



AGH AKADEMIA GÓRNICZO – HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska

Dr hab. inż. Alicja Kicińska
Katedra Ochrony Środowiska

Kraków 30 stycznia 2019r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Aleksandry Ukalskiej-Jarugi

Recenzję rozprawy doktorskiej mgr Aleksandry Ukalskiej-Jarugi zatytułowaną „Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w glebach w zależności od składu frakcyjnego materii organicznej” przygotowano na prośbę Z-cy Przewodniczącego Rady Naukowej Instytutu Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa – Państwowego Instytutu Badawczego w Puławach prof. dr. hab. Adama Harasima, na podstawie decyzji Rady nr RN-2/2019 podjętej na CCLXVI posiedzeniu Rady (znak sprawy RN.470.12.2018.BE) w dniu 18 grudnia 2018r.

Przedstawiona do recenzji dysertacja została zrealizowana pod kierunkiem Pani prof. dr. hab. Barbary Maliszewskiej-Kordybach, w Zakładzie Gleboznawstwa Erozji i Ochrony Gruntów IUNG-PIB w Puławach. Promotorem pomocniczym była Pani dr inż. Bożena Smreczak. Praca zawiera 144 strony, na których znajduje się: 16 rysunków, 63 tabele oraz 286 pozycji literaturowych.

Rozprawa zbudowana jest z 5 rozdziałów zasadniczych, do których zaliczam: Przegląd literaturowy dokonany w dwóch pierwszych rozdziałach zatytułowanych – *Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) w środowisku glebowym* oraz *Materia organiczna gleb*, kolejnym jest rozdział *Materiały i metody badań*, następnie *Wyniki badań i dyskusja* oraz *Wnioski*. Do rozdziałów uzupełniających pracę zaliczam: *Cel i zakres badań*, jak również znajdujący się w na początku pracy *Wykaz skrótów/akronimów* oraz *Spis literatury i Streszczenie rozprawy doktorskiej* (napisane w języku polskim i angielskim), umieszczone na końcu rozprawy.

Z uwagi na charakter pracy i specyfikę materiału badawczego, pozwolę sobie ocenić poszczególne rozdziały podkreślając ich mocne i słabsze strony.

Autorka rozprawy na pierwszych stronach pracy zatytułowanych « **Cel i zakres badań** » przedstawia w sposób przejrzysty i rzeczowy przedmiot, cele i zakres podjętych badań. Ważnym elementem tego rozdziału jest również sformułowanie hipotezy badawczej, opartej na założeniu że: „*zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach zależy od składu frakcyjnego glebowej materii organicznej*”, której weryfikację Doktorantka oparła na dwóch grupach badań (metodycznych i środowiskowych), rozpisując dla każdego z etapów cele szczegółowe. Ten krótki wstęp dobrze wprowadza czytelnika w tematykę pracy.

Rozdział pierwszy pracy, zatytułowany « **Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) w środowisku glebowym** » jest szerokim i komplementarnym przeglądem literatury światowej oraz krajowej dotyczącym podejmowanego w doktoracie tematu badawczego. Na podstawie ponad 96 pozycji literaturowych Doktorantka zapoznaje czytelnika z podstawowymi pojęciami oraz metodyką badawczą stosowaną w pracach naukowych dotyczących właściwości WWA, ich źródeł i dróg przedostawania się do gleb. Autorka przedstawia przemiany WWA, jakie zachodzą w środowisku glebowym skupiając się na procesach warunkujących degradację (fizyczną, chemiczną i biologiczną) oraz akumulację tych związków (w tym procesy starzenia się zanieczyszczeń, okluzję jaka zachodzi w porach glebowych, procesy sorpcji i podział równowagowy zanieczyszczeń). Niezwykle istotne, z punktu widzenia tematyki pracy jest również wyjaśnienie przez Doktorantkę wpływu właściwości gleb tj. wilgotności, temperatury, odczynu, zawartości frakcji ilastej oraz zawartości materii organicznej na procesy akumulacji WWA w glebach. Informacje te znajdują się również w tym rozdziale. Mgr Aleksandra Ukalska-Jaruga w swojej dysertacji odnosi się do najistotniejszych prac wiodących badaczy tejże tematyki i w sposób właściwy oraz przejrzysty wprowadza czytelnika w zagadnienia związane z właściwościami chemicznymi i środowiskowymi zagrożeniami związanymi z obecnością WWA w glebach.

Rozdział drugi « **Materia organiczna gleb** » jest przeglądem prac dotyczących znaczenia środowiskowego i funkcji glebowej materii organicznej. Autorka opisuje koncepcję budowy materii organicznej oraz charakterystykę jej poszczególnych frakcji mających istotny wpływ na akumulację zanieczyszczeń organicznych w glebie. Na podstawie prac m.in. Baldock'a i Nelsona (2000), jak również zespołów pracujących pod kierunkiem Bednarka

(2005) i Goneta (2015) przybliży czytelnikowi pojęcie materii organicznej, jej skład i ogólnie przyjęte nazewnictwo. Niezwykle istotnym w tym rozdziale jest podpunkt zatytułowany «*Metody analiz zawartości materii organicznej w glebie*», w którym Autorka opisuje historyczne oraz obecnie stosowane metody oznaczania zawartości glebowej materii organicznej, zwracając uwagę na rozbieżności i problemy analityczne wynikające z zastosowania różnych metod ekstrakcji (frakcjonowania) materii organicznej. Nie wnoszę żadnych zastrzeżeń do zdefiniowanych pojęć i doboru literaturowego, jak również do formy opisu słownego i graficznego przedstawionego w treści tego rozdziału. Doktorantka w sposób bardzo rzeczowy wykazuje się, po pierwsze znajomością literatury związanej z szeroko pojętą tematyką WWA, po drugie wskazuje istotne problemy badawcze związane z frakcjonowaniem i oznaczaniem składników materii organicznej zawartej w glebach.

Drobnymi mankamentami tego rozdziału, na które recenzentka zwróciła uwagę jest użycie terminu „dwutlenek węgla” zamiast „ditlenek węgla”, podanie rozmiarów mikroorganizmów bytujących w glebie, które zdecydowanie są zróżnicowane, a nie jak podaje Autorka zdefiniowane są do jednej wielkości oraz brak wyjaśnienia pod Tabelą 3, na przykład co oznacza znak „-”, oraz o jakim procencie jest mowa (bo za pewne chodzi o % masowy).

W rozdziale trzecim « **Materiały i metody badań** » Doktorantka opisuje zastosowane metody badań (dzieląc je na badania metodyczne i badania środowiskowe). Autorka niezwykle szczegółowo i przejrzysto przedstawia szeroki wachlarz zastosowanych metod badawczych, na który składa się oznaczenie: właściwości fizykochemicznych gleb, składu frakcyjnego materii organicznej (w tym metodę oznaczenia frakcji węgla organicznego rozpuszczalnego w zimnej oraz w gorącej wodzie, metodę oznaczania frakcji substancji humusowych – kwasów fulwowych, kwasów huminowych i humin, jak również „czarnego węgla” oraz wyjaśnia, na podstawie jakich zasad i przesłanek: (1) zmodyfikowała i zaadoptowała procedury opisane w literaturze, (2) dokonała na ich podstawie wydzielenia poszczególnych frakcji materii organicznej oraz (3) dokonała walidacji zmodyfikowanych procedur.

Rozdział ten ma szczególne znaczenie w recenzowanej dysertacji. Świadczy nie tylko o dobrym przygotowaniu Doktorantki do przeprowadzenia badań, ale pozwala ocenić wiarygodność i reprezentatywność uzyskanych przez Nią wyników.

Do wytypowanych i zastosowanych metod badawczych nie wnoszę żadnych zastrzeżeń. Zostały one jasno i przejrzysto opisane, w rozdziale liczącym 20 stron. Autorka pracy słusznie przedstawiła w formie tabelarycznej, graficznej i opisowej użyte metody analityczne i statystyczne, co pozwoliło jednoznacznie pozytywnie ocenić podjęte decyzje w procesie opracowywania oraz modyfikacji metod frakcjonowania materii organicznej w badanych glebach.

Jednak, pomimo pozytywnej oceny tego rozdziału pozwolę sobie sformułować kilka uwag:

- w Tabeli 4, dla próbek W1 i W4 widnieje zapis, w którym $C_{org} > C_{cafk}$, niemożliwe jest aby ilość C_{cafk} była mniejsza od C_{org} ,
- pod Tabelą 4 brakuje części objaśnień, za to są inne nie znajdujące się w tabeli skróty (uwaga ta dotyczy również Tab. 5, 7a i 7b),
- odczuwam również mały niedosyt związany z objaśnieniem zastosowanej procedury oznaczania frakcji substancji humusowych, czy osad glebowy pomiędzy poszczególnych ekstrakcjami był przepłukiwany czy nie?
- w Tabeli 5, w wierszu opisującym zmierzoną ilość kationów wymiennych, a konkretnie Mg^{2+} Doktorantka podaje wielkość Max. jako $0.7 \text{ cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$, podczas gdy Me wynosi $4.3 \text{ cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$, poprawność tego zapisu z matematycznego punktu widzenia jest niemożliwa.

Niezwykle cennym jest natomiast szeroki wachlarz analiz statystycznych przeprowadzonych przez Autorkę. Dane pomiarowe obarczone są niewątpliwie, pomimo starań Doktorantki, pewnymi błędami badawczymi, co Autorka przedstawia i właściwie wyjaśnia.

Rozdział czwarty zatytułowany « **Wyniki badań i dyskusja** » liczy sobie aż 63 strony (tj. 44% obj. pracy) i zbudowany jest z dwóch części. W pierwszej dokonano oceny metod analitycznych zastosowanych w analizie składu frakcyjnego materii organicznej, wyliczając dla przeprowadzonych oznaczeń powtarzalność i precyzję, obciążenie (poprzez ocenę odzysku) oraz poprawność (wykorzystując laboratoryjny materiał odniesienia).

Posiłkując się metodami analizy statystycznej (m.in. testem F-Snedecora i t-Studenta) Doktorantka dowiodła słuszność podjętych modyfikacji procedur (przez co uzyskano wyższe wydajności procesów ekstrakcji) oraz braki błędów systematycznych w trakcie wykonywania analiz. Średni poziom odzysku (charakteryzujący obciążenie metody) wyliczony na poziomie

95% należy uznać za zadawalający, podobnie jak i poprawność oznaczeń, charakteryzującą się niskim błędem bezwzględnym. Tak wnikliwie przeprowadzona ocena jakości przeprowadzonych analiz jest nie tylko podstawą do wdrożenia i wykorzystania opracowanych metod do dalszych badań środowiskowych, o co wnioskuje Doktorantka ale w opinii recenzenta jest elementem niezwykle pozytywnie wyróżniającym recenzowaną dysertację na tle innych prac doktorskich.

W drugiej części tego rozdziału zostały opisane wyniki badań środowiskowych, na które złożyła się ocena zawartości WWA w glebach, identyfikacja ich źródeł emisji w oparciu o indeksy molekularne oraz ocena zawartości i składu frakcyjnego materii organicznej zawartej w glebach. Zwieńczeniem wykonanych analiz była próba określenia zależności pomiędzy całkowitą zawartością oraz składem frakcyjnym materii organicznej a zawartością WWA w glebach.

Dokonując oceny zawartości WWA w glebach gminy Czerwionka-Leszczyny Doktorantka słusznie podkreśliła wysoki stopień zanieczyszczenia gleb WWA i niezwykle wysokie zróżnicowanie analizowanych parametrów. Autorka opisując rezultaty swoich badań w pracy najczęściej posługuje się wielkością średnią, podczas gdy z uwagi na charakter rozkładu analizowanego zbioru bardziej miarodajną wydaje się być mediana. Wartym zastanowienia się była by również dogłębna analiza związku pomiędzy składem granulometrycznym gleb a zawartością poszczególnych frakcji materii organicznej, bowiem zastanawiające są wartości współczynników korelacji umieszczone w Tab. 37, wyliczone dla „czarnego węgla” a poszczególnymi frakcjami części ziemistych (zwłaszcza dla frakcji 2-0.05 mm).

W przeprowadzonej dyskusji pojawia się też kilka tematów, które mogą być kierunkiem dalszego rozwoju naukowego Doktorantki dotyczące m.in. wpływu zawartości węgla (ale również innych pierwiastków na przykład azotu) na liczebność populacji mikroorganizmów, a tym samym na dynamikę procesów transformacji materii organicznej i jej przemian w kierunku form labilnych, czy wpływu procesów „starzenia się” zanieczyszczeń na mechanizmy sorpcji i desorpcji WWA, wpływające na biodostępność tych związków.

Doktorantka analizując wyniki z przeprowadzonych badań wyliczyła dla nich m.in. współczynniki korelacji, regresji, wykonała analizę PCA, dzieląc zbiór podstawowy na podzbiory ze względu na stopień użytkowania gleb czy zawartość C_{org} . Liczba próbek na

których wykonano analizy jest wystarczająca do prawidłowego wnioskowania, jednak zalecałabym dużą ostrożność w przypadku podziału zbioru na podzbiory i wykonywanie dla nich kolejnych analiz (w tym analizy korelacji).

Zastosowane wskaźniki oceny zależności są powszechnie wykorzystywane w tego typu analizach i z zadania tego Autorka wywiązała się bardzo dobrze, obrazując swoje wyliczenia bardzo starannie opracowanymi tabelami. Są one przemyślane, pełne informacji i niezwykle estetyczne. Pomimo zastosowanie nietypowego systemu ich numeracji.

Cenną uwagą w rozważaniach tego rozdziału pracy jest stwierdzenie, które widnieje na stronie 119 pracy. Jak słusznie Doktorantka zauważyła iż: „w niniejszej pracy doktorskiej skupiono się na uchwyceniu zależności warunkujących zachodzące interakcje OM-WWA w glebach będących pod wpływem stałej antropopresji przemysłowej, w których materia organiczna oraz zanieczyszczenia poddane są oddziaływaniu wielu niekontrolowanych czynników środowiskowych”. Stwierdzenie to, jak również wskazane w pracy ograniczenia warunkujące zależność poziomu akumulacji WWA od składu frakcyjnego materii organicznej otwierają dalszą drogę badawczą dla Doktorantki.

Rozdział kończący pracę to « **Wnioski** ». Doktorantka w punktach w sposób niezwykle rzetelny i wyważony zestawiała wnioski wynikające z przeprowadzonych przez siebie badań i przeprowadzonej dyskusji. Co do ich treści nie wnoszę żadnych zastrzeżeń i uwag.

Pomimo, ogromu pracy i niebywałej staranności Doktorantka nie ustrzegła się drobnych błędów redakcyjnych, które nie wpływają na ocenę merytoryczną dysertacji, ale z uwagi na rolę przypisaną recenzentowi muszą być zauważone:

- w spisie treści i w pracy widnieją mylne numery rozdziałów, jest 3.1.3 a powinno być: 3.2.2, jest 3.2.2, powinno być 3.2.3, jest 3.2.3, powinno być 3.4.2, są dwa podrozdziały 4.2.4.2,
- str. 22, druga linijka od dołu – błędny rok pracy Wang i in.,
- str. 70, Tab. 19 w jednostce jest „ $\mu\cdot\text{kg}^{-1}$ ” powinno być „ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ”,
- str. 77 zły numer tabeli, powinna być Tab. 22 nie 21,
- na str. 84 Autorka powołuje się na Tab. 25a i 25b, a za pewne chodzi o Tab. 26a i 26b, na str. 97 jest powołanie na Tab. 34 a powinno być na Tab. 35, na str. 116 trzecia linia od góry jest powołanie na Tab. 47 a powinno być na Tab. 40,
- str. 97, pierwsza linia od góry brakuje zamknięcia cudzośćowa.

Reasumując, uważam że przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr Aleksandry Ukalskiej-Jarugi jest niezwykle kompleksowym i nowatorskim opracowaniem, dotyczącym oceny zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach w zależności od składu frakcyjnego glebowej materii organicznej. Doktorantka dowiodła, że posiada szeroką wiedzę z zakresu obecności i właściwości WWA w środowisku glebowym, jak również potrafi korzystać z literatury fachowej oraz w sposób właściwy i kompleksowy potrafi zaplanować i przeprowadzić badania metodyczne związane z tą tematyką. Wysoko oceniam przedstawione w pracy aspekty merytorycznego opracowania metod badawczych wykorzystanych w analizie frakcyjnej materii organicznej gleb z wydzieleniem poszczególnych frakcji, które mogą wpływać na procesy akumulacji WWA.

Zdaniem recenzentki sformułowany problem badawczy został w pełni osiągnięty. Lektura dysertacji robi bardzo dobre wrażenie, wskazane w tekście recenzji usterki są mało znaczące. Wykorzystany przez Doktorantkę warsztat naukowo-badawczy jest bardzo szeroki, a uzyskane wyniki umożliwiły pełne osiągnięcie zakładanych na wstępie celów pracy oraz weryfikację sformułowanej hipotezy badawczej. Praca nie budzi żadnych zastrzeżeń pod względem formalnym i merytorycznym.

Na uznanie zasługuje dobrze przemyślany plan badań i dobór metod badawczych. Wykorzystane w pracy metody badawcze, analiza wyników i ich dyskusja wskazują na dojrzałość naukową Doktorantki.

W związku z powyższym uważam, że rozprawa doktorska mgr Aleksandry Ukalskiej-Jarugi zatytułowana „Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w glebach w zależności od składu frakcyjnego materii organicznej” spełnia wymagania stawiane pracom na stopień doktora, w rozumieniu Ustawy „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2003 roku (wraz z późniejszymi zmianami, w tym Dz.U. 2017r., poz. 859) i wnioskuję do Rady Naukowej IUNG-PIB w Puławach o dopuszczenie mgr Aleksandry Ukalskiej-Jarugi do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz wnoszę wniosek o wyróżnienie pracy z uwagi na jej wysokie walory merytoryczne i aplikacyjne.

Łeoa myary macuau
Alieja Kicirifca 7