

Dr hab. n. farm. Małgorzata Grembecka
Katedra i Zakład Bromatologii
Wydział Farmaceutyczny
Gdański Uniwersytet Medyczny
80-416 Gdańsk
Al. Gen. J. Hallera 107

Gdańsk, dn. 04.12.2023 r.

Recenzja

pracy doktorskiej Pani mgr Martyny Saby

**pt.: „Badanie oddziaływania odlewni metali nieżelaznych na pobliski ekosystem leśny:
wpływ emisji metali ciężkich na glebę i grzyby”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego pod kierunkiem Pana prof. dr hab. Jerzego Falandysza.

Człowiek jako organizm żywy jest jednym z elementów przyrody, dlatego też zmiany w środowisku naturalnym mają bezpośredni wpływ na jego zdrowie. Pierwiastki odgrywają kluczową rolę w organizmie człowieka, a szczególnie w regulacji metabolizmu komórkowego. Ich pobranie zależy nie tylko od ich zawartości w pożywieniu, lecz także od stanu organizmu, jego wieku oraz zanieczyszczenia środowiska. Pierwiastki takie jak ołów, kadm i rtęć stanowią znaczne zagrożenie dla zdrowia człowieka i mogą być przyczyną poważnych schorzeń. Nadmierna ekspozycja człowieka na metale ciężkie jest spowodowana intensyfikacją działalności gospodarczej, przetwarzaniem technologicznym żywności oraz znaczną wybiórczą zdolnością kumulacji niektórych pierwiastków. Szczególnie niebezpieczne są zmiany w zawartości metali ciężkich w glebie, których nadmierna koncentracja może doprowadzić do zwiększonego ich pobrania przez rośliny oraz grzyby, a tym samym wprowadzenia do łańcucha pokarmowego ludzi i zwierząt. Z tego też względu ocena zanieczyszczenia środowiska naturalnego w kontekście potencjalnych zagrożeń ekotoksykologicznych powinna być prowadzona systematycznie celem zapewnienia bezpieczeństwa zdrowotnego.

W ten interesujący trend wpisują się badania Pani mgr Martyny Saby, której celem rozprawy doktorskiej była ocena stopnia zanieczyszczenia wybranymi pierwiastkami metalicznymi i

metaloidami (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Tl, U i Zn) gleby na terenie wioski Sobowidz i Lasu Sobowidzkiego przez odlewnię metali nieżelaznych. Ponadto, Doktorantka postawiła sobie za cel poznanie składu pierwiastkowego owocników różnych gatunków grzybów wielkoowocnikowych z Lasu Sobowidzkiego, co miało pozwolić na oszacowanie emisji metali i metaloidów z odlewni do okolicznego środowiska przyrodniczego.

Ustosunkowując się do tak sformułowanych zadań badawczych można uznać, że Doktorantka przekonująco uzasadniła potrzebę podjęcia się ich realizacji, skądinąd poprawnie zaplanowanych, a następnie w pełni zrealizowanych. Tematyka pracy doktorskiej Pani mgr M. Saby została trafnie dobrana i ważna jest nie tylko z naukowego, ale również praktycznego punktu widzenia.

Na uwagę zasługuje fakt, że część badań wchodzących w skład rozprawy doktorskiej realizowana była w ramach grantu Preludium 12 nr 2016/23/N/NZ9/02746 przyznanego przez Narodowe Centrum Nauki. Projekt zatytułowany był „Badanie oddziaływania odlewni metali nieżelaznych na pobliski ekosystem leśny: wpływ emisji metali ciężkich na glebę i grzyby”.

Od strony formalnej, rozprawa doktorska Pani Martyny Saby jest monografią z zachowaniem podziału na rozdziały i podrozdziały. Układ opracowania jest typowy, odpowiadający wymogom stawianym pracom doktorskim. Obejmuje ono spis treści, wprowadzenie, hipotezy badawcze, zakres badań, część opisową oraz eksperymentalną, na którą składają się materiały i metody badań, wyniki badań i ich omówienie, podsumowanie i wnioski. Na końcu rozprawy znajduje się 13 obszernych załączników (50 stron druku), spis literatury oraz streszczenia w języku polskim i angielskim. Praca łącznie liczy 141 stron druku i zawiera 15 tabel, 16 rysunków oraz 145 pozycji piśmiennictwa uporządkowanego w kolejności alfabetycznej. Cytowane prace zostały dobrane odpowiednio do tematyki pracy i w większości zostały opublikowane nie dawniej niż 10 lat temu.

Część teoretyczna pracy została podzielona na kilka podrozdziałów, dotyczących m.in. miejsca pobierania próbek (Sobowidza), w tym charakterystyki przyrodniczo-leśnej, gleby, obiektów przemysłowych oraz charakterystyki pierwiastków badanych w glebie i grzybach.

W tej części Autorka wprowadza czytelnika w zagadnienia istotne dla opisanych później badań. W trakcie lektury tej części pracy nasunęły mi się następujące uwagi:

- Zastanawia mnie fakt wykorzystania przez Autorkę dysertacji obszernego cytatu z publikacji Rutkowskiej i in. (2022b) na stronie 15, zamiast opisanie tego zagadnienia własnymi słowami.
- Zdanie na str. 17. „W przypadku koźlarza babki (*Leccinum scabrum*) przy średniej zawartości rtęci...” wymaga podania cytowania źródłowej pracy.
- W podpunkcie 4.2.4 fragment od „Grzybobranie kojarzy się z lasem...” powinien stanowić oddzielny podpunkt dotyczący ogólnego opisu grzybów.

W części doświadczalnej Dyplomantka przedstawiła opis badanego materiału, miejsca pobrania próbek i ich przygotowania do analizy oraz opisała metodyki analiz chemicznych wraz z kontrolą jakości pomiarów analitycznych. Praca nie budzi zastrzeżeń od strony planu badań, materiału, zastosowanej metodologii i doboru metod analitycznych. Zaprezentowane w rozprawie wyniki badań uświadamiają czytelnikowi jak duży wysiłek i zaangażowanie włożyła Doktorantka w realizację postawionych przed nią zadań badawczych.

W wyniku przeprowadzonych badań Doktorantka wykazała podwyższone poziomy Hg w większości próbek materiału glebowego, co może mieć związek z wcześniejszą działalnością odlewni metali żelaznych, gdyż nie zidentyfikowano innego źródła na tak dużą skalę. Dodatkowo wykazała nieco podwyższone zawartości Cd, Pb i Ni w części materiału grzybowego (niektóre jadalne gatunki grzybów) co może mieć związek z zanieczyszczeniem powierzchniowych warstw gleby w lesie Sobowidzkim.

Recenzja nie byłaby pełna, gdyby nie zawierała uwag krytycznych, chociaż niektóre z nich mają charakter polemiczny. Spodziewam się, że w czasie obrony pracy Doktorantka ustosunkuje się przynajmniej do większości z nich:

1. Tytuł pracy obejmuje jedynie metale ciężkie, podczas gdy celem pracy jest również ocena zawartości innych pierwiastków metalicznych jak i metaloidów. Moim zdaniem tytuł dysertacji powinien uwzględniać ten fakt.

2. W trakcie pisania obszernego dzieła dość trudno jest uniknąć literówek, podwójnych/brakujących spacji, niekonsekwentnej pisowni niektórych wyrazów, co można zaobserwować w recenzowanej pracy. Przykładowo, Dyplomantka stosuje albo pełne nazwy pierwiastków, bądź też ich symbole. Moim zdaniem, po wprowadzeniu symboli powinny być one konsekwentnie używane w przekroju całej rozprawy. Ponadto, pisownia mL czasami jest z małą literą l, a czasami z dużą. Wszędzie powinna być przestrzegana jednolita pisownia, tj. mL. Podobnie dotyczy to pisowni innej stosowanej w rozprawie jednostki objętości, a mianowicie L.
3. Nagłówki tabel powinny znajdować się w pierwszym wierszu tabeli na każdej stronie - znacząco ułatwiłoby to zapoznawanie się z wynikami.
4. W punkcie 5.1. brakuje informacji na temat łącznej liczby analizowanych próbek grzybów.
5. Tabela 2 ma tytuł niezgodny z zawartością. W tytule jest podana mediana, rozstęp i współczynnik zmienności, podczas gdy w tabeli nie ma żadnej z tych wartości.
6. Autorka w tabeli 2 i 4 podaje odzysk (jako miarę dokładności) jednak brakuje informacji na temat względnego odchylenia standardowego (jako miary precyzji).
7. Rysunek 11 charakteryzuje się bardzo małą czytelnością.
8. Na str. 41 Autorka pisze, że „zawartość Ag w „powierzchniowych poziomach polskich gleb” nie przekracza wartości 1 mg kg^{-1} (gdzie indziej mieści się w zakresie 0,03- 0,1 mg kg^{-1}), ale jest brak szerszych danych dla gleb leśnych.” Co Autorka miała na myśli pisząc „gdzie indziej”? Brakuje też odniesienia literaturowego do tej części.
9. Na str. 42 mgr M. Saba informuje, że „W części próbek pobranych powierzchniowych warstw gruntów i gleb leśnych maksymalna zawartość Cd ($1,3 \text{ mg kg}^{-1} \text{ m.s.}$) zdecydowanie przekraczała wartości (średnia) podane dla gleb z różnych rejonów świata.” Brakuje odniesienia literaturowego do drugiej części zdania jak również podania tej wartości.

10. W większości tabel brakuje legend dotyczących skrótów (C, K, T) lub wartości LOQ i LOD.
11. Brak jest konsekwencji w prezentacji wyników w obrębie Tabeli 13, gdyż każda strona ma inny format.
12. W załączniku 10 jest niewłaściwy tytuł zaprezentowanych rycin, które przedstawiają wyniki w postaci udziału procentowego. Ponadto czytelność tych rycin nie jest wystarczająca, aby w pełni móc się zapoznać z wynikami.
13. W rozprawie nie została zacytowana pozycja literaturowa umieszczona w spisie bibliograficznym, tj. UE (2008), tj. Commission Regulation (EC) No 629/2008 of 2: Amending Regulation (EC) No 1881/2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Off. J. European Union. 372008L173/6–9.

Mam też kilka pytań dotyczących metodyki pracy i wyników:

- Dlaczego w Tabeli 7 Autorka podaje liczbę próbek w przybliżeniu (~100 lub ~200) lub >wartość (Tabela 8, 10, 13, 14), ewentualnie brak danych (Tabela 14). Liczba próbek powinna być jasno określona. Proszę o przedstawienie sumaryczne, ile w rzeczywistości było badanych próbek grzybów, z podziałem na gatunki. Ponadto nie zamieszczono w pracy informacji kto dokonał klasyfikacji zebranych grzybów.
- W pracy brakuje statystycznego opracowania wyników, które znacząco przyczyniłyby się do interpretacji uzyskanych danych i głębszej analizy powiązań zawartości pierwiastków w glebie i grzybach. Czy Doktorantka zaobserwowała takie zależności, jeżeli tak, to jakie były wnioski? Zważywszy na bogatą i różnorodną bazę danych pomiarowych czy celowym nie byłoby zastosować do przetworzenia danych oryginalnych wielowariancyjnych techniki chemometrycznych, np. CA, PCA, czy FA?
- Autorka na stronie 60 pracy jak również w podsumowaniu wskazuje, że „grzyby leśne pozyskiwane tamże, po przetworzeniu kulinarnym, nie wydają się wnosić ryzyka toksykologicznego”. Na jakiej podstawie Doktorantka wyciąga taki wniosek? Niestety w pracy nie ma odniesienia do maksymalnych dopuszczalnych poziomów

zanieczyszczenia grzybów, jak i tymczasowego dopuszczalnego pobrania dla metali toksycznych, tj. Cd czy Hg. Myślę, że warto by dokonać takiego oszacowania ryzyka zdrowotnego i przedstawić wyniki podczas obrony dysertacji.

Wymienione w recenzji niedociągnięcia, nie wpływają znacząco na ogólną dobrą ocenę pracy. Należy podkreślić, że Doktorantka dzięki dużemu nakładowi pracy uzyskała bardzo wiele cennych wyników wartych opublikowania, jak również zdobyła fundusze na przeprowadzenie swoich badań (grant Preludium).

Podsumowując, oceniam pozytywnie zakres prac badawczych zaprezentowanych w niniejszej dysertacji, ze względu na ich charakter nie tylko poznawczy, ale również użytkowy. Rozwiązanie zadań badawczych wymagało od Doktorantki dużego zaangażowania, biegłości analitycznej, determinacji, a także dociekliwości przy interpretacji danych pomiarowych. Uzyskane przez nią wyniki przyczyniają się do wzbogacenia naszej wiedzy dotyczącej zanieczyszczenia środowiska metalami i metaloidami.

Przedłożona do oceny **rozprawa doktorska Pani mgr Martyny Saby pt. „Badanie oddziaływania odlewni metali nieżelaznych na pobliski ekosystem leśny: wpływ emisji metali ciężkich na glebę i grzyby”** w pełni spełnia wymagania ustawowe stawiane pracom doktorskim. Wobec tego mam zaszczyt przedstawić Wysokiej Radzie Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Gdańskiego wniosek o dopuszczenie Pani mgr Martyny Saby do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

KIEROWNIK
Katedry i Zakładu Bromatologii
Uniwersytetu Medycznego
Martyna Grembecka
dr hab. farm. Małgorzata Grembecka