w tym akapicie efektu oraz o komentarz do rys. 3.11 (str.100) obrazującego wpływ efektu samozacieniania na pomiary fluorescencji.

W rozdziale Autorka zastosowała kilka niezrozumiałych sformułowań:

- str.101 – „*natężenie widma rozpraszania Ramana czystej wody zmierzonej przez ten sam aparat analityczny*” - ?;
- str.103 – „*...wartości natężeń...zostały skalibrowane względem wartości całki widma emisji rozpraszania wody Ramana*” - ?

Najbardziej interesującą częścią rozprawy doktorskiej Pani M.D. Zabłockiej są **rozdziały 4 i 5**, w których zamieszczono wyniki modelowania i przeprowadzonych analiz.

Rozdział 4 Autorka podzieliła dość niefortunnie na jeden podrozdział i trzy podrozdziały drugiego rzędu.

W podrozdziale 4.1 prezentuje wyniki modelowania PARAFAC. W wyniku zastosowanego modelowania wyodrębniono 6 głównych komponentów charakterystycznych dla FDOM wybranych rejonów Morza Bałtyckiego - 4 frakcje charakterystyczne dla struktur humuso-podobnych i 2 frakcje charakterystyczne dla struktur białko-podobnych. Autorka charakteryzuje wyodrębnione grupy fluoroforów, jednocześnie przytaczając wyniki prac innych autorów.

W podrozdziale 4.1.1 Autorka dzieli zbiór danych na 4 różne obszary, dla których porównuje zróżnicowanie przestrzenne wyodrębnionych komponentów FDOM Zatoka Gdańska, Zatoka Pomorska+Zalew Szczeciński, wody przybrzeżne i wody otwarte). Dlaczego wody Zatoki Fińskiej zaliczono do obszaru wód przybrzeżnych środkowego wybrzeża południowego Bałtyku (rys.4.1) ? Przecież w obszarach tych panują odmienne warunki kształtujące/wpływające na właściwości optyczne wód. Ponadto próbki wody z Zatoki Fińskiej pobierano tylko raz w całym 6-letnim cyklu badań (i tylko 10 próbek). Autorka nic nie wspomina o szwedzkich wodach przybrzeżnych (z których próbki wody pobierano też tylko raz). Czy uwzględnia je w zbiorze rejonu wód przybrzeżnych? A jeśli tak, to czy tworząca się w szwedzkich wodach przybrzeżnych DOM ma takie same warunki jak w przybrzeżnych wodach naszego wybrzeża? Jaka jest reprezentatywność tak utworzonego zbioru danych?

W wyniku przeprowadzonej analizy danych zaobserwowano różnice w wartościach natężeń fluorescencji poszczególnych komponentów pomiędzy wodami Zatoki Pomorskiej i Zalewu Szczecińskiego (analizowanych łącznie) a wodami pozostałych obszarów. Z tego powodu (jak również z powodu małej liczby próbek wody pobranych z Zalewu Szczecińskiego – 24) Autorka w dalszych analizach nie uwzględnia wód tego obszaru. Ale „odbiegające” pod względem wartości natężenia fluorescencji wody Zatoki Pomorskiej uwzględnia (18 próbek zebranych w okresie 6 lat). Dziwi też fakt (o czym wspomniałam wyżej), że pobierane tylko w jednym roku 6-letniego cyklu badań próbki wody Zatoki Fińskiej mają istotne znaczenie dla dalszych analiz.

Jaka jest wiarygodność analizowanych wyników przy uzyskanych tak dużych wartościach współczynników zmienności?

Nie przekonuje mnie również przyjęty do dalszych analiz podział wód na dwie grupy: wody zatokowe i przybrzeżne oraz wody otwarte.

W podpisach tabel 4.1 i 4.2 zaobserwowano niekonsekwencje. W tabeli 4.1 (str.122-123) Autorka przedstawia komponenty zidentyfikowane dla wód „*południowego Bałtyku*”, natomiast w tabeli 4.2 (str.123) wyniki dla wód „*Morza Bałtyckiego i jego obszarów*”.

W kolejnym podrozdziale (4.1.2) Autorka porównuje zmienność sezonową uzyskanych komponentów FDOM. Dlaczego uwzględniono do porównań dane z lipca (2010) i listopada (2008) (w tych miesiącach pobierano próby tylko raz w ww. latach – nie wiadomo dokładnie z jakich obszarów). Z kolei miesiąc luty nie jest w ogóle wykazany w terminarzu rejsów w tabeli 3.1, z tabeli 4.2 wynika natomiast, że w miesiącu tym pobrano tylko 4 próbki). Jaka zatem jest reprezentatywność wyników dla tych miesięcy w skali 6-letniego cyklu badań ?

Na rysunku 4.8c (str.136) Autorka przedstawia stężenie chlorofilu *a* w różnych miesiącach, uśrednionych dla wszystkich wód zatokowych i przybrzeżnych w ciągu całego 6-letniego okresu prowadzenia badań. Dla wód otwartych brak takich danych. Czy w wodach otwartych nie ma sensu oznaczanie chlorofilu *a* – czy w tych wodach wielkość produkcji pierwotnej jest na stałym poziomie w całym cyklu rocznym ?

W odniesieniu do analiz rocznego cyklu zmienności wartości natężeń fluorescencji całkowitej i poszczególnych komponentów za niepotrzebne uważam szczegółowe omawianie wartości współczynników zmienności oraz wartości maksymalnych i minimalnych w poszczególnych miesiącach dla wszystkich komponentów z osobna, skoro wartości te zamieszczone są w tabelach 4.4, 4.5 i 4.6, a omawianie ich nie wnosi niczego istotnego do analizy uzyskanych wyników.

W celu ustalenia istotności różnic średnich miesięcznych wartości natężenia fluorescencji komponentów FDOM zidentyfikowanych dla wód zatokowych i przybrzeżnych oraz wód otwartych Autorka zastosowała test Gamesa-Howella. Poproszę o objaśnienie jaka jest siła tego testu ? Czy na pewno ocenę istotności różnic prowadzono dla poziomu *cyt. „zaufania”* (?) 0,095 (str.144) ?

Podrozdział ten Autorka kończy prawie 1,5-stronicowym opisem wyników uzyskanych przez Stedmona i Markager (2005a), nie porównując ich z własnymi wynikami.

Kolejny podrozdział (4.1.3) poświęcony jest omówieniu przestrzennych i sezonowych zmian parametrów spektralnych obliczonych w oparciu o zarejestrowane widma absorpcji i fluorescencji. Autorka skupia się przede wszystkim na przedstawieniu zmian wartości średnich/median, współczynników zmienności oraz wartości maksymalnych i minimalnych dla analizowanych obszarów Morza Bałtyckiego w poszczególnych miesiącach i porach roku. Dopiero w dalszej części podrozdziału dyskutuje uzyskane wyniki z wynikami innych autorów.

Na podstawie przeprowadzonej analizy wartości parametru BIX (odzwierciedlającego warunki produktywności biologicznej w wodach) Autorka stwierdza, „*ż index ten nie jest wystarczająco czułym wskaźnikiem..... Wynika to najprawdopodobniej z faktu, iż obszary widm wzbudzenia i emisji fluorescencji DOM wykorzystywane w tym ilorazie...nie obejmują maksimów natężenia fluorescencji komponentów uzyskanych w niniejszej pracy*”. Nie do końca rozumiem o co w tym stwierdzeniu chodzi, dlatego poproszę o komentarz.

„Ciekawym” wnioskiem wysnutym przez Autorkę na str.151 jest, iż „*wynikiem szerokiego zakresu zmienności HIX...jest wysoka wartość odchylenia standardowego oraz wysoka wartość współczynnika zmienności*” – również poproszę o komentarz.

Ponadto z analizy wyników zamieszczonych w tabelach 4.3-4.18 wywnioskowałam, że Autorka stosuje nierówne liczebności danych do opisowej analizy statystycznej. Przecież już na wstępie, tworząc model PARAFAC, Autorka usunęła odbiegające próbki.

Nie znalazłam nigdzie wyników opisowej analizy statystycznej dla współczynnika absorpcji $a_{CDOM}(350)$, który jest przecież istotnym parametrem charakteryzującym optyczne właściwości wód, a w rozdziale 5 dyskutowany przez Autorkę.

Niestety trudno nie wspomnieć, ale na str.150 Autorka popełniła aż 13 błędów literowych !!!

Dyskusję wyników w **rozdziale 5** Autorka prowadzi w oparciu o przeprowadzoną analizę regresji. Celem tej części rozprawy było wykazanie zależności pomiędzy parametrami charakteryzującymi spektralne właściwości DOM i parametrami środowiskowymi (zasolenie, chlorofil *a*, DOC), co pozwoliłoby na wskazanie głównych procesów oraz warunków kształtujących ilościową i jakościową zmienność DOM w omawianych rejonach Bałtyku. W wielu przypadkach odnoszę wrażenie, że Autorka, poprzez dopasowywanie różnych funkcji (od liniowej począwszy, poprzez wykładniczą, potęgową, itp), próbuje „na siłę” udowodnić istnienie tych zależności. W moim odczuciu interpretacja uzyskanych zależności nie jest wyczerpująca. Być może więcej informacji można by było uzyskać, gdyby przedstawić uzyskane rezultaty w innej formie.

Ostatni **rozdział** rozprawy (6) to Podsumowanie i wnioski. W rozdziale tym Autorka w sposób skondensowany omawia uzyskane rezultaty swoich badań, co stanowi kontynuację poprzednich rozdziałów. Rozważa ewentualne mechanizmy odpowiedzialne za obserwowane efekty. Na tej podstawie Autorka formułuje bardzo rozbudowane **wnioski**, które po raz kolejny podsumowują uzyskane rezultaty badań. Niestety nie mogę zgodzić się ze stwierdzeniem, że „*dzięki zastosowaniu metod statystycznej analizy wieloczynnikowej został opracowany wiarygodny model głównych komponentów składowych zmierzonych macierzy wzbudzenia i emisji fluorescencji*”. Autorka

stwierdza też, że „zaprezentowane dane z tylko jednego rejsu (lipiec 2010), który odbywał się w czasie zakwitnięcia sinic sugerują, że cyjanobakterie mogą być znaczącym źródłem FDOM...”. Mogą, ale Autorka nie ma przecież porównania z innymi latami badań w tym miesiącu. W pełni zgadzam się z wnioskiem, że konieczne jest kontynuowanie prowadzonych badań.

Obowiązkiem recenzenta jest także ocena formy rozprawy. Rozprawa została napisana nie zawsze jasnym i komunikatywnym językiem. Autorka często używa sformułowań potocznych, wręcz żargonowych, skrótów myślowych. Szczególna uwaga powinna być skierowana na poprawność stosowania sformułowań i pojęć fizycznych, hydrologicznych, czy biologicznych. W wielu miejscach tekst jest zbyt rozwlekły, co sprawia, że pracę czyta się nie łatwo. Jest to zapewne związane z różnorodnością tematyki i bogactwem wątków, którymi zajmowała się Autorka. Rozprawa jest bogato zilustrowana rysunkami i tabelami, jednak ich rozmieszczenie w tekście bywa kłopotliwie dla czytelnika, tym bardziej, że Autorka nie ponumerowała wszystkich stron. Ważniejsze błędy językowe wymieniałam podczas omawiania poszczególnych rozdziałów. Pozostałe uchybienia sądzę, że Autorka wychwyciła czytając swoją pracę na spokojnie, po jej zredagowaniu. Należy podkreślić ogromny wkład pracy Autorki przy opracowywaniu uzyskanych wyników. Rozwiązane przez nią problemy należą do trudnych i złożonych, a w przypadku badań środowiskowych szczególnie łatwo o błędy, które mogą znacząco wpłynąć na uzyskane wyniki.

Praca zawiera także wykaz cytowanej w tekście literatury. Obejmuje ona 350 pozycji naukowych właściwie dobranych pod względem tematycznym, do omawianych zagadnień. Niestety 101 pozycji stanowi literatura z okresu 1910-1989 łącznie i 88 pozycji z lat 1990-1999, co nie zawsze pozwala na wykazanie ewidentnych braków w literaturze na obecnym poziomie wiedzy w realizowanej dziedzinie. Piśmiennictwo w tekście na ogół cytowane jest poprawnie, chociaż zdarzają się potknięcia. Na przykład liczba pozycji w wykazie literatury nie jest zgodna z przytaczaną w treści poszczególnych rozdziałów.

Wymienione wyżej uwagi krytyczne wpływają niestety na obniżenie oceny recenzowanej pracy, jednak nie dyskwalifikują jej jako rozprawy doktorskiej. Przedstawione w recenzji uwagi krytyczne mają na celu przede wszystkim zwrócić uwagę Autorki na staranniejsze przemyślenia, podczas przygotowywania zebranego materiału do publikacji. Baczniejszą uwagę należy zwrócić na opracowanie, dyskusję i formułowanie wniosków.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Moniki Doroty Zabłockiej wnosi istotny wkład w poznanie zmienności właściwości optycznych rozpuszczonej materii organicznej obecnej w wybranych rejonach Bałtyku Właściwego. Wobec tego stwierdzam, że rozprawa ta spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Oceanologii PAN w Sopotie o dopuszczenie Pani mgr Moniki D. Zabłockiej do dalszych czynności związanych z przewodem doktorskim.

Szczecin, 11.01.2017

dr hab. Lilla Mielnik

Katedra Fizyki i Agrofizyki, ZUT w Szczecinie