

Prof. dr hab. Marzenna R. Dudzińska,
Wydział Inżynierii Środowiska
Politechnika Lubelska

Recenzja

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Marty Eweliny Kobusińskiej
„Wpływ emisji polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn i dibenzofuranów i ich pochodnych ze źródeł lądowych na stan środowiska Basenu Gdańskiego”

Podstawa formalna

Podstawą opracowania recenzji jest pismo G200-6110-387/2019 z dnia 28.05.2019 r. Dyrektora Instytutu Oceanologii UG. Formalną podstawą jest Ustawa z dnia 14 marca 2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, z późn. zm. (Dz. U. z 2016 r. poz. 882) i Rozporządzenie MNiSW z dnia 26.09.2016 r. (Dz. U. z 2016 r. poz. 1586) w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz postępowaniu o nadanie tytułu profesora.

Znaczenie podjętej tematyki badawczej

Do poważnych zagrożeń środowiska człowieka zaliczamy zwykle zmiany klimatu, wyczerpywanie się surowców, emisję zanieczyszczeń do atmosfery oraz degradację zasobów wodnych. Są to problemy, dotyczące całej ekosfery i zwykle wymagające rozwiązań na poziomie ponadnarodowym.

Chociaż ostatnio opinia publiczna bardziej pasjonuje się zanieczyszczeniami atmosfery, to degradacja zasobów wodnych, w tym zanieczyszczenia oceanu światowego, jest niezwykle istotna dla jakości środowiska człowieka.

Kolejnym problemem mającym bezpośredni wpływ na zdrowie człowieka jest rosnące stężenie trwałych zanieczyszczeń organicznych pochodzenia antropogennego, kumulujących się w łańcuchu troficznym, w tym przede wszystkim związków chloroorganicznych.

Autorka ocenianej rozprawy zaproponowała zbadanie zarówno poziomów dwóch wybranych prekursorów polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn i dibenzofuranów (PCDD/Fs) w środowisku Zatoki Gdańskiej, co ma bezpośredni

wpływ na badania nad poprawą jakości wód zatoki, jak i mechanizmów mających wpływ na ich sorpcję i kumulację w osadach dennych i wodach morskich, co ma znaczenie dla badań światowych nad przemieszczeniem się i przemianami związków chloroorganicznych w środowisku.

Ciekawy jest wybór pentachlorofenolu (PCP) i triklosanu (TCS) jako prekursorów polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn i dibenzofuranów. Są to związki wprowadzane świadomie do środowiska człowieka, jakkolwiek różniące się zasadniczo właściwościami.

PCP należy do trwałych związków organicznych (TZO) i jest, zarówno prekursorem wyżej chlorowanych PCDD/Fs w reakcjach biochemicznych, w tym w osadach dennych i ściekowych, jak i źródłem całego spektrum dioksyn, gdyż stosowany w Polsce produkt techniczny był w znaczącym stopniu zanieczyszczony PCDD/Fs. I jakkolwiek zaprzestano jego stosowania w wielu krajach już w latach 80-tych ubiegłego wieku, to w dalszym ciągu stanowi problem, gdyż potwierdzono mechanizmy jego uwalniania z gleb zanieczyszczonych PCP zarówno do wód, jak i do atmosfery.

Triklosan jest związkiem dopuszczonym do stosowania jako środek bakteriobójczy w kosmetykach i środkach higieny, a także jako dodatek np. do odzieży sportowej i butów, jakkolwiek określono maksymalny dopuszczalny limit. Ze względu na zastosowanie jest wprowadzany do środowiska głównie ze ściekami bytowymi i w 85% usuwany w oczyszczalni mechaniczno-biologicznej, ze względu na sorpcję na materii organicznej, co potwierdziła też Doktorantka. Z tego względu uważano go za niezbyt groźny dla środowiska i dopiero ostatnie lata przyniosły ograniczenia w stosowaniu.

Uważa się, że jego najważniejszym mechanizmem degradacji jest degradacja fotochemiczna, ale prowadzi też ona do powstawania niżej chlorowanych dioksyn, przede wszystkim dichloropochodnych.

Należy zatem pozytywnie ocenić zarówno wybór tematu przez Doktorantkę, jak i wybór badanych substancji.

Ogólna charakterystyka rozprawy

W odróżnieniu od klasycznych dysertacji, recenzowana rozprawa stanowi zbiór trzech prac opublikowanych w języku angielskim w czasopismach naukowych, których pierwszym autorem jest Doktorantka. Jest ona efektem badań prowadzonych w Instytucie Oceanografii UG od kilkunastu lat, w ramach różnych projektów

badawczych, w tym kierowanych przez współautorów publikacji, stanowiących merytoryczną podstawę ubiegania się o stopień doktora.

Trzy prace stanowiące zasadniczą część dysertacji zostały poprzedzone dwustronicowym streszczeniem w języku polskim i angielskim, oraz tekstem w języku polskim, na który składa się kilka rozdziałów, takich jak:

- Przedmowa, gdzie Autorka krótko odnosi się do regulacji prawnych dotyczących ochrony morskich zasobów wodnych;
- Wstęp, gdzie Doktorantka dokonuje uzasadnienia podjętych badań, w oparciu o literaturę, a w szczególności wyboru PCP i TCS jako badanych związków;
- Cele pracy, gdzie sformułowano kilka celów szczegółowych i określono zakres badań, niezbędny, aby te cele zrealizować;
- Tezy pracy, gdzie sformułowano trzy dość oczywiste, oparte na znanych danych literaturowych, tezy;
- Lista publikacji stanowiących podstawę pracy;
- Materiały i metody – gdzie opisano stosowane metody analityczne, zakres pomiarów i metody badawcze;
- Wyniki i dyskusja – gdzie skrótowo opisano i przedyskutowano wyniki przedstawione w trzech publikacjach, stanowiących merytoryczną podstawę rozprawy;
- Podsumowanie i wnioski – gdzie podsumowano wnioski z trzech publikacji;
- Literatura – czyli spis prac, które nie były wcześniej cytowane w publikacjach.

Na końcu pracy zamieszczono kopie oryginalnych tekstów publikacji stanowiących merytoryczną podstawę oraz oświadczenia współautorów.

Jakkolwiek układ pracy jest przejrzysty i spełnia wymagania ustawowe, to z punktu widzenia czytającego, wygodniej byłoby podrozdział: „Podsumowanie i wnioski” zamieścić na zakończenie, po załączonych artykułach. Kolejnym ułatwieniem dla czytającego byłoby zamieszczenie w rozdziale „Materiały i metody” mapy badanego akwenu z zaznaczonymi miejscami pobierania próbek. Takie informacje, w tym graficzne, znajdują się wprawdzie w załączonych publikacjach, zatem uwaga nie ma charakteru „wytknięcia braku” a jedynie odnosi się do wygody recenzenta. Szczególnie, że w poszczególnych publikacjach, jak wynika z dołączonych map i opisu, próbki były pobierane w różnych lokalizacjach.

W części wstępnej pracy zamieszczono także spis literatury, zawierający 22 pozycje. Są to pozycje cytowane jedynie w polskojęzycznej części wstępnej, a nie cytowane wcześniej w opublikowanych artykułach. Doktorantka jednak w części tej cytuje także prace, cytowane w artykułach stanowiących meritum rozprawy.

Ponownie, patrząc z punktu widzenia recenzującego rozprawę, dobrze byłoby te pozycje powtórzyć w spisie literatury ze strony 29, co nie wymagałoby przeszukiwania literatury we wszystkich artykułach, gdy chce się sięgnąć do źródeł.

Artykuły stanowiące podstawę dysertacji to:

Nr 1: *Optimisation of sample pretreatment method for the determination of triclosan in marine sediments by high-performance liquid chromatography and marine benthic quality assessment in the southern Baltic Sea*, opublikowany w *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, (IF=1,372, MNiSw = 20 pkt.);

Nr 2: *Partition of pentachlorophenol (PCP) between particulate and dissolved phases in the waters of the Vistula river mouth to the Gulf of Gdansk*, opublikowany w *Oceanological and Hydrobiological Studies*, (IF = 0,604, MNiSW = 15 pkt.);

Nr 3: *Factors determining the accumulation of pentachlorophenol – a precursor of dioxins in bottom sediments of the Gulf of Gdansk (Baltic Sea)*, opublikowany także w *Oceanological and Hydrobiological Studies*, (IF = 0,604, MNiSW = 15 pkt.).

Wszystkie publikacje są indeksowane w JCI i posiadają IF, jakkolwiek dwie ostatnie pozycje opublikowano w *Oceanological and Hydrobiological Studies*, czyli czasopiśmie wydawanym przez instytucję macierzystą Doktorantki.

Oceniając na podstawie tytułów, wydaje się, że nie stanowią one spójnej całości, jednak Autorka wiarygodnie uzasadniła zarówno wybór obu związków, jak i połączenie wyżej wymienionych prac w serię.

Praca złożona z artykułów już opublikowanych zwalnia zwykle recenzenta z obowiązku dokładnej analizy edycyjnej, jednak należy zauważyć, że w części wstępnej pracy brakuje czasami spacji a zasady interpunkcyjne języka polskiego są traktowane dość swobodnie.

Pewne literówki (np. 'form' zamiast 'from') można także zauważyć w opublikowanych artykułach w języku angielskim, choć to raczej uwagi do wydawnictwa i jego edytorów.

Ocena merytoryczna

W rozdziale zatytułowanym „Cele pracy”, Doktorantka rzeczywiście nie podaje jednego celu badań, a kilka powiązanych zagadnień, takich jak:

- poznanie czynników kształtujących proces kumulacji TCS i PCP w układzie osady denne – woda - organizmy morskie;

- wykorzystanie teorii podziału równowagowego, opisanego modelem KOCWINTM, do ustalenia *in silico* stężeń triklosanu w wodach interstycjalnych osadów dennych;
- ocenę zagrożenia triklosanem organizmów makrozoobentosowych;
- określenie stopnia oddziaływania Wisły na stan zanieczyszczenia Basenu Gdańskiego prekursorami PCDD/Fs.

Jest to zatem kilka celów szczegółowych, przedstawionych w prezentowanych publikacjach, brak natomiast sformułowania jednego celu głównego pracy.

Taki cel, określony jako: „Poznanie czynników kształtujących proces dopływu oraz kumulacji triklosanu i pentachlorofenolu, prekursorów polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn i dibenzofuranów w środowisku przyujściowym rzeczonym i morskim w układzie osady denne – woda – organizmy, z wykorzystaniem opracowanych, nowych procedur analitycznych triklosanu i pentachlorofenolu w osadach dennych (HPLC), metod bioanalitycznych (test Microtox) oraz technik chemoinformatycznych (EPISuiteTM, model KOCWIN) w celu kompleksowej oceny zagrożenia ekosystemu bentosowego Basenu Gdańskiego tymi substancjami, w nawiązaniu do literaturowych parametrów ekotoksykologicznych”, został sformułowany tylko w streszczeniu pracy (po polsku i angielsku), na stronach 5 i 7, odpowiednio.

Badania nad triklosanem podsumowuje tylko jedna z trzech publikacji, praca nr.1. zatytułowana: *Optimisation of sample pretreatment method for the determination of triclosan in marine sediments by high-performance liquid chromatography and marine benthic quality assessment in the southern Baltic Sea*, zamieszczona jako pierwsza, jakkolwiek została opublikowana w roku 2018, jako ostatnia z serii, i w tej publikacji Doktorantka deklaruje największy udział własny (85%).

W publikacji tej opisano zarówno optymalizację autorskiej propozycji obróbki wstępnej próbek dla analizy triklosanu, jak i zmierzone stężenia triklosanu w badanym materiale.

Publikacja nr 2: *Partition of pentachlorophenol (PCP) between particulate and dissolved phases in the waters of the Vistula river mouth to the Gulf of Gdansk*, opublikowana w roku 2016, gdzie udział Doktorantki określono na 70% oraz publikacja nr 3: *Factors determining the accumulation of pentachlorophenol – a precursor of dioxins in bottom sediments of the Gulf of Gdansk (Baltic Sea)*, opublikowana w roku 2014, są poświęcone badaniom nad PCP, w szczególności korelacjom jego stężeń ze stężeniem substancji zawieszanej i akumulacją w osadach.

Prace zostały opublikowane i zweryfikowane przez recenzentów, zastosowano w nich wiele metod badawczych, dobranych poprawnie. Niektóre z metod analitycznych usprawniono. Ponieważ zakres badań w ocenianej rozprawie mieści się w tematyce badawczej zespołu naukowego, w którym pracuje Doktorantka, w publikacjach wykorzystano wyniki z lat wcześniejszych, w uzyskaniu których Doktorantka prawdopodobnie nie uczestniczyła. Nie jest to zarzut formalny, ponieważ w pracach znajdują się odpowiednie odniesienia literaturowe, nasuwają się jednak pewne pytania merytoryczne, wymagające wyjaśnienia.

Uwagi - pytania:

- Proszę podać na jakiej podstawie jakich przesłanek weryfikowano zależność stężeń TCS i PCP, mierzonych w latach 2011-2015 ze stężeniem wybranych kongenerów PCDD/Fs pobieranych wprawdzie w tym samym regionie, ale znacznie wcześniej - w latach 2007-2008, ponieważ wyniki pomiarów tych ostatnich opublikowano w 2011 roku.
- Podobnie uzasadnienia wymaga szukanie korelacji pomiędzy SPM mierzonym w latach 2002-2006 z PCP mierzonym w okresie marzec-grudzień 2014 (publikacja nr 2).
- Czy przeprowadzono badania własne potwierdzające tezę pierwszą, że emisja lądowa i dopływ rzeczny to główne źródła PCDD/Fs, PCP i TCS w Basenie Gdańskim – czy jest to tylko oczywiste stwierdzenie na podstawie literatury?
- Wprawdzie w celach szczegółowych sformułowanych na stronie 13 pracy jest mowa tylko o czynnikach kształtujących proces kumulacji TCS i PCP, ale w streszczeniu na stronie 5, jako cel główny podano także: „*poznanie czynników kształtujących proces dopływu oraz kumulacji triklosanu i pentachlorofenolu*”, proszę zatem o kilka słów na temat czynników kształtujących proces dopływu, szczególnie, że cała rozprawa została zatytułowana „*Wpływ emisji polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn i dibenzofuranów i ich pochodnych ze źródeł lądowych na stan środowiska Basenu Gdańskiego*”.

Podsumowanie

Niezależnie od kilku uwag krytycznych oraz pytań, należy stwierdzić, że Doktorantka wykazała umiejętności formułowania i rozwiązywania problemu naukowego, poprawnej prezentacji uzyskanych wyników, ich krytycznej analizy oraz wyciągania wniosków. Przeprowadzone badania zostały dobrze udokumentowane, zastosowano prawidłowe metody badawcze. Nowe metody procedury analityczne zostały zweryfikowane i udokumentowane.

Na podstawie lektury zarówno polskiej części dysertacji, jak i opublikowanych prac, można stwierdzić, że badania przeprowadzone przez Doktorantkę oraz dyskusja

ich wyników wnosi istotnych wkład w badania nad związkami chloroorganicznymi w środowisku i zawiera elementy nowości naukowej.

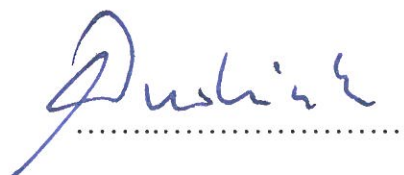
Za najważniejsze osiągnięcia należy uznać:

- określenie poziomu zanieczyszczenia Basenu Gdańskiego PCP i TCS, w wodach, osadach i mikroorganizmach;
- potwierdzenie ciągłego dopływu TCS do wód zatoki Gdańskiej;
- potwierdzenie, że wpływ na kumulację badanych związków chloroorganicznych ma stężenie materii organicznej;
- powiązanie wzmożonej kumulacji TCS i PCP z morfolitologicznymi warunkami dna morskiego;
- dokonanie oceny ekotoksykologicznej Basenu Gdańskiego.

Wniosek końcowy

Uwzględniając wszystkie elementy oceny należy stwierdzić, że rozprawa doktorska zawiera oryginalne badania naukowe i spełnia kryteria ustawowe dla prac doktorskich, zatem rekomenduję Radzie Instytutu Oceanografii Uniwersytetu Gdańskiego dopuszczenie mgr Marty Eweliny Kobusińskiej do publicznej obrony.

Lublin, 25.07.2019 r.



.....