



Katedra
Chemii
Analitycznej

Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

tel. 058 347 10 10 – Kierownik Katedry

058 347 19 10 – Sekretariat

058 347 21 10 – Laboratorium

fax. 058 347 26 94

E-mail: chemanal@pg.gda.pl

Gdańsk, 05.09.2020r.

Prof. dr hab. inż. Żaneta Polkowska
Katedra Chemii Analitycznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska

Recenzja pracy doktorskiej pt.:

„Karotenoidy w osadach jako wskaźniki zmian zachodzących w środowisku morskim”

„Carotenoids in sediments as markers of changes in the marine environment”

Autor: mgr inż. Magdalena Krajewska

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska autorstwa Pani mgr Magdaleny Krajewskiej wpisuje się w nurt działań naukowych ukierunkowanych na poszukiwanie idealnych (albo raczej prawie idealnych) wskaźników (najlepiej uniwersalnych) stanu środowiska morskiego i zachodzących w nim zmian. Do tego celu postanowiono wykorzystać grupę związków nazwanych Karotenoidami. Karotenoidy to związki chemiczne pochodzenia naturalnego, rozpowszechnione zarówno w środowisku lądowym jak i wodnym, w tym również w morskim. Wyróżniamy dwie grupy tych związków: karoteny oraz ksantofile.

Opisane w literaturze przykłady zastosowania karotenoidów dotyczą wykorzystywania ich jako wskaźnika procesów zachodzących w przeszłości w środowisku wodnym, jako wskaźnika biomasy roślinnej a także jako wskaźnika składu taksonomicznego fitoplanktonu. Dodatkowo na podstawie analizy karotenoidów w osadach można określić zmiany klimatu w przeszłości.

Oznaczanie karotenoidów w osadach nie jest zadaniem prostym ponieważ związki te charakteryzują się niejednakową trwałością i polarnością a także występują w próbkach na różnych poziomach stężeń. A stężenie i skład karotenoidów w osadach zależy od czynników takich jak: produkcja pierwotna, skład taksonomiczny fitoplanktonu, szybkość sedymentacji i akumulacji oraz warunków hydrologicznych, którymi charakteryzuje się obszar badawczy. Identyfikację karotenoidów rozpoczęto w latach czterdziestych ubiegłego stulecia i dotychczas zidentyfikowano około 800 tych związków. Do ich oznaczania najczęściej stosowano technikę cienkowarstwowej chromatografii cieczonej i były to oznaczenia wyłącznie jakościowe. Obecnie oznacza się tę grupę związków ilościowo stosując technikę wysokosprawnej chromatografii cieczonej w różnych jej odmianach.

Recenzowana praca doktorska była wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Grażyny Kowalewskiej i dr hab. inż. Małgorzata Szymczak-Żyły w Pracowni Chemicznych Zanieczyszczeń Morza w Instytucie Oceanologii Polskiej Akademii Nauk. Dysertacja liczy 160 stron, zawiera takie części jak: streszczenie po angielsku, streszczenie po polsku, listę publikacji składających się na prace doktorską oraz spis oświadczeń współautorów opublikowanych prac. Streszczenie (po angielsku i po polsku) zawiera takie części jak Wstęp, Cel pracy, Materiały i metody, Wyniki i dyskusja oraz Wnioski.

Brakuje mi szerszego przeglądu literatury wprowadzającego w tematykę pracy. Pozwoliłoby to na określenie w jaki sposób przeprowadzone badania wpisują się w już w istniejącą wiedzę. Niewielki przegląd stanu wiedzy (przedstawiony we Wstępie Streszczenia) wykonany jest w oparciu o znane w świecie naukowym prace opublikowane w znacznej części po 2000 roku. Literatura dotycząca tematyki pracy jest także przedstawiona we wprowadzeniach do każdej publikacji, która stanowi podstawę doktoratu.

Celem rozprawy doktorskiej było wykonanie badań pozwalających na:

- porównanie karotenoidów występujących we współczesnych osadach różnych rejonów przybrzeżnych Europy Północnej i głębokich osadach z Zatoki Gdańskiej;
- sprawdzenie czy karotenoidy są uniwersalnymi wskaźnikami stanu środowiska morskiego i zachodzących w nim zmian.

Jako obszary badawcze wybrano akweny położone pod różnymi szerokościami geograficznymi półkuli północnej, o zróżnicowanej produkcji pierwotnej, których osady powstawały w różnych warunkach hydrologicznych i klimatycznych.

Szczegółowy program badań uwzględniał odpowiedzi na szczegółowe pytania dotyczące:

- produkcji pierwotnej – gdzie wskaźnikiem zmian produkcji pierwotnej w osadach są chloropigmenty-a, czyli chlorofil-a i jego barwne pochodne ;
- składu taksonomicznego fitoplanktonu – ponieważ organizmy fitoplanktonowe zawierają różne karotenoidy, zatem oznaczając te związki w osadach można wnioskować o składzie taksonomicznym fitoplanktonu badanego obszaru;
- zmiany klimatu - określenie wpływu zmian klimatu na produkcję pierwotną i skład taksonomiczny fitoplanktonu.

Aby odpowiedzieć na te pytania zaplanowano następujące etapy prowadzenia badań (które w skrócie opisano w streszczeniu – Materiały i metody):

Obszar badań obejmował Zatokę Gdańską, fiordy norweskie (Oslofjorden/ Drammensfjorden) oraz fiordy zachodniego Spitsbergenu (Hornsund, Adventfjorden, Kongsfjorden, Raudfjorden), największej wyspy archipelagu Svalbard.

Brakuje mi w tym krótkim opisie (na początku) mapy, która obrazowałaby wszystkie obszary, na których pobierano próbki (tylko w publikacjach są konkretne obszary, na których prowadzono badania). Pokazałoby to jak szeroko zaplanowano badania i jak bardzo ambitna była to praca.

Jako materiał do badań wykorzystano osady morskie. Pojawiło tu się takie zdanie, którego nie rozumiem: „...Większość prac analitycznych na temat karotenoidów dotyczyła materiałów roślinnych, często mieszanin wzorców, stosunkowo rzadko osadów, a jeszcze rzadziej osadów morskich...” – proszę o wyjaśnienie.

W celu uzyskania wyników zastosowano opisane wcześniej techniki ekstrakcji służące do przygotowania próbek w celu oznaczania karotenoidów a następnie technikę wysokosprawnej chromatografii cieczowej. W streszczeniu brakuje mi zebrania kompleksowej informacji na temat stosowanych technik analitycznych od etapu przygotowania próbek, poprzez walidację metod a następnie oznaczanie wybranych związków. Niezbędne będzie to w autoreferacie.

Cel naukowy rozprawy został poprawnie i logicznie sprecyzowany. Cel osiągnięto poprzez oznaczenie karotenoidów (w tym również sumy) w próbkach osadów oraz w próbkach wody morskiej. β -karoten oraz suma oznaczanych w osadach karotenoidów mogą być wartościowymi wskaźnikami do śledzenia zmian produkcji pierwotnej badanego akwenu. Inne karotenoidy sprawdziły się jako wskaźniki składu taksonomicznego fitoplanktonu. Karotenoidy zastosowano także z powodzeniem jako paleowskaźniki do rekonstrukcji zmian składu taksonomicznego oraz

zakwitów fitoplanktonowych i sinicowych. Zaproponowano również wskaźnik karotenoidowy dla osadów do śledzenia zmian klimatu.

Prace eksperymentalne zostały przez Doktorantkę prawidłowo zaplanowane oraz wykonane w staranny sposób co pozwoliło na realizację założonych zadań. Uzyskane wyniki zostały omówione w sposób rzeczowy i wyczerpujący. Przeprowadzane badania pozwoliły Doktorantce na zrealizowanie założonych celów pracy.

Wyniki swoich badań Doktorantka przedstawiła w sześciu wieloautorskich publikacjach, gdzie **w czterech jest pierwszą** (z czego w dwóch jest jeszcze autorem korespondencyjnym) a w dwóch drugą autorką:

[1] *Carotenoid determination in recent marine sediments - practical problems during sample preparation and HPLC analysis.* **Krajewska M.**, Szymczak-Żyła M., Kowalewska G. *Current Chemistry Letters*. 2017. Vol. 6. 91-104.

[2] *Tracking trends in eutrophication based on pigments in recent coastal sediments.* Szymczak-Żyła M., **Krajewska M.**, Winogradow A., Zaborska A., Breedveld G.D., Kowalewska G. *Oceanologia*. 2017. Vol. 59. 1-17.

[3] *Canthaxanthin in recent sediments as an indicator of heterocystous cyanobacteria in coastal waters.* **Krajewska M.**, Szymczak-Żyła M., Kobos J., Witak M., Kowalewska G. *Oceanologia* 2019. Vol. 61. 78-88.

[4] *Algal pigments in Hornsund (Svalbard) sediments as biomarkers of Arctic productivity and environmental conditions.* **Krajewska M.**, Szymczak-Żyła M., Kowalewska G. *Polish Polar Research*. 2017. Vol. 38. 423-443.

[5] *Climate change impact on primary production and phytoplankton taxonomy in Western Spitsbergen fjords based on pigments in sediments.* **Krajewska M.**, Szymczak-Żyła M., Tylmann W., Kowalewska G. *Global and Planetary Change*. 2020. Vol. 189. 103158

[6] *Present and Past-Millennial Eutrophication in the Gulf of Gdańsk (Southern Baltic Sea).* Szymczak-Żyła M., **Krajewska M.**, Witak M., Ciesielski T.M., Ardelan V.M., Jenssen B.M., Winogradow A., Filipkowska A., Lubecki L., Zamojska A., Kowalewska G. *Paleoceanography and Paleoclimatology*. 2019. Vol. 34. 136-152

Opublikowanie wyników pracy wskazuje jednoznacznie, że podjęta problematyka, postawione pytania naukowe, zakres prac i sposób ich realizacji zostały przez środowisko naukowe ocenione jako poprawne i wartościowe naukowo.

Za najważniejsze osiągnięcia Doktorantki, przedstawione w rozprawie uważam:

Karotenoidy jako grupa związków są uniwersalnym wskaźnikiem ale nie można wskazać jednego karotenoidu jako uniwersalnego wskaźnika stanu środowiska morskiego. Praca doktorska Pani Magdaleny Krajewskiej pokazuje bardzo oryginalne podejście do tego tematu. Publikacja analityczna [1] podsumowuje wyniki wielu doświadczeń z wykorzystaniem naturalnych próbek morskich oraz wpływ różnych czynników, często nie branych pod uwagę przez badaczy morza, na wyniki analizy karotenoidów. Jest duże zapotrzebowanie na takie prace, gdyż rzadko kiedy badacze morza analizujący związki organiczne są chemikami. Praca ta cieszy się też dużym zainteresowaniem, co widać na platformach naukowych. Z pozostałych publikacji każda wnosi sporo nowości do wiedzy na temat analizy karotenoidów w środowisku, ale także na temat środowiska morskiego w różnych rejonach świata. Pozostałe publikacje dotyczą nie tylko badania związków z grupy karotenoidów ale także środowiska morskiego (np. eutrofizacji i zakwitów sinicowych współczesnych i w przeszłości, [2,3,6], zmian klimatu na Spitsbergenie [5]).

Ciekawi mnie jeszcze czy istnieją jakieś inne grupy związków, którą można by wykorzystać jako wskaźniki stanu środowiska morskiego i zachodzących w nim zmian?

Oprócz publikacji Doktorantka jest też współautorką 18 wystąpień konferencyjnych (w tym 8 prezentacji ustnych). Otrzymała trzy dodatkowe stypendia naukowe. Ponadto Doktorantka uczestniczyła w czterech rejsach badawczych (w tym trzech w obszary fiordów Spitsbergenu).

Uważam, że Doktorantce w pełni udało się zrealizować wszystkie postawione przed nią zadania i osiągnąć założony cel pracy.

Wniosek końcowy:

Reasumując, uważam, że recenzowana rozprawa doktorska w pełni spełnia wymogi stawiane tego typu pracom, zgodnie z ustawą z dnia 14 marca 2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (z późniejszymi zmianami), dlatego też wnoszę do Rady Instytutu Oceanologii Polskiej Akademii Nauk o dopuszczenie mgr inż. Magdaleny Krajewskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Z uwagi na

obszerny zakres prac, wysoki poziom naukowy rozprawy (całkowity IF = 13,674), biegłość poruszania się Doktorantki w omawianej tematyce i wiele aspektów przedstawionych w pracy stanowiących nowość naukową wnioskuję do Wysokiej Rady o rozważenie wyróżnienia przedstawionej mi do oceny rozprawy doktorskiej.



WYDZIAŁ CHEMICZNY
Politechniki Gdańskiej
Katedra Chemii Analitycznej

Z. Polkowska

prof. dr hab. inż. Żaneta Polkowska