

Piotr Kowalczyk
Instytut Oceanologii
Polskiej Akademii Nauk
ul. Powstańców Warszawy 55,
81-712 Sopot

3 września 2014

Recenzja rozprawy doktorskiej P. mgr Justyny Jadwigi Meler wykonanej w Instytucie Oceanologii Polskiej Akademii Nauk w Sopocie pod kierunkiem P. dr hab. Mirosławy Ostrowskiej pod tytułem: „Wpływ składników wód naturalnych na absorpcję światła w Bałtyku i jeziorach Pomorza.”

Ogólna ocena rozprawy doktorskiej pod tytułem: „Wpływ składników wód naturalnych na absorpcję światła w Bałtyku i jeziorach Pomorza.” autorstwa P. mgr Justyny Jadwigi Meler.

Absorpcja energii słonecznej docierającej do powierzchni morza przez samą wodę morską i znajdujące się w niej w fazie rozpuszczonej i zawieszonych substancje i organizmy żywe, ma kluczowe znaczenie do opisanego zjawiska termodynamicznych zachodzących w powierzchniowej warstwie oceanu. Energia pochłonięta przez wodę morską i szereg optycznie znaczących składników wody morskiej, jest potem przenoszona przez prądy oceaniczne w postaci ciepła w odległe rejony i w ten sposób kształtuje klimat Ziemi w skali całego globu. Część pochłoniętej energii słonecznej w widzialnym paśmie promieniowania elektromagnetycznego jest wykorzystywana przez żyjące w morzach i oceanach rośliny - głównie mikroskopijne glony jednokomórkowe tworzące fitoplankton morski - w procesie fotosyntezy do produkcji materii organicznej. Inna część energii słonecznej głównie w ultrafioletowym paśmie promieniowania elektromagnetycznego zostaje zaabsorbowana przez Chromoforową Rozpuszczoną Materię Organiczną (CDOM) przyczyniając się do jej transformacji (jakościowej i ilościowej przemiany składu jakościowego rozpuszczonych w wodzie morskiej związków organicznych tworzących DOM) i jej częściowej mineralizacji w trakcie reakcji fotochemicznych. Zachodząca w powierzchniowej warstwie Oceanu Światowego absorpcja światła słonecznego jest kluczowym procesem inicjującym cały szereg złożonych procesów fizycznych, biologicznych i chemicznych, które w trakcie cykli

biogeochemicznych podstawowych pierwiastków mineralnych: węgla - C, azotu - N, fosforu - P, siarki - S, krzemu - Si, i żelaza - Fe, opisują krążenie materii i energii w ekosystemie planety oraz klimat Ziemi. Jakościowy i ilościowy opis procesu absorpcji światła przez wodę morską i jej główne optycznie znaczące składowe pozostaje wciąż istotnym zagadnieniem badawczym współczesnej optyki morza.

Pomiar współczynnika absorpcji światła w wodzie jest trudny z powodu jednoczesnego silnego rozpraszania i pochłaniania światła przez ten ośrodek. W związku z czym spadek stosunku radiacji L_r/L_0 wiązki światła w czasie pomiaru wzdłuż drogi optycznej r w badanym ośrodku, nie może być w całości przypisany pochłanianiu fotonów przez ten ośrodek, gdyż znaczna część tych fotonów jest rozpraszana w różnych kierunkach poza kierunek propagacji wiązki światła. Część rozproszonych fotonów nie jest rejestrowana przez detektor, dlatego osłabianie wiązki światła jest większe niżby wynikało z samego procesu osłabiania. Współcześnie stosowane laboratoryjne lub polowe mierniki absorpcji wyposażane są w urządzenia takie jak sfera integrująca lub lustrzana tuba, które „zbierają” rozproszone fotony i kierują je w kierunku detektora światła, co przy zastosowaniu pewnych upraszczających założeń pozwala z dość dużą dokładnością mierzyć współczynnik absorpcji w wodzie. Trudności w realizacji rutynowych, operacyjnych pomiarów spektralnych współczynników absorpcji i lub widm absorpcji, skłoniły wielu badaczy w różnych ośrodkach do stworzenia teoretycznych modeli widm absorpcji (sumarycznych, lub widm poszczególnych optycznie istotnych składowych wody morskiej) w różnych akwenach wód naturalnych. Głównym celem takich modeli była rekonstrukcja widm sumarycznej absorpcji lub widm poszczególnych optycznie istotnych składowych wody morskiej na podstawie posiadanych danych wejściowych – przeważnie wielkości różnorodnych parametrów biogeochemicznych. Autorka podąża śladem współczesnych badań stawiając przed sobą dwa zasadnicze cele:

1. Ustalenie i zweryfikowanie, na podstawie badań empirycznych, związków matematycznych lub statystycznych między właściwościami absorpcyjnymi zawiesin i substancji rozpuszczonych i ich podstawowymi właściwościami fizycznymi i biogeochemicznymi w Bałtyku Południowym i wybranych jeziorach Pojezierza Pomorskiego;
2. Sformułowanie na podstawie wcześniej ustalonych związków matematycznych odpowiedniego dla badanego rejonu, półempirycznego modelu sumarycznej

absorpcji w wodach Bałtyku Południowego i wybranych jezior Pojezierza Pomorskiego.

Autorka zrealizowała wyznaczone przez siebie cele poprzez zebranie obszernej bazy danych widm absorpcji światła przez cząstki zawieszone w wodzie morskiej oraz w oparciu o kolekcję danych zebranych przez zespoły badawcze Zakładu Fizyki Morza Instytutu Oceanologii Polskiej Akademii Nauk w Sopocie oraz Instytutu Fizyki Akademii Pomorskiej w Słupsku. Autorka uczestniczyła w rejsach badawczych na statku r/v Oceania, oraz pobierała próbki wody, a następnie przygotowywała je do laboratoryjnych pomiarów widm absorpcji światła przez cząstki zawieszone i substancje rozpuszczone w wodach naturalnych będących przedmiotem badań. Zebrana kolekcja danych została następnie podzielona na zespół danych wykorzystanych do sformułowania modelu matematycznego opisującego widma sumarycznej absorpcji oraz widm absorpcji wybranych optycznie znaczących komponentów wód naturalnych, oraz na niezależną próbę, która została wykorzystana do oceany dokładności opracowanych modeli.

Rezultaty swojej pracy autorka przedstawiła w rozprawie doktorskiej, która liczy łącznie 207 stron i składa się z krótkiego wstępu, 5 rozdziałów, podsumowania i wniosków oraz spisu literatur, zestawienia używanych w pracy symboli i oznaczeń, oraz spisu tabel i rysunków.

Po bardzo krótkim przedstawieniu założeń, zakresu i celów pracy p. Justyna Meler w Rozdziale 1 zawarła opis właściwości absorpcyjnych czystej wody oraz zawartych w niej głównych zawieszonych i rozpuszczonych substancji mających efektywny wpływ na sumaryczną absorpcję – kształt widma i wielkość spektralnych współczynników absorpcji - wód naturalnych, w tym wód morskich. Rozdział ten jest obszernym streszczeniem współczesnej literatury na podstawie której, autorka w sposób klasyczny wyróżniła podstawowe substancje absorbujące energię promienistą w wodach naturalnych w szerokim zakresie widma promieniowania elektromagnetycznego tj.: czystą wodę, rozpuszczone substancje organiczne, oraz zawiesiny morskie: organiczne i nieorganiczne. Do zawiesin organicznych autorka zaliczyła fitoplankton morski, który w swoich komórkach zawiera silnie absorbujące barwniki podstawowe, tj. chlorofile pełniące najważniejszą funkcję w procesie fotosyntezy oraz barwniki pomocnicze, karotenoidy i fikobyliny pełniące funkcje fotoochronne i tzw. anten dodatkowych absorbujących energię promienistą poza głównymi pasmami absorpcyjnymi fitoplanktonu w świetle niebieskim i czerwonym. Poszczególne podrozdziały opisujące wyróżnione absorbenty energii promienistej w wodach naturalnych

przedstawiają ich właściwości fizykochemiczne, które decydują o kształcie i intensywności widm absorpcji. Jedyna uwaga krytyczną, jaką mam w odniesieniu do tego rozdziału rozprawy doktorskiej, dotyczy braku przedstawienia soli nieorganicznych jako zespołu substancji mający wpływ na sumaryczną absorpcję wód naturalnych. W swej monografii poświęconej absorpcji światła w morzu profesorowie Bogdan Woźniak i Jerzy Dera (2007)¹ wyróżnili sole nieorganiczne w szczególności: bromki i azotany oraz kompleksy nieorganiczne metali: miedzi, żelaza, chromu, manganu i niklu jako substancje mające istotny wpływ na wielkość sumarycznego współczynnika absorpcji wód naturalnych w świetle ultrafioletowym. Znane zjawisko silnej absorpcji światła przez jony azotowe w zakresie 210-230 nm, stało się podstawą do zbudowania optycznych mierników stężenia tych jonów w wodzie *in situ*. Dodatkowo, zmienne w czasie stężenia jonów azotowych w wodach naturalnych mogą mieć wpływ, w podanym zakresie spektralnym, na ocenę wielkości absorpcji światła przez zawarte w wodzie chromoforowe rozpuszczone związki organiczne – CDOM. Z tego powodu, według najnowszych zaleceń pomiar widm absorpcji CDOM powinien być wykonywany w zakresie 240-700 nm. Kompleksy nieorganiczne trójwartościowego żelaza mają widmo absorpcji nakładające się na widmo absorpcji CDOM i w skrajnych wypadkach ich względny procentowy udział w wielkości współczynnika absorpcji CDOM dla długości fali 410 nm, $a_{\text{CDOM}}(410)$, w jeziorach humusowych w Finlandii może sięgać aż 56% (Xiao et al., 2013)².

W Rozdziale 2 autorka przedstawiła przegląd aktualnego stanu wiedzy dotyczącej widm absorpcji światła w wodach naturalnych przez ogół rozpuszczonych substancji organicznych (podrozdział 2.1.1) i substancji zawieszonych (podrozdział 2.1.2) z wyróżnieniem absorpcji światła przez ogół zawartych w komórkach fitoplanktonu barwników (podrozdział 2.1.3) i innych cząstek zawieszonych: odbarwione komórki fitoplanktonu i zawiesinę mineralną³ (podrozdział 2.1.4). Za kryterium podziału typów wód naturalnych przyjęto poziom troficzności akwenu wyrażony poprzez odpowiedni zakres wartości stężenia

¹ Woźniak and Dera, 2007. Light absorption in sea water, Springer, Dordrecht, 456 pp.

² Xiao YH, Sara-Aho T, Hartikainen H, Vähätalo AV (2013) Contribution of ferric iron to light absorption by chromophoric dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*, 58:653–662.

³ W tym miejscu chciałbym zasygnalizować swoją polemikę z autorką na temat stosowania nieprecyzyjnej terminologii, która nie oddaje efektów faktycznych czynności stosowanych w protokole pomiarowym współczynnika absorpcji światła przez substancje zawieszony i a także w sposób błędny określa pozostałe na sączku po chemicznym utlenieniu cząsteczki jako cząstki niealgalne (niefitoplanktonowe) czym wprowadza czytelnika w błąd.

chlorofilu a w wodzie. Przedstawione zostały zależności wielkości współczynnika absorpcji światła przez zespół pigmentów fitoplanktonu w wybranych długościach fali, $a_{ph}(\lambda)$, w zależności od wartości stężenia chlorofilu a , w szerokim zakresie zmienności ostatniego parametru występujący w wodach naturalnych. Podrozdziały 2.1.3 i 2.1.4 stanowią właściwy wstęp do modelowania procesu absorpcji światła przez substancje zawieszone i rozpuszczone w wodach naturalnych. Przegląd aktualnego stanu wiedzy dotyczący modelowania absorpcji światła przez substancje zawieszone i rozpuszczone został opisany w podrozdziale 2.2. Szczególnie dużo miejsca autorka poświęca modelom absorpcji światła przez zespół barwników fitoplanktonu i właściwy współczynnik absorpcji widma przez zespół pigmentów fitoplanktonu: począwszy od opisu modeli jednoskładnikowych (Woźniak i Ostrowska, 1990; Bricaud et al., 1995), w których zmienną niezależną jest stężenie chlorofilu a , poprzez bardziej złożone, które uwzględniają wzajemne stosunki barwników fotosyntetycznych i pomocniczych (Bidigare et al., 1990), efekt upakowania (Woźniak et al., 1998, 1999, 2000) procesy adaptacji chromatycznej (Majchrowski, 2001) i uwzględniające obecność fikocybin (Ficek et al., 2003). W dalszej kolejności autorka omawia modele estymujące kształty widm i wielkości współczynników absorpcji światła przez zespół barwników fitoplanktonu i absorpcji światła przez odbarwione zawiesiny np. Bricaud et al., 1998; Bowers i Binding (2006), Zheng i Stramski (2013a, 2013b).

W Rozdziale 3 p. mgr Justyna Meler opisała rejon badań: Bałtyku Południowy i wybrane jeziora Pojezierza Pomorskiego. Opis ten, zawierający podstawowe informacje morfometryczne, jest dalece nie wystarczający. Autorka w ogóle nie przedstawiła, podstawowego opisu cech fizycznych Morza Bałtyckiego, oraz determinowanego przez warunki klimatyczne cyklu hydrologicznego tego akwenu. P. mgr Justyna Meler, podejmując się stworzenia modelu absorpcji światła w wodach Morza Bałtyckiego i jezior Pojezierza Pomorskiego, poza stwierdzeniem że są to wody silnie eutroficzne, zupełnie pominęła szereg zjawisk i procesów stymulujących wzrost fitoplanktonu: sezonowe zmiany dopływu energii promienistej do Morza Bałtyckiego, sezonowe zmiany stratyfikacji wód w rejonie badań, warunkujące odnowienie zasobów soli biogenicznych w warstwie wymieszanej, sezonowy dopływ substancji rozpuszczonych i zawieszonych, oraz substancji organicznych i mineralnych z obszaru lądu, klasyczny stosunek stężeń podstawowych pierwiastków wchodzących w skład soli biogenicznych C:N:P:Si, tzw. Redfield ratio. Wskazane powyżej czynniki są niezwykle istotne w kształtowaniu się rzeczywistych i pozornych właściwości optycznych wód Morza Bałtyckiego co opisali w swoich publikacjach min. Olszewski et al.,

(1992)⁴, Sagan, (1991)⁵, Kowalczyk, (1999)⁶, Sagan (2008)⁷. Dera i Woźniak, (2010)⁸. Ma to w mojej opinii istotne znaczenie, gdyż sformułowany i zweryfikowany w dalszej części rozprawy model całkowitej absorpcji i jej poszczególnych komponentów w Morzu Bałtyckim i jeziorach Pojezierza Pomorskiego powstał w oderwaniu od zjawisk występujących w akwenach których dotyczy. W dalszej części rozprawy została opisana charakterystyka zebranych danych empirycznych, będących podstawą do sformułowania modeli cząstkowych głównych optycznie znaczących składowych wód naturalnych oraz modelu sumarycznej absorpcji. W opisie zostały wymienione rejsy, prace terenowe na wymienionych w pracy jeziorach i eksperymenty brzegowe na molo w Sopocie, które miały miejsce w latach 2006-2009, co w efekcie umożliwiło zebranie 466 próbek wody dla których został opracowany komplet danych parametrów optycznych: absorpcji światła przez cząsteczki, $a_p(\lambda)$, absorpcji światła przez CDOM, $a_{CDOM}(\lambda)$, stężenia chlorofilu a w wodzie, Ca , masowej koncentracji zawiesin, SPM, z wyróżnieniem frakcji nieorganicznej, SPM_{inorg} oraz sumy stężeń poszczególnych barwników fitoplanktonu, ΣC . Do weryfikacji i oceny dokładności opracowanych modeli autorka wykorzystwała niezależną próbę statystyczną składającą się ze 179 próbek dla których został opracowany komplet wyżej wymienionych parametrów. W dalszej części Rozdziału 3, P. mgr Justyna Meler szczegółowo opisuje metodykę pomiarową która była stosowana w celu uzyskania danych. Najszerzej przedstawiona jest metodyka pomiarów widm absorpcji światła przez zawiesiny i zawiesiny odbarwione przy zastosowaniu spektrofotometru wyposażonego w sferę całkującą w dwóch trybach pomiarowych: trybie transmisji i odbicia wg procedury opracowanej przez Tassan i Ferrari, (1995). Tassan i Ferrari, (1995) zalecają opracowaną przez siebie metoda pomiaru widm współczynnika absorpcji światła przez zawiesiny morskie i zawiesiny odbarwione do stosowania w wodach przybrzeżnych i innych optycznie złożonych (mętnych) z uwagi na to, że w tym środowisku z reguły współczynnik rozpraszania przez zawiesiny morskie jest większy od współczynnika

⁴ Olszewski J., S. Sagan, M. Darecki, 1992, Spatial and temporal changes in some optical parameters in the southern Baltic. *Oceanologia*, 33, 87-103.

⁵ Sagan S., 1991, Transmisja światła w wodach południowego Bałtyku. *Rozprawy i monografie 2/1991*, Instytut Oceanologii PAN, Sopot, 149 pp.

⁶ Kowalczyk P., 1999, Seasonal variability of yellow substance absorption in the surface layer of the Baltic Sea. *J. Geophys. Res.*, 104(C12), p. 30 047-30 058.

⁷ Sagan S., 2008. The inherit water optical properties of Baltic waters - 242 pp. (in Polish) 21/2008

⁸ Dera J., Woźniak B., 2010, Solar radiation in the Baltic Sea, *Oceanologia*, 52 (4), 533-582.

rozpraszania przez fitoplankton, a zmienność tych parametrów jest nieskorelowana. Metoda ta jest bardzo czasochłonna. Pojedynczy filtr jest skanowany aż czterokrotnie (pomiar w trybie transmisji i odbicia materiału osadzonego na sączku i ponowny pomiar w dwóch trybach tego samego sączka po odbarwieniu (chemicznym utlenieniu) zgromadzonej na nim materii zawieszanej) i wymaga dużej sprawności i zręczności w obsłudze spektrofotometru. Chciałbym w tym miejscu podkreślić ogromny nakład pracy, włożony w pomiary laboratoryjne w przeciągu 5 lat poświęconych na przygotowanie danych empirycznych. P. mgr Justyna Meler niewątpliwie stała się ekspertem w stosowaniu tej trudnej i czasochłonnej techniki pomiarowej. Autorka dalej opisuje metodykę stosowaną do pomiarów widma absorpcji światła przez CDOM, stężenia chlorofilu *a* i sumy stężeń barwników fotosyntetycznych oraz koncentracji zawiesiny morskiej. W opisie spektrofotometrycznej metody pomiaru widm absorpcji światła przez chromoforowe rozpuszczone związki organiczne autorka nie opisała w jaki sposób szacowała offset będący efektem różnicy współczynnika załamania światła wody słonej i dejonizowanej używanej jako odniesienie oraz rozpraszania światła w mierzonej próbce wody przez koloidy, mikro pęcherzyki powietrza. Nie jest także podany sposób obliczania współczynnika nachylenia widma absorpcji światła przez CDOM, *S*.

Czwarty rozdział doktoratu stanowi zasadniczą jego część, gdyż przedstawia uzyskane wyniki oraz formułuje pół-empiryczne modele cząstkowe absorpcji światła przez główne optycznie znaczące składowe wód naturalnych. Z racji własnych prac badawczych, najbardziej przeze mnie interesującą częścią wyników autorki, był przedstawiony w podrozdziale 4.1 budżet absorpcji światła w Południowym Bałtyku i wybranych jeziorach Pojezierza Pomorskiego. Bilans absorpcji przedstawiony jest w postaci diagramu trójkątnego dla 6 wybranych długości fali światła tj. 350, 400, 440, 500, 550 i 600 nm, i pokazuje względne procentowe udziały absorpcji światła przez chromoforowe rozpuszczone związki organiczne, zespół pigmentów fitoplanktonu i zawieszane cząstki odbarwione w sumarycznej absorpcji (bez uwzględnienia absorpcji przez czystą wodę). Bilans absorpcji w obszarze badań jest pierwszym tak obszernym zestawem danych, i istotnym postępowaniem w stosunku do informacji zawartych w artykule Babin et al., (2003)⁹. Artykuł ten prezentuje ograniczony zestaw danych, zebranych tylko w czasie jednego eksperymentu na akwenie Zatoki

⁹ Babin, M., D. Stramski, G. M. Ferrari, H. Claustre, A. Bricaud, G. Obolensky, and N. Hoepffner, 2003. Variations in the light absorption coefficients of phytoplankton, nonalgal particles, and dissolved organic matter in coastal waters around Europe, *J. Geophys. Res.*, 108(C7), 3211, doi:10.1029/2001JC000882.

Pomorskiej we wrześniu 1998 r. Moim zdaniem autorka, dysponując tak ciekawym i pełnym zestawem danych empirycznych, powinna była zdecydowanie rozszerzyć analizę bilansu absorpcji uwzględniając np. w postaci tabeli zawierająca pełną opisową analizę statystyczną parametrów optycznych (nie tylko zakresy zmienności) i uwzględnić w niej zmiany sezonowe, z uwagi na bardzo dużą sezonową zmienności rzeczywistych właściwości optycznych wody morskiej w Morzu Bałtyckim przedstawioną w wymienionych wyżej pracach. Wydaje się także celowe uwzględnienie w bilansie absorpcji długości fali 675 nm, gdzie mieści się drugie maksimum absorpcji światła przez pigmenty fotosyntetyczne.

W następnych podrozdziałach P. mgr Meler sformułowała założenia i zrealizowała zasadnicze elementy modelowania procesu absorpcji przez najważniejsze optycznie znaczące składowe wód naturalnych. Na początku z każdego podrozdziałów doktorantka przedstawia przebiegi spektralne zmierzonych przez siebie widm absorpcji przez zespół pigmentów fitoplanktonu (podrozdział 4.2), odbarwionych cząsteczek zawiesiny (podrozdział 4.3) i chromoforowych rozpuszczonych związków organicznych (podrozdział 4.3). W zamierzeniu autorki wykresy widm absorpcji miały zilustrować zmienność opisywanych parametrów optycznych w poszczególnych miesiącach w których odbywały się rejsy prace polowe. Z uwagi na duże zróżnicowanie przestrzenne badanych parametrów, wykresy pokazują pęki pokrywających się widm, co znacznie utrudnia odczytanie informacji którą autorka zamierzała przekazać czytelnikom. W moim odczuciu znacznie lepsze zobrazowanie obserwowanej zmienności przestrzennej i czasowej dałoby, zastosowanie wykresów typu „box and whiskers”, które mogłyby informować o czasowej zmienności wielkości odpowiednich współczynników absorpcji w wybranych długościach fali i wyróżnionych reprezentatywnych rejonach (np. wody Zatoki Pomorskiej i Gdańskiej, wody otwartego Bałtyku). Drugim wspólnym założeniem dla wszystkich przedstawionych w pracy modeli jest stwierdzenie, że wartości odpowiednich współczynników absorpcji: $a_{ph}(\lambda)$, $a_d(\lambda)$, $a_{CDOM}(\lambda)$, oraz wartości odpowiednich parametrów stanowiących dane wejściowe: stężenia chlorofilu a , oraz koncentracji materii zawieszony w wodach morskich i słodkich mają podobne zakresy wartości i podobne wartości średnie i odchylenia standardowe, w związku z tym można traktować dane zebrane w tych dwóch środowiskach jako jednolitą próbę statystyczną. W mojej opinii jest to założenie nie podparte odpowiednią analizą statystyczną. W celu weryfikacji tego założenia należało przeprowadzić analizę wariancji, by stwierdzić czy rozkłady statystyczne odpowiednich zmiennych są różne od siebie/nie różnią się od siebie w sposób znaczący na zadanym poziomie ufności.

W pierwszej kolejności autorka zrealizowała model matematyczny przybliżający kształt widma i wielkość współczynnika absorpcji światła przez zespół pigmentów fitoplanktonu. Model został opracowany w dwóch wariantach: model jednoskładnikowy, w którym zmienną niezależną było stężenie chlorofilu *a*, oraz model dwuskładnikowy w którym autorka zaproponowała dwie zmienne niezależne: stężenie chlorofilu *a*, oraz stosunek stężenia chlorofilu *a* do sumy stężeń barwników fotosyntetycznych oznaczonych metodą HPLC. Dokładność każdego z zaproponowanych wariantów modelu została oceniona z zastosowaniem statystyki liniowej i logarytmicznej. Dokładność modeli została także porównana z modelem współczynnika absorpcji światła przez zespół pigmentów fitoplanktonu opracowany przez Bricaud et al., (1995)¹⁰. Modele opracowane przez P. mgr Justynę Meler o dokładniej odwzorowują kształt widma współczynnika absorpcji światła, $a_{ph}(\lambda)$, oraz z mniejszym błędem szacują spektralne wartości tego współczynnika w porównaniu do modelu Bricaud et al., (1995). Najdokładniejsze wyniki daje dwuskładnikowy wariant tego modelu. Jedyna krytyczna uwaga, jaką mam do tej części rozprawy doktorskiej, dotyczy określenia, że współczynniki regresji, *A*, wykazane we wzorach 4.1.a i 4.1.b są takie same. Niestety nie są. Wymiar fizyczny współczynnika regresji *A* we wzorze 4.1.a to $[m^2/mg]$, a we wzorze 4.1.b to $[m^5/(mg)^2]$. Współczynniki regresji być może przyjmują podobne wartości, ale na pewno nie są te same w sensie fizycznym.

W podrozdziale 4.3 autorka proponuje model absorpcji światła przez zawieszane cząsteczki odbarwione w dwóch wariantach: i) jednoskładnikowym w którym, zmienną niezależną jest całkowita koncentracja zawiesiny, i ii) dwuskładnikowym w którym, zmiennymi niezależnymi są całkowita koncentracja zawiesiny i jej skład wyrażony poprzez stosunek koncentracji frakcji nieorganicznej zawiesiny do całkowitej koncentracji zawiesiny. Wyniki swoich modeli autorka porównuje z modelem Bricaud i Stramski (1990)¹¹. Ocena dokładności opracowanych modeli wykazała że prace autorki lepiej odwzorowują kształt widma i wielkość współczynnika absorpcji światła przez cząsteczki odbarwione niż model autorstwa Bricaud i Stramski (1990), oraz że stosowanie modelu dwuskładnikowego nieznacznie polepsza dokładność modelu.

¹⁰ Bricaud, A. M. Babin, A. Morel, and H. Claustre, 1995. Variability in the chlorophyll-specific absorption coefficients of natural phytoplankton: Analysis and parameterization. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 100(C7), 13321–13332.

¹¹ Bricaud, A. and D. Stramski, 1990. Spectral absorption coefficients of living phytoplankton and nonalgal biogenous matter: A comparison between the Peru upwelling area and the Sargasso Sea. *Limnol. Oceanogr.*, 35(3), 1990, 562-582

Ostatnim modelem cząstkowym jest model absorpcji światła przez chromoforowe rozpuszczone związki organiczne – podrozdział 4.4. Jak w poprzednich podrozdziałach autorka zaproponowała dwa warianty modelu. W pierwszym wariacie autorka uzależniła wielkość współczynnika absorpcji $a_{\text{CDOM}}(\lambda)$ od stężenie chlorofilu a w wodzie. Korzystając z znacznie obszerniejszej bazy danych, p. mgr Justyna Meler opracowała nową empiryczną zależność współczynnika absorpcji $a_{\text{CDOM}}(\lambda)$ od stężenia chlorofilu a w postaci funkcji potęgowej, której wykładnikiem jest wielomian drugiego stopnia. Zarówno postać równania jak i dokładność modelu stanowią znaczące rozwinięcie i uaktualnienie stanu wiedzy w stosunku do wyników moich własnych badań przedstawionych w rozprawie doktorskiej z roku 2001¹². W drugim wariacie doktorantka zaproponowała model bazujący na założeniu, że wielkość współczynnika $a_{\text{CDOM}}(400)$ jest znana, a widmo absorpcji w zakresie 200 – 700 jest odtwarzane na podstawie statystycznej zależności między $a_{\text{CDOM}}(400)$ a $a_{\text{CDOM}}(\lambda)$ w postaci funkcji potęgowej, której wykładnikiem jest wielomian drugiego stopnia. W mojej opinii, taki model ma zasadniczą słabość: jego dokładność jest tym lepsza im dokładniejsze jest szacowanie offsetu widma absorpcji $a_{\text{CDOM}}(\lambda)$ dla fal dłuższych niż 550 nm. W swojej pracy doktorskiej (Kowalczyk, 2001) wykazałem, że dla fal dłuższych niż 550 nm, widma absorpcji mierzone standardową metodą spektrofotometryczną, tracą swój wykładniczy charakter na skutek błędów pomiarowych, których przyczyną jest rozpraszania światła na koloidach, mikrocząsteczkach i mikro pęcherzykach powietrza. W przedziale spektralnym od 550 do 700 nm stosunek sygnału do szumu jest stale rosnący w kierunku czerwonej części widma światła, i na tyle znaczący, że pomiary w tym zakresie są niepewne. Dlatego, wymagane jest szacowanie offsetu, i pomniejszenie spektralnych wartości współczynnika $a_{\text{CDOM}}(\lambda)$ o jego wartość. Wielkość offsetu ma także wpływ na precyzję obliczeń współczynnika nachylenia widma absorpcji światła przez chromoforowe rozpuszczone substancje organiczne, S . O tym że, offset pomiarowy został oszacowany mało precyzyjnie, świadczy pokazana na rysunku 4.25 zależność między współczynnikiem absorpcji światła przez CDOM dla długości fali 375 nm, $a_{\text{CDOM}}(375)$ a współczynnikiem nachylenia widma S . Pokazana zależność znacznie odbiega od zależności opracowanej przez Kowalczyka i innych w 2006 r.¹³. Drugim przykładem, na którym opieram swoje przypuszczenia, jest

¹² Kowalczyk P., 2001. Absorpcja światła przez substancje żółte w Morzu Bałtycki. Rozprawa doktorska. Instytutu Oceanologii w Sopocie, 146 pp.

¹³ Kowalczyk P., Stedmon C.A., Markager S., 2006, Modeling absorption by CDOM in the Baltic Sea from season, salinity and chlorophyll, Mar. Chem., 101 (1–2), 1–11.

przedstawiony przez autorkę na rysunku 4.31 zakres zmienności współczynnika $a_{\text{CDOM}(600)}$ zawierający się między: 0.05 a 0.5 m^{-1} . Na podstawie bazy danych absorpcji światła przez CDOM obejmującej lata 1993-2013, opracowanej przeze mnie we wrześniu 2013 i upublicznionej koleżankom i kolegom z Instytutu Oceanologii Polskiej Akademii Nauk pracującym w projekcie SatBałtyk, mogę stwierdzić że zakres zmienności $a_{\text{CDOM}(600)}$ powinien być znacznie niższy. Dla przykładu podaję podstawowe statystyki opisowe obliczone dla współczynnika $a_{\text{CDOM}(550)}$ na podstawie wszystkich dostępnych danych $a_{\text{CDOM}(\lambda)}$ z kolekcji IOPAN: zakres zmienności : 0.0 – 0.25 m^{-1} , średnia – 0.021 m^{-1} , mediana – 0.012 m^{-1} , odchylenie standardowe 0.028 m^{-1} , wielkości próby statystycznej, $n = 3636$. Przyjmując wykładniczy model widma absorpcji światła przez chromoforowe rozpuszczone związki organiczne za poprawny, otrzymamy o wiele niższe odpowiednie wielkości parametrów statystycznych dla współczynnika $a_{\text{CDOM}(600)}$. Myślę, że niedoszacowanie wartości offsetu widma absorpcji CDOM, jest główną przyczyną ponad dwukrotnego wzrostu błędu systematycznego (Tabela 4.18) modelu wyrażonego wzorem 4.12. Ponadto, kształty modelowanych widm absorpcji światła przez CDOM pokazane na rysunku 4.38, wykazują tendencję do wzrostu wartości współczynnika absorpcji $a_{\text{CDOM}(\lambda)}$ dla fal dłuższych niż 600 nm. Moim zdaniem jest wyraźny artefakt, którego przyczyny autorka nie komentuje. W swej pracy dotyczącej pomiarów widm absorpcji przez CDOM przy pomocy sfery całkującej (urządzenie o nazwie PSICAM – Point Source Integrating Cavity Absorption Meter) Doerffer i Roettgers, (2007)¹⁴ udowodnili, że w czerwonej części widma powyżej 650 nm, absorpcja światła przez CDOM jest bliska 0, nawet dla silnie absorbujących próbek wody z estuarium Łaby. W mojej ocenie model absorpcji światła przez CDOM wymaga stosownych korekt.

W piątym Rozdziale dysertacji p. mgr Justyna Meler opracowała modele całkowitej absorpcji światła w Południowym Bałtyku, które składają się ze złożenia poprzednich wariantów modeli cząstkowych i tabelarycznych wartości absorpcji czystej wody wg Woźniaka i Dery (2007). Danymi wejściowymi do modelu całkowitej absorpcji światła w wariancie pierwszym są: stężenie chlorofilu a , stosunek stężenia chlorofilu a do sumy stężeń barwników fotosyntetycznych, całkowita koncentracja zawiesiny, oraz stosunek koncentracji zawiesiny nieorganicznej do całkowitej koncentracji zawiesiny. W drugim wariancie modelu zestaw danych wejściowych jest uzupełniony a wartość współczynnika absorpcji przez

¹⁴ Röttgers R, Doerffer R (2007) Measurements of optical absorption by chromophoric dissolved organic matter using a point-source integrating-cavity absorption meter. *Limnol. Oceanogr. Method* 5:126–135

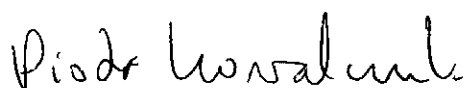
CDOM dla długości fali 400 nm, $a_{\text{CDOM}}(400)$. Dokładność obu wariantów modeli była oceniana na niezależnej próbie statystycznej. Dokładność obu modeli w zależności od długości fali (statystyka arytmetyczna) zawiera się w przedziale: błąd systematyczny: 0.94% – 9.48%, błąd statystyczny: 12.28% – 35.4%. Drugi wariant modelu miał podobne wartości błędów systematycznych przy niższych wartościach błędów statycznych. Biorąc pod uwagę, że Morze Bałtyckie należy do akwenów, którego rzeczywiste właściwości optyczne są niezwykle złożone i silnie zmienne w czasie i przestrzeni, osiągnięte przez autorkę końcowe wyniki należy uznać za znaczący sukces.

Dysertacja doktorska nie jest wolna od licznych błędów rzeczowych, i nietrafnych sformułowań, które mogą prowokować uwagi polemiczne. Nie uwzględniłem ich (poza trzema) w tej recenzji gdyż, nie stanowią one o merytorycznej wartości rozprawy, ani nie rzutują na moja ocenę końcową. W przypadku, podjęcia przez autorkę trudu przygotowania publikacji naukowych, o co gorąco apeluję, służę wyjaśnieniami i pomocą w ich poprawieniu.

Podsumowując, autorka w pełni zrealizowała złożone, ważne i aktualne zadanie badawcze osiągając zamierzone cele. Zgromadzone dane empiryczne i opracowane modele **należy jak najszybciej opublikować w czasopismach naukowych z zakresu oceanologii o szerokim zasięgu międzynarodowym.** Według mojego rozeznania, ośrodki badawcze w rejonie Morza Bałtyckiego nie mają w swej dyspozycji tak obszernej i bogatej bazy danych o tak dużym zasięgu przestrzennym i rozciągłości czasowej, dotyczącej całego zespołu współczynników opisujących rzeczywiste właściwości optyczne i bio-optyczne wód naturalnych. Mam nadzieję, że moje krytyczne uwagi pomogą przygotować autorce serię publikacji, które w pełni odzwierciedlą osobisty wkład autorki, oraz całego zespołu badawczego, którego autorka jest członkiem, w rozwój optyki morza jako dziedziny nauki. Rozprawa przedstawiona do recenzji spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim w świetle obowiązujących przepisów. Stawiam zatem wniosek o dopuszczenie p. mgr Justyny Meler do dalszych etapów przewodu doktorskiego i publicznej obrony przedstawionych w dysertacji tez.

Na zakończenie chciałbym życzyć doktorantowi dalszych sukcesów w prowadzonych badaniach i karierze zawodowej.

Z poważaniem,



Piotr Kowalczyk

Uwagi polemiczne.

Pragnę odnieść się do terminologii używanej przez autorkę, którą moim zdaniem P. mgr Justyna Meler w niezbyt szczęśliwy sposób wprowadziła do swojej pracy, tłumacząc terminy powszechnie stosowane w literaturze angielskojęzycznej. Z uwagi na powszechne stosowanie, trudną uznać tę terminologię za błędną, ale moim zdaniem jej polskie tłumaczenie zawiera w sobie błędy znaczeniowe i nieprecyzyjnie oddaje istotę opisywanych przez nią zjawisk.

1. P. mgr Justyna Meler używa określenia „absorpcja fitoplanktonu” w odniesieniu do absorpcji światła przez zespół pigmentów fitoplanktonu, $a_{ph}(\lambda)$. Takie stosowanie powyższego określenia nie jest precyzyjne, gdyż zespół pigmentów fitoplanktonu nie jest jedynym czynnikiem absorbującym światło w komórkach fitoplanktonu: światło pochłaniają również z inne części składowe komórki. Na przykład, śluzowata substancja występująca na zewnątrz ścian komórkowych niektórych form fitoplanktonu w Morzu Północnym i Północnym Atlantyku, ma wyraźnie żółte zabarwienie. Absorpcja światła przez ta substancję istotnie zwiększając wartość współczynnika absorpcji przez cząsteczki zawieszony w wodzie morskiej, $a_p(\lambda)$, w niebieskiej części widma promieniowania elektromagnetycznego, skutecznie utrudniając operacyjne pomiary tego współczynnika *in situ*. Oczywiście, pigmenty fitoplanktonu mają decydujący wpływ na kształt i wielkość widma absorpcji fitoplanktonu, i pod pewnymi założeniami można używać określenia „absorpcja fitoplanktonu” w odniesieniu do wielkości i kształtu widma, $a_{ph}(\lambda)$, ale wcześniej trzeba te założenia opisać. Autorka być może o tym zapomniała.
2. Drugim kontrowersyjnym terminem używanym przez p. mgr Justynę Meler jest określenie „absorpcja przez cząstki niealgalne / cząstki niefitoplanktonowe” w celu opisu absorpcji przez pozostałe na sączku, po odbarwieniu resztki fitoplanktonu oraz zawiesinę mineralną. Autorka starała się przetłumaczyć z j. angielskiego określenie: „non-algal particles absorption”, oznaczane jako $a_{NAP}(\lambda)$. Taki opis symbolu, $a_{NAP}(\lambda)$, jest używany powszechnie we współczesnym piśmiennictwie naukowym z zakresu optyki morza i hydrooptyki i jest to opis w moim przekonaniu błędny. Poprawny opis mierzonej wielkości oraz skrót przy symbolu absorpcji, w moim przekonaniu, powinien brzmieć w języku angielskim „non-algal pigments absorption”, a w języku polskim – absorpcja przez cząsteczki odbarwione. Taka terminologia

precyzyjnie opisuje to zarówno co jest mierzone (pozostało na sączku) i w jaki sposób zostało od pomiaru przygotowane (cząsteczki zostały pozbawione barwników fitoplanktonu). Autorzy metody pomiarowej: Tassan i Ferrari, w swoim artykule z roku 1995, ani razu nie użyli określeni: „non-algal particles absorption”. Zamiast tego używali określenia: “absorption by de-pigmented particles”. Proponowane przez autorkę polskie terminy: „absorpcja przez cząstki niealgalne/cząstki niefitoplanktonowe” są podwójnie nieprecyzyjne. Słowa niealgalne/niefitoplanktonowe sugerują, że po pozbawieniu cząsteczek osadzonych na sączku barwników w wyniku niskotemperaturowego utleniania, dokonuje Pani pomiaru absorpcji cząsteczek, które mają zupełnie inne pochodzenie. Jeśli nie są produktem fitoplanktonu – to skąd się wzięły w próbce wody. Autorka musi wziąć pod uwagę, że dokonując niskotemperaturowego utleniania materii zawieszanej osadzonej na sączku, produkowany jest detrytus organiczny, a znaczna część pozostałej materii nieorganicznej jest pochodzenia biologicznego. Tworzą ją choćby krzemowe pancerzyki okrzemek, lub wapienne pancerzyki kokolitoforów. Metodami optycznymi nie jesteśmy w stanie określić źródła pochodzenia cząstek. A zatem nawiązując ściśle do artykułu Tassan i Ferrari (1995), stosując pomiary absorpcji światła przez cząsteczki zawieszane w wodzie i osadzone na sączku, w pierwszej kolejności dokonujemy pomiarów absorpcji ogółu cząsteczek, w tym komórek fitoplanktonu zawierających barwniki fotosyntetyczne i dodatkowe, $a_p(\lambda)$, a drugiej kolejności dokonujemy pomiaru absorpcji przez cząsteczki odbarwione, $a_d(\lambda)$. Widmo absorpcji światła przez zespół barwników fitoplanktonu, $a_{ph}(\lambda)$, otrzymujemy z różnicy $a_p(\lambda) - a_d(\lambda)$. Nie ma zatem potrzeby wprowadzania nowej terminologii, która jest nieprecyzyjna i dodatkowo nie brzmi dobrze w języku polskim.

3. Omawiając dane empiryczne wykorzystane w pracy autorka napisała, że część materiału badawczego pozyskała sama, a część wykorzystwała z bazy danych wytworzonych przez zespoły badawcze Instytutu Oceanologii Polskiej Akademii Nauk i Akademii Pomorskiej w Słupsku. Byłoby dobrze, gdyby autorka dokładnie określiła które dane wytworzyła ona sama, a które parametry zostały wzięte z baz danych. Mile widziane byłyby także podziękowania dla autorów danych.