



GDZAŃSKI UNIWERSYTET MEDYCZYNY
WYDZIAŁ FARMACEUTYCZNY
Z ODDZIAŁEM MEDYCZYNY LABORATORYJNEJ



Krajowy Naukowy
Ośrodek Wiodący

KATEDRA I ZAKŁAD BROMATOLOGII

BIURO DZIEKANA
WYDZIAŁU OCEANOLOGII I GEOGRAFII
Wpłynęło dnia 21.09.2021
Zarejestrowano pod numerem
2702 podpis/

Prof. dr hab. Piotr Szefer

80-416 Gdańsk, al. Gen. J. Hallera 107

tel./ fax. 058 349-10-89

e-mail: pszef@gumed.edu.pl; strona internetowa: <http://szefer.gumed.edu.pl/>

Gdańsk, 14.09.2021 r.

RECENZJA

**pracy doktorskiej autorstwa mgr Joanny Kielczewskiej pt. „Wpływ warunków tlenowych na formy siarki w osadach Zatoki Gdańskiej”
wykonanej w Zakładzie Chemii Morza i Ochrony Środowiska Morskiego
Instytutu Oceanografii Uniwersytetu Gdańskiego
pod kierunkiem**

Prof. dr hab. Jerzego Bolańka oraz promotora pomocniczego Dr hab. Doroty Burskiej, prof. UG

Wprowadzenie

Eutrofizacja Morza Bałtyckiego wiąże się z napływem do wód znaczących ilości azotu i fosforu, co implikuje zwiększonym wzrostem glonów i roślin wyższych. Ponieważ Bałtyk podlega silnym wpływom antropopresji następuje w nim zaburzona równowaga ekologiczna stwarzając tym samym jeden z najistotniejszych problemów środowiskowych. W wyniku dopływu substancji biogenicznych do tego akwenu obserwuje się m.in. proces zwiększenia biomasy niepożądanych gatunków makroglonów, głównie wzdłuż wybrzeży Bałtyku Południowego. Co więcej, tzw. 'przeżyźnienie' jego wód wiąże się z zaburzeniami funkcjonowania całego ekosystemu, obejmującego swoim zasięgiem m.in. populacje ryb, czy też z pojawianiem się masowych zakwitów sinicowych w środku sezonu turystycznego. Pojawia się również deficyt tlenowy w wodach przybrzeżnych, co prowadzi do powstawania niedoborów tlenowych na obszarze wód przydennych. W takich warunkach ułatwiona jest beztlenowa degradacja materii organicznej z nasileniem bakteryjnej redukcji jonów SO_4^{2-} . W konsekwencji wzrasta zawartość jonów NH_4^+ , PO_4^{3-} , S^{2-} oraz HCO_3^- w wodach porowych. Ponadto, sektor rolniczy z racji stosowanych nawozów, spływających wraz z wodami deszczowymi i rzekami do

morza jest poważnym źródłem nadmiernej podaży związków azotu i fosforu do wód Morza Bałtyckiego.

Wszystkie te szkodliwe czynniki stanowią poważne zagrożenie w prawidłowym funkcjonowaniu człowieka w aspekcie zarówno ekonomicznym jak i społecznym, a więc w szerszym rozumieniu dobrostanu społeczeństwa.

Z powyższych względów, rozpoznanie tak żywej, i zarazem złożonej problematyki badawczej było poważnym wyzwaniem stojącym przed Doktorantą, a jej dysertacja ściśle wpisuje się w interesujący oraz oryginalny nurt badawczy.

Najogólniej rzecz ujmując podstawowym celem pracy była optymalizacja i walidacja metody oznaczania form siarki łącznie z określeniem ich zawartości w osadach dennych Zatoki Gdańskiej w odniesieniu do zróżnicowanych warunków hydrodynamicznych oraz tlenowych zachodzących w wodach naddennych. Mgr Joanna Kiełczewska zdołała wdrożyć te metody w celu oszacowania wpływu warunków tlenowych w wodzie oraz właściwości fizycznych i chemicznych materiału osadowego w odniesieniu do specjatyw siarki. Możliwa była również ocena dotycząca wpływu czynników przestrzennych i sezonowych na zmienność występowania form siarki, węgla oraz azotu w osadach dennych z możliwością wytypowania regionów wyróżniających się wzmożoną akumulacją siarki. Ponadto, została porównana liczebność populacji bakterii wykazujących zdolności redukujące w stosunku do jonów siarczanowych wobec zarówno zmiennych warunków tlenowych jak i różnej dostępności materii organicznej. Zdołano zidentyfikować takie regiony, w których dzięki dominującej redukcji jonów siarczanowych mogły zachodzić procesy mineralizacji materii organicznej.

Odnosnie struktury pracy, obszerny, bo liczący 233 strony wydruk komputerowy składa się z następujących głównych jego części takich jak: wstęp, część teoretyczna, charakterystyka rejonu badań, materiały i metody, wyniki, dyskusja, wnioski, spis tabel i rysunków (również w wersji anglojęzycznej), spis literatury oraz streszczenie polsko- i anglojęzyczne.

Na ogół każdy z rozdziałów składa się z licznych podrozdziałów, co w znaczącym stopniu ułatwia studiowanie przez czytelnika zaprezentowanego przez Autorkę skądinąd wysoce interesującego opracowania.

Po zapoznaniu się z częścią teoretyczną pracy można uznać, że mgr Joanna Kiełczewska w sposób wnikliwy prezentuje czytelnikowi arkana aktualnego stanu wiedzy dotyczącego tematyki i problematyki badawczej zaprezentowanej w dysertacji. Świadczy to o gruntownie przyswojonych przez Doktorantkę współczesnych zagadnień oceanograficznych. W tej wprowadzającej części pracy, zostały omówione kwestie nawiązujące do właściwości siarki i jej specjacji chemicznej z uwzględnieniem charakterystyki składu zawiesiny organicznej. Ten rozdział kończy syntetyczne omówienie metod oznaczania SO_4^{2-} z uwzględnieniem różnych grup bakterii redukujących specjaty siarki. Po przybliżeniu czytelnikowi opisu regionu objętego badaniami, Autorka przechodzi do omówienia kolejnego rozdziału

poświęconemu części metodycznej pracy. Można tutaj zapoznać się ze sposobami pobierania i przygotowywania do analizy próbek wód naddennych, osadów dennych oraz wód porowych z piętnastu stacji badawczych. Szczegółowo zostały opisane również analizy materiału badawczego pod kątem różnych parametrów środowiskowych, tj. fizyczno-chemicznych, biogeochemicznych, czy chemicznych odpowiednio wód naddennych, osadów dennych, a także wód naddennych i porowych z uwzględnieniem poszczególnych form siarki oraz jej rozpuszczonych specjałów, występujących w ww. składowych środowiskowych.

W końcowej części pracy Autorka wyciąga wnioski w sposób właściwy, z dużą dozą ostrożności i samokrytycyzmu naukowego, co świadczy o Jej dojrzałości naukowej.

Wartym odnotowania jest zamieszczenie bardzo bogatego zestawienia liczącego aż 563 pozycji piśmiennictwa specjalistycznego.

Odnosząc się do części teoretycznej rozprawy można zauważyć, że została poprawnie zredagowana i umiejętnie wprowadza czytelnika w całokształt zagadnień rozważanych w dalszej części pracy, tj. w części metodycznej.

Otóż, w części eksperymentalnej pracy mgr Joanna Kiełczewska w pełni dokumentuje poprawność przeprowadzonych przez nią badań, charakteryzujących się wysokim poziomem merytorycznym, zarówno w aspekcie metodyczno-analitycznym jak i interpretacyjnym. Autorka pomimo, jak zastrzega, braku dostępnych wzorców i certyfikowanych materiałów odniesienia dla zdecydowanej większości form siarki dokonała jednak sprawdzenia wiarygodności przeprowadzonych pomiarów analitycznych z wykorzystaniem wzorca węgla w odniesieniu do siarki (CRM, Elemental Microanalysis) uzyskując błąd analizy na poziomie 4,4%. Ponadto, przeprowadziła analizy kontrolne przy użyciu siarki sublimowanej, jako wzorca wewnętrznego. Oszacowane w tym przypadku odzyski odpowiednio wynosiły 95,6% i 91,6% dla osadów mulistych oraz piaszczystych. Doktorantka w sposób zasadny wykazała, że dla tego typu analiz jest bardzo trudno, a nawet jest to wręcz niemożliwe wyznaczenie takich parametrów walidacyjnych jak LOD oraz LOQ, co zresztą przekonująco wykazała, cytując szereg pozycji literaturowych nawiązujących do artykułów opublikowanych w renomowanych czasopismach jak np. *Marine Chemistry*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *Limnology and Oceanography*, *Talanta*, *Deep Sea Research*, czy *Biogeochemistry*. Autorka porównuje powtarzalność danych pomiarowych między TS a TRS, czy ES a AVS w próbkach osadów dennych komentując w sposób przekonujący zaobserwowane w ich przypadku różnicowanie. Szkoda, że nie przytoczyła przynajmniej uśrednionych danych liczbowych, co umożliwiłoby czytelnikowi bezpośrednio skonfrontowanie podanych wartości z wnioskowaniem Doktorantki.

Autorka w sposób obszerny, a zarazem wnikliwy przybliży czytelnikowi na nieomal 100 stronach wyniki swoich badań rzetelnie udokumentowanych w formie tabelarycznej oraz graficznej, a co jest szczególnie istotne zamieszcza interesujące wyniki analizy chemometrycznej. Praca jest zwieńczona podsumowaniem łącznie z

końcowymi wnioskami oraz spisem szczególnie bogatego piśmiennictwa światowego.

Podsumowując część eksperymentalną należy zaznaczyć, że badania zostały od strony analitycznej właściwie zaplanowane, dane pomiarowe należycie zwalidowane, a założone cele konsekwentnie zrealizowane. Zatem warsztat analityczny nie budzi żadnych zastrzeżeń.

Recenzja nie byłaby pełna, gdyby nie zawierała uwag krytycznych, chociaż większość z nich ma charakter polemiczny. Otóż, one:

- Zadania badawcze wyszczególnione na str. 9 rozprawy mogłyby być przemianowane na cele pracy, które przecież stanowią integralną składową każdej dysertacji.

- Brak jest również wyodrębnionej części pt. „Analiza statystyczna wyników”, przecież tak istotnego elementu pracy.

- Odnośnie nomenklatury analitycznej błędnie używane jest określenie „materiałami referencyjnymi” (str. 39, w. 9 od góry, str. 161, w. 2 od dołu), czy „limit detekcji” (str. 60, w. 14 od góry) zamiast odpowiednio „certyfikowanymi materiałami odniesienia”, czy „granicę wykrywalności”.

- W odniesieniu do informacji nt. CRM (brakuje danych dotyczących nazwy oraz kraju pochodzenia producenta), np. EMA, czy NCS, etc.

- Występuje wielokrotnie powtarzający się niezbyt poprawny zapis jednostek objętości „ml” i „dm³” czy stężenia „cm³ dm⁻³” i „μmol dm⁻³” zamiast odpowiednio „mL” i „L” czy „mL L⁻¹” i „μmol L⁻¹”.

- W niektórych fragmentach pracy podane są wartości liczbowe ze zbyt dużą dokładnością, np. „76575,5” (str. 83, w. 8 od góry, Tab. 5.7) zamiast „76576”.

- Należałoby unikać zapisu „azotynów” (np. str. 109, w. 5 i w. 3 od dołu, Rys. 5.49) czy „azotanów” (np. str. 112, w. 2 od góry, Rys. 5.49) zamiast odpowiednio „azotanów(III)” i „azotanów(V)”.

- Występuje brak spacji w niektórych przypadkach, np. zamiast „10H₂O” (str. 11, w. 10 od góry), czy „880nm” (str. 54, w. 2 od góry) powinno być odpowiednio: „10 H₂O”, czy „880 nm”.

- w jedynie dwóch przypadkach występują niewłaściwie dobrane współczynniki reakcji chemicznych, tj. zamiast „CH₄ + H₂O...” (str. 32, w. 1 od dołu) powinno być: „CH₄ + 2 H₂O...” oraz zamiast „FeS + ES...” (str. 124, w. 10 od dołu) powinno być „2 FeS + ES...”.

- Odnośnie PCA brakuje tzw. wartości własnych, tj. w wersji anglojęzycznej „Eigenvalues (Ev)” przypisanych do PC1 oraz PC2, które powinny być większe, a co najmniej równe jedności. Wygląda na to, że owe wartości spełniają ten warunek,

ponieważ ww. dwie pierwsze składowe wyjaśniają łącznie aż 98% zmienności dla analizowanych zmiennych.

- Można się domyślać, że analiza rang Spearmana, w przeciwieństwie do analizy korelacyjnej Pearsona, była zastosowana zasadnie, tzn. w przypadku danych pomiarowych nie podlegających rozkładowi normalnemu. Faktycznie, z niektórych zaprezentowanych graficznie zależności w postaci histogramów (np. Rys. 5.29, Rys. 5,35) wynika, że oszacowana na podstawie testu Shapiro-Wilka normalność rozkładu nie została stwierdzona, bowiem poziom istotności statystycznej tejże zależności wynosił odpowiednio $p=0,7838$, czy $p=0,2013$, tj. osiągnął on wartość poniżej $p=0.05$, co potwierdza brak rozkładu normalnego uzyskanych wyników.

- Wnioski są zredagowane zbyt obszernie i kojarzą się raczej pod względem formy przekazu ze streszczeniem pracy, niż z rozumowaniem, wynikającym z pewnego stopnia uogólnienia uzyskanych wyników w stosunku do stawianych hipotez pracy.

- Poza tym, można dopatrzeć się, co prawda niewiele, zbyt mało precyzyjnie brzmiących sformułowań, bądź też drobnych błędów oraz usterek natury redakcyjnej, czy też interpunkcyjnej, które w żadnym stopniu nie wpływają na ogólną, bardzo wysoką ocenę dysertacji. Otóż:

- str. 14, w. 18 od góry; jest: wzbogacona w węgiel, zamiast: wzbogacona w atomy węgla,

- str. 17, w. 7 i w. 8 od góry; jest: niezrozumiałe zestawienie dat: odkryte w 1895 roku przez Beijerinck'a (1985),

- str. 17, w. 9 od dołu; jest: archebakterie, zamiast: archeobakterie,

- str. 27, w. 2 od dołu; jest: do tlenu, zamiast: do atomów tlenu,

- str. 30, wiersz 6 od góry; jest: zmarło, zamiast: obumarło,

- str. 31, w. 14 i w. 13 od dołu; jest: wielkością. Syngenetyczny framboidalny piryty jest zwykle mniejszy niż diagenetyczny, zamiast: wielkością cząsteczek. Cząsteczki syngenetycznego framboidalnego piryty są zwykle mniejsze niż diagenetycznego,

- str. 32, w. 3 od góry; jest: ilość, zamiast: liczba,

- str. 38, w. 2 od dołu; jest: na HPLC, zamiast: przy użyciu HPLC,

- str. 60, w. 3 od góry; jest: ślepych próbek, zamiast: sygnału dla ślepych prób,

- Str. 73, w. 17 od góry; jest: głębokości, zamiast: głębokości,

- str. 100, w. 2 od góry; jest: spadała, zamiast: zmniejszała się,

- str. 155, w. 17 i w. 18 od góry; jest: siarkowodór... będzie wynoszony, zamiast: cząsteczki siarkowodoru... będą wynoszone,

- str. 155, w. 5 od dołu; jest: jest: w strefie, zamiast: jest to w strefie,

- str. 158, w. 14 od dołu; jest: ilość, zamiast: zawartość,

- str. 160, w. 14 od dołu; jest: siarkowodoru, zamiast: cząsteczek siarkowodoru.

Godnym uwagi jest to, że Doktorantka w sposób przemyślany i dojrzały skonstruowała swój warsztat badawczy, zarówno od strony eksperymentalnej jak i interpretacyjnej. Na podkreślenie zasługuje również umiejętne zastosowanie i wykorzystanie obliczeniowego narzędzia chemometrycznego, jakim jest wielowariancyjna technika PCA. Istotnym walorem dysertacji jest jej atrakcyjna szata graficzna, na którą składa się niemal 80 wykresów i diagramów, w tym częstokrotnie wielosegmentowych, co w znaczącej mierze ułatwia jej studiowanie. Ponadto, zwraca uwagę umiejętnie dobrane i wykorzystanie wyjątkowo licznych, bo ponad 500 pozycji literaturowych o zasięgu światowym. Tym sposobem praca znacząco zyskała w aspekcie pogłębionej interpretacji uzyskanych rezultatów badawczych. Zdaniem recenzenta, nasuwa się pytanie, czy nie należałoby poważnie rozważyć możliwości przygotowania opracowania monograficznego w oparciu o tak bogaty i właściwie wykorzystany w dysertacji opublikowany przez innych autorów materiał naukowy. Recenzent zachęca do podjęcia się próby wydania takiej monografii.

Należy w tym kontekście wyeksponować umiejętność prezentacji uzyskanych przez Autorkę danych pomiarowych w oparciu o właściwie dobrany bogaty zestaw piśmiennictwa światowego. Doktorantka w sposób treściwy, a zarazem wnikliwy dzieli się z czytelnikiem swoimi uwagami i komentarzami w części eksperymentalnej pracy. Stała przed poważnym wyzwaniem badawczym, któremu w pełni sprostała, poprawnie wykorzystując szereg narzędzi badawczych.

Podsumowując, przedstawiona do oceny rozprawa doktorska jest przykładem uwieńczonych pełnym sukcesem próby rozpoznania analitycznego wybranych parametrów fizyczno-chemicznych oraz dokonania wnikliwej oceny wpływu warunków tlenowych na formy siarki w warstwie dennej Zatoki Gdańskiej. Co więcej, uzyskane przez nią wyniki wnoszą nowatorskie elementy poznawcze w tym obszarze badawczym.

Biorąc pod uwagę powyższe argumenty recenzent uważa, że przedłożona do oceny rozprawa doktorska w pełni odpowiada wszelkim wymogom ustawowym stawianym pracom doktorskim.

Należy także podkreślić, że uzyskane przez mgr Joannę Kielczewską rezultaty charakteryzują się dużym ładunkiem nowości naukowej, a ponadto zdefiniowane przez nią zadania badawcze zostały właściwie zaplanowane, a także poprawnie wykonane. Doktorantka odznaczała się w czasie realizacji tychże ambitnych przedsięwzięć biegłością analityczną, determinacją, a także dociekliwością na etapie interpretacji danych pomiarowych. Uzyskała wysoce znaczące, interesujące, a także obiecujące wyniki na podstawie właściwie przeprowadzonego cyklu analiz. Wnioski zostały zredagowane z właściwą dozą ostrożności oraz samokrytycyzmu naukowego znajdując pełne potwierdzenie w bogatym materiale faktograficznym.

Po uwzględnieniu ww. argumentów, recenzent z pełnym przekonaniem stawia wniosek o wyróżnienie pracy. Dysertacja odznacza się dużym ładunkiem aktualności oraz nowości naukowej, a ponadto oprócz walorów poznawczych ma również wartość aplikacyjną.

Podsumowując, praca doktorska autorstwa mgr Joanny Kiełczewskiej w pełni spełnia warunki określone w ustawie o stopniach i tytułach naukowych i z tym przekonaniem recenzent stawia wniosek o Jej dopuszczenie przez Wysoką Radę Dyscypliny Nauki o Ziemi i Środowisku Uniwersytetu Gdańskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Katedra i Zakład Bromatologii
Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego



prof. dr hab. n. farm. Piotr Szefer