

Dr hab. Małgorzata Wojtkowska, prof. nzw. PW  
Politechnika Warszawska w Warszawie  
Wydział Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki  
i Inżynierii Środowiska  
ul. Nowowiejska 20  
00-653 Warszawa

**RECENZJA**  
**ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

mgr Urszuli Stawieckiej pt.

**Ocena czynników wpływających na proces kumulacji wybranych substancji  
priorytetowych w osadach dennych zbiorników zaporowych  
na przykładzie zbiornika Klimkówka –  
przygotowanej pod kierunkiem naukowym  
promotora dr hab. Inż. Jana Wintera, prof. nadzw. PW  
i promotora pomocniczego dr inż. Urszula Dmitruk**

**1. Uwagi wstępne**

Podstawą wydania opinii jest UMOWA O DZIEŁO nr 1082/2017 zawarta w dniu 16,05,2017 pomiędzy Instytutem Meteorologii i Gospodarki Wodnej – Państwowy Instytut Badawczy z siedzibą w Warszawie, ul. Podleśna 61, reprezentowanym przez Pana dr hab.inż. Piotra Kowalczyka Zastępcy Dyrektora ds. Badawczych, a dr hab. Małgorzatą Wojtkowską, prof. PW na opracowanie recenzji rozprawy doktorskiej mgr Urszuli Stawieckiej.

Recenzję sporządzono zgodnie z wymaganiami:

1. Ustawa z dnia 18 marca 2011 r. o zmianie ustawy – Prawo o szkolnictwie wyższym, ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz o zmianie niektórych innych ustaw (Dz. U. nr 84 poz. 455)
2. Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 3 października 2014 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz.U. z dnia 14 października 2014 r. poz. 1383)

Zgodnie z wymaganiami ustawowymi, (Art. 13.1. Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, Dz. U. nr 65, poz. 595, z późn. zm.), stawianymi rozprawom doktorskim, powinny one „stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego (...) oraz wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w danej dyscyplinie naukowej”. Mając to na uwadze, przy ocenie rozprawy doktorskiej mgr Urszuli Stawieckiej, przyjęto następujące kryteria: znaczenie podjętej tematyki, poprawność w sformułowaniu celów i hipotez badawczych, metodyka badań, struktura rozprawy oraz jej strona warsztatowa.

## **2. Charakterystyka pracy**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska obejmuje w swej części merytorycznej wstęp, dziesięć rozdziałów oraz zakończenie i zawiera się na 156 stronach. Część uzupełniającą stanowi bibliografia obejmująca 184 pozycje, w tym 86 obcojęzycznych i 10 źródeł internetowych oraz aneks obejmujący: wykaz stosowanych pojęć i załączniki zawierające wartości stężeń substancji priorytetowych oraz wyniki badań laboratoryjnych. Całość rozprawy doktorskiej, obejmująca właściwą część merytoryczną oraz część uzupełniającą, mieści się na 194 stronach.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska jest pracą eksperymentalną i składa się z dwóch części: teoretycznej i doświadczalnej. Praca rozpoczyna się krótkim wprowadzeniem tematu podjętego w pracy. W prezentowanym wprowadzeniu Doktorantka wyjaśnia problematykę zanieczyszczeń występujących w środowisku wodnym. Przedstawia opis procesów sorpcji i wpływu parametrów fizycznych i chemicznych, charakterystycznych dla osadów dennych, na kumulację zanieczyszczeń z grupy substancji priorytetowych, określonych w Ramowej Dyrektywie.

Po tym wstępie Doktorantka przedstawiła do udowodnienia trzy tezy:

1) Zanieczyszczenia organiczne i nieorganiczne w odmienny sposób kumulują się w różnych frakcjach osadów.

2) Na proces sorpcji zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych może mieć wpływ skład osadów: zawartość żelaza, manganu, glinu oraz zawartość materii organicznej, czynniki fizyczne i chemiczne a także procesy biologiczne zachodzące w zbiorniku.

3) Na proces sorpcji zanieczyszczeń organicznych może mieć wpływ struktura i właściwości chemiczne tych związków.

Doktorantka w realizacji pracy doktorskiej postawiła sobie następujące główne cele:

1. Zbadanie zależności między składem granulometrycznym osadów dennych, zawartością materii organicznej, żelaza, manganu i glinu oraz stężeniem niebezpiecznych związków organicznych i nieorganicznych;
2. Zbadanie wpływu granulacji osadu, zawartości materii organicznej, żelaza, manganu i glinu na proces kumulacji niebezpiecznych związków organicznych i nieorganicznych w osadach dennych zbiorników zaporowych;
3. Zbadanie w warunkach laboratoryjnych wpływu wybranych czynników (np. pH, temperatury oraz procesów biologicznych), na procesy sorpcji związków organicznych i nieorganicznych w osadach dennych.

Do realizacji postawionych celów wytypowała, jako obiekt badawczy, zbiornik retencyjny Kalinówka, z którego pobierała próbki osadów dennych.

Zakres pracy obejmował dwa etapy badań: tzw. terenowe oraz eksperymenty laboratoryjne. W ramach I etapu badań w próbkach osadów dennych oznaczony został skład granulometryczny, a następnie w poszczególnych frakcjach oznaczono substancje charakteryzujące właściwości osadu. W badaniach laboratoryjnych Doktorantka opracowała autorskie eksperyment, pozwalające odzwierciedlić potencjalne warunki, które mogą wystąpić w zbiorniku wodnym. Wykonane eksperymenty miały wykazać wpływ pH, temperatury, czasu, procesów biologicznych oraz struktury i właściwości zanieczyszczeń na sorpcję i desorpcję substancji w osadach dennych.

W dalszej części pracy Autorka szczegółowo opisała zbiorniki zaporowe i ich charakterystykę dotyczącą gromadzenia osadów dennych. W kolejnym rozdziale przedstawione zostało prawodawstwo polskie, zgodnie z którym prowadzona jest ocena i klasyfikacja osadów dennych. W następnym rozdziale scharakteryzowane zostały zanieczyszczenia wytypowane do badań spośród związków znajdujących się na liście substancji priorytetowych określonych w Ramowej Dyrektywie Wodnej. Do badań Doktorantka wytypowała związki kadmu i niklu oraz pestycydy (pentachlorobenzen, heksachlorobenzen,  $\gamma$ -heksachlorocykloheksan, endosulfan, dichlorodifenylotrichloroetan–(Azotox) i jego metabolity) i antypiren: eter pentabromodifenyłowy. W kolejnym rozdziale Doktorantka opisała procesy sorpcji i desorpcji oraz przemian wytypowanych związków w środowisku wodnym.

Od rozdziału dziesiątego praca dotyczy części doświadczalnej, w której Doktorantka zawarła charakterystykę wytypowanego do badań obiektu, metody analityczne stosowane w badaniach, opis badań próbek osadów dennych i eksperymentów laboratoryjnych. Dalej

Autorka przedstawiła uzyskane wyniki. Najpierw przedstawione zostały wyniki badań próbek osadów ze względu na wpływ granulacji osadów oraz zawartości żelaza, manganu, glinu i materii organicznej na kumulację badanych związków nieorganicznych i organicznych. Rozdział kończy podsumowanie wyników z badań osadów pobranych w terenie. Uzyskane efekty pracy potwierdziły tezę o wpływie granulacji i właściwości chemicznych osadów na kumulację zanieczyszczeń.

Następnie opisane zostały wyniki eksperymentów:

- 1 – badanie wpływu pH i temperatury na sorpcję zanieczyszczeń w osadach.
- 2 – badanie wpływu zahamowania procesów biologicznych na zmianę stężenia zanieczyszczeń w wodzie.
- 3 – badanie wpływu granulacji osadu oraz struktury i właściwości związków organicznych na ich sorpcję w osadach.

Ten rozdział kończą wnioski dotyczące wpływu parametrów charakterystycznych dla osadów oraz struktury związków organicznych na proces kumulacji zanieczyszczeń w osadach dennych.

W końcowej części pracy Doktorantka przedstawiła podsumowanie uzyskanych efektów badań i wnioski wypływające z przeprowadzonej dyskusji.

### **3. Znaczenie podjętej tematyki**

Rosnące zanieczyszczenie środowiska, wynikający z coraz silniejszej presji gospodarki prowadzonej przez człowieka, skutkują silnym zanieczyszczeniem środowiska wód powierzchniowych. Skład chemiczny osadów dennych, w tym także zawartość w nich zanieczyszczeń szkodliwych dla organizmów żywych, uwarunkowany jest wieloma czynnikami naturalnymi i antropogenicznymi. Jednym z wyznaczników nasilenia antropopresji są metale ciężkie i związki organiczne, odprowadzane do wód powierzchniowych różnymi drogami. Obecność w wodach powierzchniowych toksycznych substancji skutkuje rozwojem badań związanych z tym problemem. Badania dotyczą najczęściej zanieczyszczenia toni wodnej, co wynika z rosnącego jej zanieczyszczenia i kurczących się na świecie zasobów wodnych. W wielu przypadkach jednak skład chemiczny osadów dennych jest lepszym wskaźnikiem zanieczyszczenia środowiska aniżeli skład jakości wody. W przedstawionej pracy doktorskiej Doktorantka podjęła istotny problem poszukiwania rozwiązań pozwalających ocenić stan środowiska wodnego zbiorników zaporowych na podstawie badań osadów dennych. Należy zaznaczyć, że dynamika

funkcjonowania zbiorników retencyjnych jest różna od naturalnych zbiorników i cieków wodnych. Podjęta w rozprawie tematyka zanieczyszczenia osadów dennych zbiornika zaporowego substancjami priorytetowymi jako determinanty działań proekologicznych stanowi ważny i aktualny problem badawczy, zarówno z punktu widzenia jakości środowiska jak i świadomości społeczeństwa.

#### **4. Walory pracy**

Praca przedstawia badania dotyczące zanieczyszczenia osadów dennych zbiornika zaporowego substancjami szczególnie niebezpiecznymi dla zdrowia człowieka, które zostały umieszczone na liście substancji priorytetowych. Oceniona została zależność kumulowania tych związków chemicznych w odniesieniu do składu chemicznego osadów dennych. Doktorantka w badaniach uwzględniła również charakter zbiornika i wpływ jego dynamiki na wiązanie zanieczyszczeń w osadach. Dodatkowo uzyskane wyniki dla badanego obiektu potwierdziła w autorskich eksperymentach laboratoryjnych. Osiągnięcie przez Doktorantkę postawionych celów wymagało sporej wiedzy oraz dokładności i staranności w wykonanych badaniach. Na szczególną uwagę zasługuje fakt badania dwóch grup zanieczyszczeń (metali ciężkich i związków organicznych), a więc wykorzystania dwóch różnych technik analitycznych w oznaczaniu analitów: atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) z atomizacją w płomieniu i piecu grafitowym do oznaczania metali i chromatografii gazowej z detektorem spektrometrii mas. Zakres prowadzonych badań wskazuje, że Doktorantka podeszła do realizacji postawionych celów kompleksowo z uwzględnieniem różnych aspektów. Uwzględniła stopień zanieczyszczenia osadów, czynniki sprzyjające procesom migracji zanieczyszczeń w układzie woda/osad denny oraz charakter analizowanych zanieczyszczeń. Dysertacja charakteryzuje się logicznym, spójnym i zwięzłym sposobem prezentacji wyników oraz wyciągniętych na ich podstawie wniosków.

Przedłożona mi do recenzji dysertacja Pani mgr Urszuli Stawieckiej stanowi cenny dorobek naukowy Doktorantki

#### **5. Uwagi i pytania**

Wnikliwa lektura rozprawy pozwoliła na sformułowanie kilku pytań i uwag o polemicznym charakterze. Nie mają one jednak wpływu na moją końcową ocenę wartości merytorycznej rozprawy:

1. W pracy Doktorantka często stosuje długie, rozbudowane zdania, niejednokrotnie bez znaków interpunkcji. Powoduje to konieczność powtórnego wracania do treści, aby móc ją odpowiednio zrozumieć i zinterpretować.
2. W dysertacji w rozdziale Wprowadzenie używa Doktorantka określa „cel pracy” jako „Celem pracy było uzupełnienie luki i zwrócenie szczególnej uwagi na to jak granulacja i skład osadów, temperatura i pH środowiska, procesy biologiczne, a także struktura i właściwości badanych związków wpływają na kumulację zanieczyszczeń z grupy substancji priorytetowych oraz trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO) w osadach dennych zbiorników zaporowych na przykładzie zbiornika Klimkówka”, który po raz kolejny formułuje w rozdziale następnym „Cel i zakres pracy, tezy”. Wydaje się to niewłaściwe. Cel pracy powinien być jasno sformułowany w jednym miejscu.
3. W treści pracy często niepotrzebnie Autorka powtarza wcześniej zdefiniowane wyrażenia, np. na str 31 i 32 powtórzona jest definicja „współczynnika adsorpcji”.
4. Doktorantka interpretuje korelację uzyskaną dla kadmu i substancji organicznych na podstawie 6 wyników analitycznych. Nasuwa się pytanie dlaczego w badaniach nie wykonano większej ilości analiz dla zawartości kadmu i substancji organicznych we wszystkich uzyskanych frakcjach, dotyczy to szczególnie frakcji osadów >0,5 mm? Czy, przy tak nielicznej grupie wyników, można stawiać wniosek, że kadm głównie kumuluje się we frakcji osadów 0,5 mm oraz wniosek o współwystępowaniu kadmu i substancji organicznej?
5. W pracy Doktorantka opisuje zależność procesu sorpcji wybranych parametrów od charakteru kwasowo-zasadowego środowiska. Wiadomo jest, że osady mają silne właściwości buforujące w układzie woda/osad? Czy w prowadzonym cyklu 21 dni pomiarowych była wykonywana korekcja stabilizacji pH?
6. W punkcie 11.1.4 Doktorantka odnosi uzyskane wyniki do wartości tła geochemicznego. Wydaje się zasadne zamieszczenie w pracy takich wartości dla badanych związków!
7. W rozdziale 12 Autorka formułuje wniosek, w którym stwierdza, że „ Procesy biologiczne oraz temperatura nie mają wpływu na zmianę stężenia metali”. Uważam, że w dysertacji nie przedstawiono dowodów na postawienie takiego wniosku, zaś zastosowanie dodatku soli rtęci nie zawsze może być identyfikowane jako zahamowanie procesów biologicznych.

Uwagi szczegółowe:

Str. 17 – w opisie wzoru scharakteryzowano wielkość „ $d_i$ ” – średnica ziaren/rozmiar oczek poszczególnych sit., której nie ma w tym wzorze;

Str. 50 - niepoprawny wzór grupy metylowej – jest  $-CH_2$ , powinno być  $-CH_3$

Str. 52 – niepotrzebne „się”

Str. 54 – zamieszczony rysunek 11 jest mało czytelny

Str. 112 – nieczytelna interpretacja „co nikiel dla niklu znalazło potwierdzenie w badaniach prezentowanych w niniejszej pracy”

Str. 128- pH powyżej 7 nie jest odczynem obojętnym!

Str. 138 – stwierdzenie niezrozumiałe „charakteryzuje się najniższymi wartościami współczynników....., co zostało potwierdzone w eksperymencie jako najmniejszy spośród badanych związków współczynnik akumulacji w osadach”.

## 6. Podsumowanie oceny pracy

Doktorantka na podstawie przeprowadzonych badań osadów dennych ze względu na zawartość zanieczyszczeń nieorganicznych i organicznych udowodniła prawdziwość postawionych tez. W szczególności wykazała zmienność stężenia substancji organicznych i mineralnych w osadach w zależności od dynamiki i charakteru zbiornika oraz od parametrów charakterystycznych dla osadów dennych.

Praca stanowi próbę samodzielnego rozwiązania problemu naukowego, który pozostaje w obszarze metod oceny stopnia zanieczyszczenia osadów dennych substancjami priorytetowymi. Moje krytyczne uwagi, w największym stopniu wynikające z błędów edytorskich, wykonania badań na małej liczbie prób osadu oraz niektórych wniosków nie wynikających jednoznacznie z badań, mają charakter polemiczny. Oczekuję, że staną się one przedmiotem dojrzałych, przemyślanych i rzeczowych odpowiedzi Doktorantki podczas publicznej obrony pracy, wszak atrybutem działalności naukowej jest ciągle spieranie się na argumenty.

## 7. Konkluzja końcowa

Dysertacja potwierdza znajomość ogólnej wiedzy teoretycznej Doktorantki w dyscyplinie inżynieria środowiska oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, dlatego stwierdzam, że oceniana praca doktorka „*pt. Ocena czynników wpływających na proces kumulacji wybranych substancji priorytetowych w osadach dennych zbiorników*”

*zaporowych na przykładzie zbiornika Klimkówka*” spełnia wymagania Ustawy o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. z 2003 r. Nr 65, poz. 595 z póź. zm.) i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony przed Komisją Doktorską powołaną przez Radę Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej – Państwowy Instytut Badawczy z siedzibą w Warszawie.

Warszawa, 22.05.2017 r

*/Małgorzata Wojtkowska/*