

Prof. dr hab. Irena Staneczko – Baranowska

Gliwice 09. 08. 2019

Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii

Wydział Chemiczny

Politechnika Śląska

OCENA

pracy doktorskiej mgr Karoliny CZARNY pt. „Wpływ hormonów na fitoplankton oraz metody ich oznaczania w środowisku wodnym”, wykonanej w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego.

Rozprawa doktorska Pani mgr Karoliny Czarny wykonana została pod kierunkiem Pani dr hab. Sławomiry Skrzypek – profesora UŁ. Kopromoterem była Pani dr hab. Renata Gadzała – Kopciuch – prof. UMK, a promotorem pomocniczym Pan dr Dominik Szczukocki.

Recenzowana praca dotyczy zanieczyszczenia ekosystemów wodnych substancjami, których obecność stwarza niebezpieczeństwo dla organizmów żyjących w wodach. Substancje te o działaniu endokrynnym są szeroko badane pod kątem ich wpływu na ryby i inne tzw. owoce morza, oznaczane są również w ściekach, w osadach dennych i wodach konsumpcyjnych. Bardzo niskie stężenia hormonów w wodach powierzchniowych powodują, że nadal oczekuje się opracowywania nowych, czulszych metod ich oznaczania.

Przesłana mi do oceny praca doktorska dotyczy obydwu zagadnień – wpływu hormonów na organizmy wodne, w tym przypadku na plankton, oraz opracowania skutecznej metody wydzielenia hormonów z wód i ich oznaczania. Organizmy planktonowe absorbują zanieczyszczenia zwłaszcza w okresie intensywnego rozwoju i tym samym w pewnym stopniu oczyszczają wody. Jednak efekt oczyszczania jest krótkotrwały, z uwagi na włączenie planktonu w łańcuch troficzny oraz depozycje na powierzchni osadów. Obserwuje się fluktuacje czasowe i przestrzenne tego zjawiska. Oprócz estrogenów steroidowych w wodach znajduje się wiele innych związków endokrynnie aktywnych, stąd duże trudności w ocenie potencjalnego wpływu złożonej mieszaniny na środowisko – zarówno ze względu na różnorodność strukturalną i możliwe interakcje.

Opracowanie metody wydzielenia konkretnych związków z szerokiego spektrum różnych zanieczyszczeń akwenów wodnych jest zamierzeniem ambitnym. Należy więc podkreślić, że Doktorantka podjęła się rozwiązania trudnego, aktualnego problemu w oparciu o nowoczesne procedury ekstrakcji i w konsekwencji oznaczenia badanych zanieczyszczeń.

Na pracę doktorską składa się autoreferat oraz kopie 4 publikacji będących podstawą rozprawy. Dodatkowo jedna publikacja jest w redakcji czasopisma po recenzjach. Publikacje dotyczą spójnej tematyki wpływu hormonów na organizmy planktonowe i opracowania skutecznych metod ich ekstrakcji i oznaczania technikami separacyjnymi. Prace zostały opublikowane w renomowanych czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej – w *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* (IF = 7,683), *Journal of Applied Phycology* (IF = 2,635), *Chemosphere* (IF = 5,108) i w *Journal of Separation Science* (IF = 2,516). Sumaryczny IF=17,942, średnio na jedną publikację IF=4,486. Wszystkie publikacje są wieloautorskie, jednak we wszystkich Doktorantka jest pierwszym autorem i autorem do korespondencji. Oświadczenia współautorów nie pozostawiają wątpliwości, że przedłożony do recenzji materiał jest dorobkiem Pani mgr Karoliny Czarny i od strony formalnej oceniam go jako jej doktorat.

W autoreferacie, we wstępie w sposób zwięzły a jednocześnie wyczerpujący przedstawiono na tle stanu wiedzy na świecie problem zanieczyszczenia środowiska hormonami, ich budowę, pochodzenie oraz dotychczas stosowane metody ich ekstrakcji z wód.

Kolejno jasno Autorka przedstawiła cel pracy – tj. określenie wpływu badanych hormonów pojedynczo i w mieszaninach na wzrost sinic i zielenic, wykorzystanie polimeru z odcisniętą cząsteczką do jednoczesnej ekstrakcji 6 hormonów i ich oznaczenie techniką HPLC.

Następna część autoreferatu zawiera omówienie badań, tj. opracowania procedur dotyczących określenia wpływu hormonów na wzrost fitoplanktonu, opracowanie procedur ekstrakcji hormonów z wody i walidacja metody. Tą część rozprawy kończą zamieszczone wyniki, dyskusja wyników i podsumowanie. Kolejne części pracy obejmują obszerny spis literatury i wykaz dorobku naukowego Doktorantki.

Trudna jest rola recenzentów w przypadku rozprawy doktorskiej opartej na cyklu już wcześniej opublikowanych prac w bardzo dobrych czasopismach. Oryginalność tematyki, prawidłowość stosowanych procedur analitycznych zostały już wcześniej ocenione przez recenzentów tych czasopism. Ustosunkuję się do najistotniejszych zagadnień i nowości naukowych.

W początkowym etapie pracy Doktorantka badała wpływ hormonów i ich mieszanin na wzrost 2 rodzajów sinic (*Anabena variabilis* i *Microcystis aeruginosa*) i 2 rodzajów zielenic (*Chorella vulgaris* i *Scenedesmus armatus*).

Oddzielnym problemem było stworzenie odpowiednich warunków do rozwoju i wzrostu badanych gatunków planktonu, a następnie monitorowanie zmian liczby komórek, biomasy i chlorofilu pod wpływem różnych stężeń hormonów. Autorka zaobserwowała , że w niektórych przypadkach niskie stężenia hormonów stymulowały wzrost fitoplanktonu. Wyniki z badań hormonów , podczas których stwierdziła silne działanie synergistyczne, porównała z wynikami badań innych autorów (zresztą nielicznymi). Jej badania potwierdziły większą toksyczność syntetycznego hormonu niż naturalnych estrogenów, wykazała większą odporność badanych sinic i zielenic na zanieczyszczenia hormonami aniżeli plankton badany przez innych oraz po raz pierwszy zbadała wpływ progestagenów i androgenów na wzrost fitoplanktonu.

Szczególą wartość pracy upatruję w ustaleniu zasad postępowania przy opracowaniu procedur analitycznych dla złożonych próbek. Próbki wód powierzchniowych to każdorazowo inna matryca, różne stężenia analitów dlatego uzyskanie informacji o aktualnym stanie środowiska i zmianach w nim zachodzących jest niemałym wyzwaniem dla analityka. W ramach pracy Doktorantka badała efekt matrycowy w celu sprawdzenia , czy inne składniki próbek mogą wpływać na wyniki oznaczeń analitów.

W drugiej części pracy przebadala 6 sorbentów , którymi były polimery z odciśniętą cząsteczką na bazie żelu krzemionkowego. Dokonała pełnej walidacji opracowanej metody, w której po etapie ekstrakcji do oznaczania hormonów stosowała technikę HPLC. Na tym etapie badań sprawdziła przydatność 4 kolumn chromatograficznych do procesu separacji badanych hormonów. W procesie ekstrakcji uzyskała dobre odzyski, metodę charakteryzowała dobra precyzja i praktycznie brak istotnego wpływu matrycy na sygnały analityczne.

Jak wcześniej zaznaczyłam , uwagi dotyczące badań z pewnością zostały wyjaśnione na etapie publikacji wyników, trudno na siłę poszukiwać błędów czy usterek . Autoreferat został przygotowany starannie, z wyraźnym określeniem celu i wykazaniem osiągnięć. Mam jedynie 2 pytania:

- Czy sprawdzono jakie są straty analitów podczas odsączania planktonu z próbek wód ?
- Jaka jest powtarzalność parametrów kolumnienek do spe , przygotowywanych przez upakowanie 500mg sorbentu z odciśniętą cząsteczką?

Przedstawiona do recenzji rozprawa obejmuje szerokie badania podstawowe, jednak w konsekwencji ukierunkowane na aplikację opracowanych procedur do próbek rzeczywistych. Zawiera w swojej treści istotne elementy nowości naukowej, które były również podstawą publikacji wyników w dobrych czasopismach naukowych. Wysoko oceniam recenzowaną pracę i stwierdzam, że rozprawa Pani mgr Karoliny Czarny w pełni spełnia kryteria ustawowe stawiane pracom doktorskim w Ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki, z późniejszymi zmianami.

Wnoszę do Wysokiej Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto biorąc pod uwagę aktualność tematyki, wysoką wartość poznawczą i aplikacyjną rozprawy, publikacje w renomowanych czasopismach i niezwykłą aktywność naukową poza danymi przedstawionymi w pracy doktorskiej Pani mgr Karoliny Czarny (łącznie 7 publikacji, o sumarycznym IF=22,447, współautor 2 monografii, 5 komunikatów ustnych i 57 posterów oraz jednego zgłoszenia patentowego) składam wniosek o wyróżnienie rozprawy (wniosek w załączeniu).

