załącznik 3

Autoreferat

dr inż. Izabela Natalia Jośko

LUBLIN

2021-10-18

1. Imię i nazwisko

Izabela Natalia Jośko

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

2010 **Magister inżynier rolnictwa**
Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, Wydział Agrobioinżynierii
„Geneza, ewolucja, klasyfikacja mad"
Promotor: dr. hab. Sławomir Ligęza, prof. Uczelni

2015 **Doktor nauk rolniczych – ochrona i kształtowanie środowiska**
Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, Wydział Agrobioinżynierii
„Toksyczność wybranych nanocząsteczek (ZnO, TiO_2, Ni) w różnych matrycach środowiskowych"
Promotor: prof. dr hab. Patryk Oleszczuk
Recenzenci: prof. dr hab. Cezary Kabała, prof. dr hab. Lidia Wolska

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych

- 01/06/2011-21/12/2011 wolontariusz
  Instytut Gleboznawstwa, Inżynierii i Kształtowania Środowiska,
  Wydział Agrobioinżynierii, Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie
- 01/01/2012-30/04/2014 starszy referent techniczny
  Instytut Gleboznawstwa, Inżynierii i Kształtowania Środowiska,
  Wydział Agrobioinżynierii, Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie
- 01/03/2015-30/05/2017 adiunkt
  Instytut Genetyki, Hodowli i Biotechnologii Roślin
  Wydział Agrobioinżynierii, Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie
- 05/07/2016-22/12/2016 visiting researcher
  Future Industries Institute
  University of South Australia, Adelaide, Australia
- 01/06/2017-31/05/2019 adiunkt
  Katedra Biochemii
  Wydział Medycyny Weterynaryjnej, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie
- 01/06/2019- obecnie adiunkt
  Instytut Genetyki, Hodowli i Biotechnologii Roślin
  Wydział Agrobioinżynierii, Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2

Jako osiągnięcie naukowe przedkładam monotematyczny cykl publikacji pod tytułem:

Nanocząstki ZnO i CuO w układzie gleba-roślina:
Wieloczynnikowa analiza potencjalnej biodostępności metali i rzeczywistej reakcji roślin

W SKŁAD CYKLU WCHODZĄ NASTĘPUJĄCE PUBLIKACJE [O]:

[O.1] **I. JOŚKO***, M. STEFANIUK, P. OLESZCZUK, 2017. NANOMATERIALS–PLANT–SOIL SYSTEM: CHALLENGES AND THREATS IN: GHORBANPOUR M., MANIKA K., VARMA A. (EDS), NANOMATERIALS–PLANT–SOIL SYSTEM, SOIL BIOLOGY. VOL. 48, SPRINGER, 511–529 DOI: 10.1007/978-3-319-46835-8_20.

Punkty $MNiSW_{2017}$ = 20; IF = --

*Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji i zakresu tematycznego rozdziału oraz opisaniu zebranych danych literaturowych w formie tekstowej i graficznej. Udział ten szacuję na **50%**.*

[O.2] **I. JOŚKO***, 2019. COPPER AND ZINC FRACTIONATION IN SOILS TREATED WITH CUO AND ZNO NANOPARTICLES: THE EFFECT OF SOIL TYPE AND MOISTURE CONTENT. *SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT* 653: 822-832. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2018.11.014.

Punkty $MNiSW_{2019}$ = 200; IF_{2019} = 6.551

*Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu analiz, opracowaniu i opisaniu wyników, przygotowaniu publikacji oraz edytowaniu zrecenzowanego manuskryptu. Udział szacuję na **100%**.*

[O.3] **I. JOŚKO***, J. DOBRZYŃSKA, R. DOBROWOLSKI, M. KUSIAK, K. TERPIŁOWSKI, 2020. THE EFFECT OF PH AND AGEING ON THE FATE OF CUO AND ZNO NANOPARTICLES IN SOILS. *SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT* 721: 137771. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2020.137771.

Punkty $MNiSW_{2020}$= 200; IF_{2020} = 7.963

*Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu analiz, opracowaniu i opisaniu wyników, przygotowaniu publikacji oraz edytowaniu zrecenzowanego manuskryptu. Udział szacuję na **76%**.*

[O.4] **I. JOŚKO***, P. OLESZCZUK, J. DOBRZYŃSKA, B. FUTA, J. JONIEC, R. DOBROWOLSKI, 2019. LONG-TERM EFFECT OF ZNO AND CUO NANOPARTICLES ON SOIL MICROBIAL COMMUNITY IN DIFFERENT TYPES OF SOIL. *GEODERMA* 352: 204-212. DOI: 10.1016/J.GEODERMA.2019.06.010.

Punkty $MNiSW_{2019}$ = 200; IF_{2019} = 4.848

*Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu analiz chemicznych, opracowaniu i opisaniu wyników, przygotowaniu publikacji oraz edytowaniu zrecenzowanego manuskryptu. Udział szacuję na **73%**.*

[O.5] **I. JOŚKO***, M. KUSIAK, P. OLESZCZUK, 2021. THE CHRONIC EFFECTS OF CUO AND ZNO NANOPARTICLES *ON EISENIA FETIDA* IN RELATION TO THE BIOAVAILABILITY IN AGED SOILS. *CHEMOSPHERE* 266: 128982. DOI: 10.1016/J.*CHEMOSPHERE*.2020.128982

Punkty $MNiSW_{2021}$ = 100; IF_{2020} = 7.086

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu analiz chemicznych i ekotoksykologicznych, opracowaniu i opisaniu wyników, przygotowaniu publikacji oraz edytowaniu zrecenzowanego manuskryptu. Udział szacuję na ***75%.***

[O.6] **I. JOŚKO***, P. OLESZCZUK, E. SKWAREK, 2017. TOXICITY OF COMBINED MIXTURES OF NANOPARTICLES TO PLANTS. *JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS* 331: 200-209. DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2017.02.028

Punkty $MNiSW_{2017}$ = 45; IF_{2017} = 6.434

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu analiz chemicznych i testów toksyczności, opracowaniu i opisaniu wyników, przygotowaniu publikacji oraz edytowaniu zrecenzowanego manuskryptu. Udział szacuję na ***80%.***

[O.7] **I. JOŚKO***, P. KRASUCKA, E. SKWAREK, P. OLESZCZUK, M. SHETEIWY, 2022. THE CO-OCCURRENCE OF ZN-AND CU-BASED ENGINEERED NANOPARTICLES IN SOILS: THE METAL EXTRACTABILITY VS. TOXICITY TO FOLSOMIA CANDIDA. *CHEMOSPHERE* 287(3): 132252.DOI: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.132252

Punkty $MNiSW_{2021}$ = 100; IF_{2020} = 7.086

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu analiz chemicznych, opracowaniu i opisaniu wyników, oraz edytowaniu zrecenzowanego manuskryptu. Udział szacuję na ***65%.***

[O.8] **I. JOŚKO***, M. KUSIAK, P. OLESZCZUK, M. ŚWIECA, M. KOŃCZAK, M. SIKORA, 2021. TRANSCRIPTIONAL AND BIOCHEMICAL RESPONSE OF BARLEY TO CO-EXPOSURE OF METAL-BASED NANOPARTICLES. *SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT* 782: 146883. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2021.146883.

Punkty $MNiSW_{2021}$= 200; IF_{2020} = 7.963

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu analiz chemicznych, opracowaniu i opisaniu wyników, przygotowaniu publikacji oraz edytowaniu zrecenzowanego manuskryptu. Udział szacuję na ***55%.***

[O.9] **I. JOŚKO***, M. KUSIAK, B. XING, P. OLESZCZUK, 2021. COMBINED EFFECT OF NANO-CUO AND NANO-ZNO IN PLANT-RELATED SYSTEM: FROM BIOAVAILABILITY IN SOIL TO TRANSCRIPTIONAL REGULATION OF METAL HOMEOSTASIS IN BARLEY. *JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS* 416: 126230. DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2021.126230.

Punkty $MNiSW_{2021}$= 200; IF_{2020} = 10.588

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu analiz chemicznych, opracowaniu i opisaniu wyników, przygotowaniu publikacji oraz edytowaniu zrecenzowanego manuskryptu. Udział szacuję na ***60%.***

*** autor korespondencyjny**

Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia powstały w ramach kierowanych przeze mnie projektów:

- Toksyczność, bioakumulacja i specjacja nanocząstek nieorganicznych w glebach o różnych właściwościach fizyko-chemicznych (2015-2019). PRELUDIUM. Narodowe Centrum Nauki.
- Molekularne i biochemiczne mechanizmy regulujące transport nanocząstek miedzi oraz ich wpływ na wzrost, rozwój i plonowanie roślin jęczmienia jarego (2018-2022). SONATA 13. Narodowe Centrum Nauki.

DANE NAUKOMETRYCZNE PRAC SKŁADAJĄCYCH SIĘ NA OSIĄGNIĘCIE NAUKOWE

	Liczba	Punkty MNiSW 2017 (1-50)	Punkty MNiSW2021 (1-200)	IF wg roku opublikowania
Oryginalne prace	8	45	1200	58.519
Rozdział w monografii	1	20		--
Razem	**9**	**1265**		**58.519**

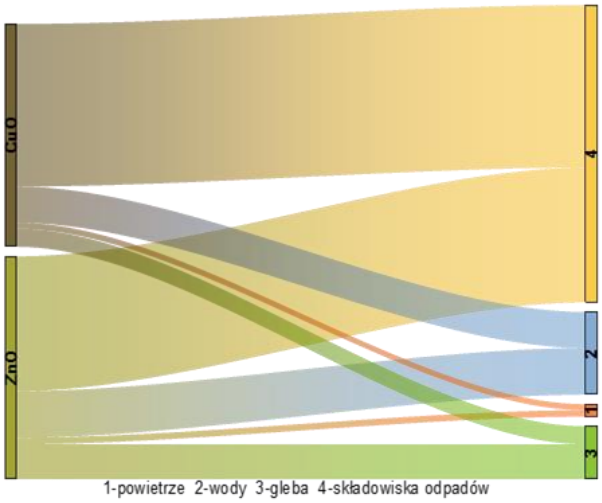
SZCZEGÓŁOWE OMÓWIENIE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO, KTÓRE ZOSTAŁO OPISANE W WW. PRACACH

WPROWADZENIE

Nanotechnologia na przestrzeni ostatnich 30 lat urosła do rangi jednej z najważniejszych technologii. Według szacunków Mordor Intelligence[1], wartość rynku nanomateriałów do 2025 roku osiągnie 12 bilionów $, co stanowi 10-krotny wzrost w porównaniu do 2010 roku. Duże zainteresowanie nanotechnologią wynika z unikalnych właściwości nanomateriałów, które nabywają dzięki „nano-rozmiarowi". Redukcja rozmiaru materiałów do poziomu nanometrycznego (1-100 nm) skutkuje zwiększeniem ich powierzchni właściwej, co determinuje efektywniejsze w porównaniu do większych odpowiedników właściwości, np. mechaniczne, elektryczne, magnetyczne, optyczne, chemiczne[2]. Według nomenklatury przyjętej przez ISO, nanomateriały posiadają przynajmniej jeden wymiar w zakresie od 1 do 100 nm, podczas gdy nanocząstki (ang. *engineered nanoparticles*, ENPs) muszą spełniać kryterium o 3 wymiarach w nano-skali[1]. Homogeniczność nanomateriałów i możliwość modyfikacji ich właściwości zapewniają im zastosowanie w każdej gałęzi gospodarki: od elektroniki, budownictwa, inżynierii przez medycynę, kosmetologię, po rolnictwo[2]. Ze względu na skalę produkcji i szeroki potencjał aplikacyjny, ZnO i CuO ENPs (nano-ZnO, nano-CuO) są jednymi z najważniejszych przedstawicieli nanomateriałów[3]. nano-ZnO jest trzecim pod względem wielkości produkcji nanomateriałem (5500 t rok^{-1}), który dzięki dużej zdolności absorpcji promieniowania UV znajduje zastosowanie w ogniwach słonecznych, sensorach, jako składnik farb i lakierów oraz kosmetyków[3]. Silne właściwości antybakteryjne i antygrzybiczne nano-CuO są wykorzystywane natomiast do zabezpieczania

powierzchni przed drobnoustrojami, oraz jako składnik fungicydów i środków ochrony roślin[4]. Oba rodzaje ENPs, ze względu na zawartość mikroelementów (Cu i Zn), są stosowane także jako nano-nawozy, które charakteryzują się większą efektywnością działania od konwencjonalnych związków dzięki stopniowemu uwalnianiu jonów metali[5].

Wraz z powiększającym się rynkiem nano-produktów i związaną z tym ich eksploatacją zwiększa się również transfer ENPs do środowiska, w tym do gleb[2] (Rys. 1). Szacuje się, że od 8 do 27% ENPs trafia do gleb[3]. Głównymi źródłami nano-ZnO i nano-CuO w glebach są nano-agrochemikalia (nawozy, środki ochrony roślin) oraz nawożenie gleb osadami ściekowymi, które charakteryzują się znacznym ładunkiem tych nowych zanieczyszczeń[3]. Dopływ ENPs do gleb wymusza ocenę ich dalszych losów i skutków ekotoksykologicznych wynikających z odmiennych właściwości w porównaniu do ich większych odpowiedników[3,6]. Przebieg procesów, którym mogą podlegać ENPs, jak agregacja, rozpuszczanie, adsorpcja może się różnić od większych cząstek, to z kolei może rzutować na ich mobilność, biodostępność i toksyczność[7]. Z jednej strony większa powierzchnia właściwa ENPs w porównaniu do większych odpowiedników sprzyja uwalnianiu jonów metali z ENPs czy interakcji (np. adsorpcji) z innymi składnikami gleb ze względu na większą liczbę miejsc aktywnych[7]. Z drugiej jednak strony ENPs ze względu na swój rozmiar mają większą tendencję do agregacji, co przekłada się na zmniejszenie dostępności miejsc aktywnych na powierzchni ENPs, a tym samym ich reaktywności[7]. Kierunek i kinetyka transformacji ENPs (w tym ich rozpuszczanie) w środowisku glebowym oprócz właściwości ENPs (średnicy, powierzchni właściwej, składu chemicznego) są silnie determinowane przez właściwości gleb (skład granulometryczny, pH, zawartość materii organicznej, składników mineralnych czy zanieczyszczeń), a także czasem ekspozycji (ang. *aging*)[7,8]. Dłuższy czas retencji ENPs w glebach w porównaniu do innych matryc, a także możliwe transformacje ENPs[7], które są zależne od czasu wymuszają ocenę długotrwałej obecności ENPs w glebach, podczas gdy dotychczasowe analizy ENPs w tej matrycy były głównie prowadzone przy krótkim okresie ekspozycji (do 30 dni)[9–11].



Rys. 1. Prognozowana emisja nano-ZnO i nano-CuO do różnych matryc. Szerokość wstążki stanowi % wielkości emisji ENPs do poszczególnych środowisk.

Biorąc pod uwagę, że wpływ nieorganicznych ENPs na organizmy jest w głównej mierze związany z aktywnością jonów metali z nich uwalnianych[12], istotna jest ocena różnych frakcji metali w glebach, które różnią się biodostępnością i stabilnością. Ze względu na różne tempo przemian ENPs

w glebach, udział poszczególnych frakcji metali może się różnić od ich konwencjonalnych źródeł w glebach, jak na przykład rozpuszczalne sole metali, które uwalniają *ad hoc* całą pulę jonów. W dotychczasowych badaniach ENPs w glebach wykorzystywano głównie jednoetapowe metody ekstrakcji, w których jako ekstrahenty metali stosowano najczęściej H_2O[13,14], sole (np. $CaCl_2$, NH_4NO_3)[15,16] oraz związki chelatujące (np. EDTA, DTPA)[17–19]. Ekstrakcja wodą pozwala na pomiar stężenia rozpuszczalnej frakcji. Użycie niebuforowanych soli, imitujących chemizm wody porowej gleb, umożliwia oznaczenie zwartości frakcji jonowymiennej[16,18,20]. Z kolei związki chelatujące, które naśladują metabolity wydzielane przez organizmy glebowe, pozwalają na ekstrakcję metali związanych również z organicznymi ligandami[16,18,21,22]. Stosowanie różnych metod do oceny biodostępności ENPs jest podyktowane odmiennymi drogami ekspozycji różnych organizmów glebowych (stawonogi, pierścienice czy rośliny) na ENPs[23–25]. Oprócz frakcji biodostępnej metali ekstrahowanej różnymi metodami, istotne jest poznanie pozostałych względnie trwałych i stabilnych frakcji, które pod wpływem zmiennych warunków środowiskowych mogłyby ulec mobilizacji[26]. Jednak wieloetapowa analiza sekwencyjna była dotychczas sporadycznie wykorzystywana do analizy metali pochodzących z ENPs w glebach[27]. Kolejno stosowane ekstrahenty w tej analizie pozwalają na oznaczenie metali związanych z różnymi komponentami gleb. Oprócz potencjalnie biodostępnych frakcji metali, np. jonowymiennej, analiza sekwencyjna pozwala wyodrębnić frakcje stabilniejsze i bardziej trwałe, związane z tlenkami Fe/Mn i materią organiczną[28]. Mimo, że te ostatnie frakcje metali są uważane za niedostępne dla organizmów glebowych, to pod wpływem zmieniających się warunków (np. pH, redoks) mogą zostać uruchomione stając się dostępnymi do pobrania przez organizmy żywe.

Kolejna luka w wiedzy o biodostępności metali dotyczy warunków współwystępowania ENPs w środowisku glebowym. Dotychczas badano losy poszczególnych typów ENPs[10,18,19,21], podczas gdy podobne źródła emisji ENPs do gleb będą skutkować obecnością różnych rodzajów ENPs w glebach. Jak pokazują przykłady z mieszaninami metali ciężkich, biodostępność metali może się zwiększać w wyniku rywalizacji o miejsca aktywne komponentów gleb[29]. Jednak w przypadku ENPs różniących się rozpuszczalnością, kinetyką uwalniania jonów metali, należy się spodziewać bardziej złożonych interakcji zarówno między ENPs jak i ENPs ze składnikami gleb. Złożoność tych interakcji może być jeszcze wzmożona przez składniki (materia organiczna, minerały ilaste) i właściwości gleb jak pH, które silnie wpływają na zachowanie ENPs w glebach[9,16,30].

Chemiczne analizy biodostępności ENPs/metali z nich uwalnianych wymagają potwierdzenia z rzeczywistą reakcją organizmów glebowych na ich obecność w środowisku[31]. Skutki ekspozycji na nano-ZnO i nano-CuO w środowisku glebowym były przedmiotem wielu badań obejmujących mikroorganizmy[32–34], bezkręgowce[12,16,30,35,36], czy rośliny[13,37–40]. Wpływ ENPs na mikrobiom gleb oceniano pod kątem zmian liczebności i składu gatunkowego bakterii, grzybów i drożdży, jak też

i procesów metabolicznych związanych z oddychaniem czy transformacją pierwiastków[33,34,41,42]. Bezkręgowce glebowe pełniące ważne funkcje strukturotwórcze i biorące udział w dekompozycji materii organicznej i biogeochemicznym obiegu pierwiastków[40,43] również były wykorzystywane do oceny chronicznej toksyczności ENPs. Ze względu na ekologiczne i ekonomiczne znaczenie roślin, ich ekspozycja na ENPs była także szeroko analizowana na podstawie parametrów morfologicznych, fizjologicznych czy biochemicznych (wpływ ENPs na rośliny został opisany w pierwszym artykule cyklu **[O.1]**). Wpływ nano-ZnO i nano-CuO na organizmy glebowe miał charakter zarówno stymulacyjny jak i inhibicyjny[44] w zależności od szerokiej gamy czynników (właściwości i stężenie ENPs, droga i czas trwania ekspozycji na ENPs, właściwości gleb, rodzaj organizmów)[41,44,45]. Ten hormetyczny efekt jest związany z działaniem metali uwalnianych z ENPs, które jako mikroelementy biorą udział w kluczowych procesach metabolicznych organizmów (fotosynteza, oddychanie)[46,47]. Z kolei nadmierne stężenie ENPs prowadzi do generowania wolnych rodników tlenowych (ang. *reactive oxidative species*, ROS), co może prowadzić do stresu oksydacyjnego, i w konsekwencji śmierci komórek[48]. Jednak wiele dotychczasowych badań dotyczyło toksyczności ostrej (wysokie stężenie ENPs i krótki czas ekspozycji)[30,49]. Podczas gdy, scenariusz uwzględniający dłuższą obecność ENPs przy relatywnie niskich i realnych stężeniach ENPs był dotychczas incydentalnie testowany[25,50]. Podobnie do gleb, również w przypadku roślin, ekspozycja na mieszaniny ENPs pozostaje słabo zbadanym zagadnieniem. Badania nad stresem łączonym metali ciężkich wielokrotnie potwierdzały synergistyczną lub antagonistyczną reakcję roślin na metale, co było związane z rywalizacją metali o bioligandy, swoistą tolerancją roślin na dany metal i mechanizmami utrzymującymi homeostazę metali[51]. Wpływ mieszanin ENPs na rośliny może się jednak różnić od reakcji na stres łączony metali ciężkich ze względu na wymienione wyżej odmienne właściwości ENPs, a także ryzyko wystąpienia tzw. „efektu konia trojańskiego" polegającego na działaniu ENPs jako nośników jonów metali[52].

Rys. 2. Wybrane czynniki i właściwości determinujące losy ENPs w układzie gleba-roślina.

Mnogość czynników i wiele wyżej opisanych niewiadomych dotyczących losów ENPs w układzie gleba-roślina (Rys. 2) skłoniły mnie do podjęcia tej tematyki. Wieloaspektowa ocena obecności ENPs

w środowisku glebowym jest kluczowa dla ochrony zasobów glebowych, a także oceny ryzyka akumulacji ENPs w łańcuchu pokarmowych.

CEL

Przeprowadzone badania miały trzy nadrzędne cele:

i. ocenę wpływu czynników środowiskowych (pH, wilgotność) na zmiany frakcji Zn i Cu różniących się biodostępnością w glebach zanieczyszczonych nano-ZnO i nano-CuO,
ii. analizę biodostępności i bioakumulacji metali w warunkach długotrwałej obecności ENPs w glebach,
iii. ocenę stresu łączonego nano-ZnO i nano-CuO w układzie gleba-roślina.

OMÓWIENIE OSIĄGNIĘĆ W RAMACH ZAŁOŻONYCH CELÓW

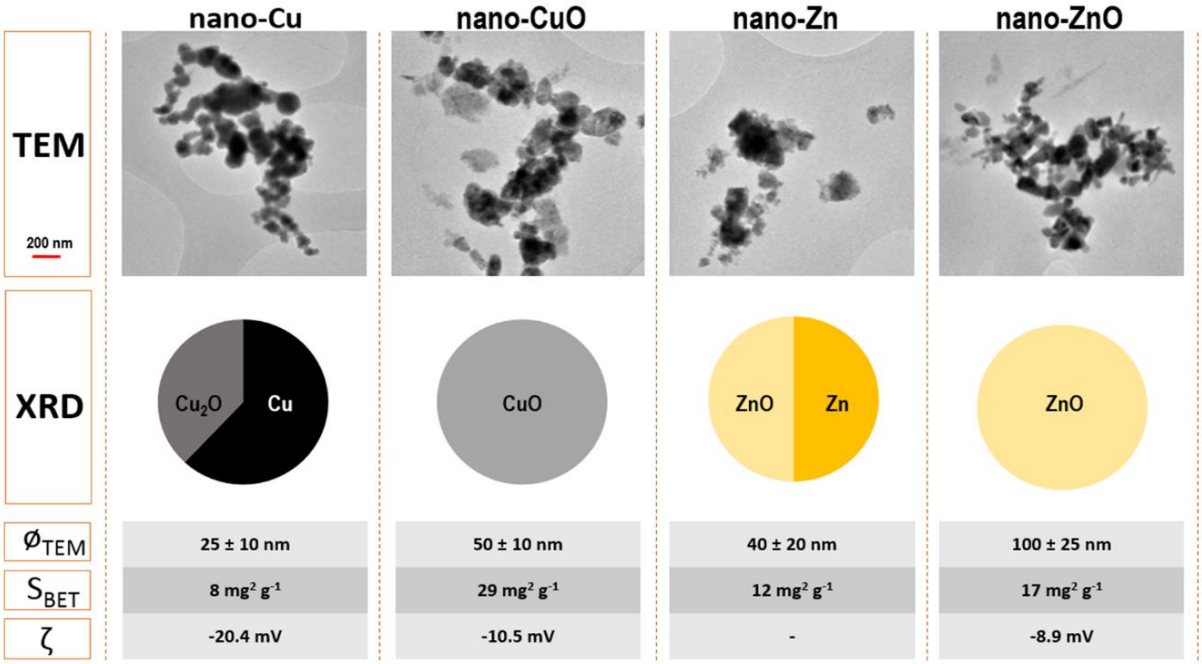
OCENA WPŁYWU CZYNNIKÓW ŚRODOWISKOWYCH (PH, WILGOTNOŚĆ) NA ZMIANY FRAKCJI ZN I CU RÓŻNIĄCYCH SIĘ BIODOSTĘPNOŚCIĄ W GLEBACH ZANIECZYSZCZONYCH NANO-ZNO I NANO-CUO

Losy ENPs, w glebach poddanych zmiennym warunkom środowiskowym stanowią słabo zbadane zagadnienie. W wyniku procesów naturalnych i antropopresji właściwości gleb podlegają zmianom, które mogą w konsekwencji determinować przemiany ENPs[7]. W tej części badań skupiłam się na ocenie wpływu wilgotności **[O.2]** oraz pH **[O.3]** na zmiany udziału frakcji Zn i Cu w glebach z ENPs. Zmiany klimatu i związane z tym ekstremalne zjawiska pogodowe skutkują między innymi wahaniami wilgotności gleb[53]. Ponadto, warunki klimatyczne kształtujące przewagę opadów lub parowania determinują pH gleb, którego wartość może się zmieniać także pod wpływem zabiegów nawożenia[54]. Bazując na danych dotyczących zachowania ENPs i metali ciężkich w glebach o różnych właściwościach fizyko-chemicznych[55–57], założyłam, że zmiana wilgotności i pH może zarówno wpływać na właściwości ENPs jak i trwałość połączeń metali z nich uwalnianych ze składnikami gleb.

W przeprowadzonych badaniach, nano-ZnO i nano-CuO (Rys. 3) zostały dodane w stężeniu 10 mg kg^{-1} do gleb o wilgotności 30, 50, 80% pojemności wodnej i 50 mg kg^{-1} do gleb o pH 4.0, 6.5, 9.0. Gleby zostały poddane następnie analizie sekwencyjnej. Analiza sekwencyjna, poprzez stosowanie silniejszych eluentów w kolejnych etapach ekstrakcji, pozwala na frakcjonowanie metali zgodnie z ich reaktywnością[28]. Według metody Tessiera[58], analiza sekwencyjna wyodrębnia 5 frakcji metali: jonowymienną (F1), węglanową (F2), związaną z tlenkami Fe i Mn (F3), związaną z materią organiczną (ang. *soil organic matter*, SOM) (F4), rezydualną (F5). Frakcje F1 i F2 są uważane za potencjalnie biodostępne, natomiast pozostałe charakteryzują się stabilnością i względną trwałością. Jednak pod wpływem zmieniających się warunków (redoks, pH) może dochodzić do mobilizacji lub immobilizacji metali[26]. Na różnych etapach doświadczenia losy metali w glebie z nano-ZnO, nano-CuO były

porównywane do próbek z metalicznymi ENPs (nano-Zn, nano-Cu), mikrocząstkami lub rozpuszczalnymi solami, co jest szczególnie istotne w przypadku stopniowo rozpuszczalnych ENPs, jak nano-CuO.

Przeprowadzone badania wykazały, że wilgotność gleb w krótkim okresie ekspozycji na ENPs (1 dzień) nie wpływała istotnie na zmiany udziału poszczególnych frakcji metali. Porównanie różnych form Cu (nano-CuO, nano-Cu, mikro-CuO, $CuCl_2$) wykazało podobną sekwencję udziału frakcji Cu (F1≈ F2 < F3< F5< F4) w glebach, aczkolwiek obserwowano różnice w poziomie stężeń frakcji między aplikacją $CuCl_2$, a nano-CuO. Cu_{F1} było wyższe w glebie z $CuCl_2$ niż nano-CuO niezależnie od poziomu wilgotności gleby po 1-dniowej ekspozycji. Uwzględniając słabą rozpuszczalność i wolne tempo rozpuszczania nano-CuO[19], mniejsza biodostępność Cu w glebie z nano-CuO wynikała z mniejszej puli jonów Cu uwolnionych z ENPs. W glebie o najmniejszej wilgotności (30%) obserwowano różnice w biodostępności Cu w zależności od zaaplikowanej formy Cu. Współczynnik mobilności Cu (stosunek sumy stężeń F1 i F2 do sumy wszystkich frakcji x 100)[59] kształtował się następująco: $CuCl_2$ (16.2%) > nano-Cu > mikro-CuO > nano-CuO (6.4%). Różnice między nano-CuO, a $CuCl_2$ dotyczyły również pozostałych frakcji Cu, co



Rys. 3. Charakterystyka badanych ENPs pod względem rozmiaru (TEM), składu chemicznego (XRD), wielkości powierzchni właściwej (S_{BET}), potencjału ζ (DLS).

więcej obserwowano odmienne tendencje wpływu poziomu wilgotności. Stężenie frakcji Cu związanej z tlenkami Fe/Mn (Cu_{F3}), najbardziej podatnej na zmiany warunków oksydacyjno-redukcyjnych, malało wraz ze wzrostem poziomu wilgotności po aplikacji $CuCl_2$, podczas gdy w próbkach glebowych z nano-CuO odnotowano odwrotny trend, co mogło być związane z wolniejszym rozpuszczaniem ENPs w warunkach mniejszej wilgotności. Największym udziałem spośród oznaczonych frakcji charakteryzowała się Cu związana z materią organiczną (Cu_{F4}) niezależnie od zaaplikowanej formy Cu.

Jednak biorąc pod uwagę słabą rozpuszczalność nano-CuO, różne mechanizmy mogły odpowiadać za wysokie stężenie Cu_{F4}. Cu z $CuCl_2$ jest szybko wiązane przez kompleks sorpcyjny gleb, ze względu na silne powinowactwo Cu do SOM[60]. Natomiast wysokie stężenie Cu_{F4} z nano-CuO i nano-Cu mogło wynikać z silnej heteroagregacji z SOM[61]. ENPs ze względu na rozmiar mają większą zdolność do migracji, przez co mogą tworzyć kompleksy z SOM[9]. Inną możliwą przyczyną wysokiego stężenia Cu we frakcji F4 jest działanie agresywniejszych związków użytych do ekstrakcji (pH 2), co mogło sprzyjać rozpuszczaniu ENPs. Badania innych autorów[27] dotyczące nano-Ag wykazały jednak, że „nierozpuszczone" ENPs trafiały do frakcji rezydualnej.

Po dłuższej ekspozycji gleb z ENPs (24 miesiące), oprócz zmian zawartości poszczególnych frakcji Zn i Cu obserwowano niekiedy zmiany sekwencji frakcji, szczególnie w obrębie frakcji F3, F4. Może to dowodzić, że w wyniku starzenia (*aging*) oprócz transformacji ENPs dochodzi do przemian komponentów gleby (utlenianie Fe i Mn, mineralizacja SOM), co skutkuje mobilizacją metali z F4 i immobilizacją przez F3. Skala zmian była również zależna od poziomu wilgotności i typu gleby, co wskazuje na rolę tych zmiennych w transferze metali między frakcjami. Dotychczas wilgotność gleby była rzadko brana pod uwagę w badaniu zachowania i właściwości ENPs. Przykładowo, Gao et al.[9] stwierdzili marginalną rolę wilgotności gleb w rozpuszczaniu nano-CuO, jednak badania te były prowadzone w wąskim zakresie wilgotności i krótkim okresie inkubacji (40 dni). Dlatego stwierdzone zmiany w dystrybucji metali w glebach z ENPs pod wpływem wilgotności i czasu ekspozycji stanowią istotny wkład w dotychczasową wiedzę dotyczącą losów ENPs w glebach pod wpływem zmiennych czynników środowiskowych.

pH jest jednym z najważniejszych czynników wpływających na właściwości ENPs, jak też mobilność i biodostępność metali w glebach[9,55]. Wniosek ten pochodzi z analiz różnych typów gleb, które poza pH różniły się również innymi właściwościami. W celu eliminacji innych czynników, które potencjalnie mogą determinować mobilność i biodostępność metali, w badaniach zdecydowałam na dostosowanie pH gleb przy pomocy HCl lub $CaCO_3$. W tej części badań udział frakcji Zn i Cu był oceniany dla gleb przy 3 wartościach pH (4.0, 6.5, 9.0). Przeprowadzone badania wykazały, że pH odgrywa kluczową rolę w procesie rozpuszczania ENPs w glebach. Zarówno stężenie Zn^{2+} jak i Cu^{2+} było ujemnie skorelowane z pH gleby, niezależnie od jej typu. Większe stężenie jonów wodorowych sprzyjało rozpuszczaniu ENPs według reakcji (1):

$$\text{MeO ENPs (s)} + 2H^{+}(aq) \rightarrow Me^{2+}(aq) + H_2O \qquad (1)$$

Przeprowadzona analiza rozpuszczalności ENPs była pomocna w interpretacji wyników biodostępności oznaczonych dla ENPs i rozpuszczalnych soli metali. Niezależnie od zaaplikowanej formy (jonowej czy nanocząstkowej), biodostępność metali malała wraz ze wzrostem pH. Podobny poziom Zn_{F1} przy pH 4.0

i 6.5 w glebie z nano-ZnO i $ZnCl_2$ wynikał z szybkiej transformacji ENPs do Zn^{2+}, które pozostawały niezwiązane ze względu na wysokie stężenie jonów wodorowych, z którymi jony Zn musiały rywalizować o miejsca sorpcyjne cząstek gleb (w większości o ujemnym ładunku powierzchniowym). Z kolei biodostępność Cu pozostawała wyższa w próbkach z $CuCl_2$ niż nano-CuO, co wynika z ich słabszej rozpuszczalności. Przy zasadowym odczynie gleb, stężenia frakcji biodostępnych Zn i Cu były na zbliżonym niskim poziomie między ENPs i solami metali. Jednak bazując na oznaczonych stężeniach Zn^{2+} i Cu^{2+} wnioskowałam, że za taki stan odpowiadały inne przyczyny. W przypadku ENPs, wysokie pH hamowało uwalnianie Zn^{2+} (0.02 mg kg^{-1}) i Cu^{2+} (0.001 mg kg^{-1}). Z kolei jony metali pochodzące z rozpuszczalnych chlorków mogły zostać zaadsorbowane przez cząstki gleb lub ulec wytrąceniu. Przeprowadzone badania wykazały również, że skrajne wartości pH odgrywają dominującą rolę w układzie poszczególnych frakcji metali w glebach z ENPs i ich rozpuszczalnych odpowiedników. Natomiast przy pH zbliżonym do neutralnego wzrasta znaczenie pozostałych właściwości gleb. Przykładowo stężenie frakcji Zn_{F1} było dodatnio skorelowane z wartością CEC w glebach z nano-ZnO przy pH 6.5. Jony Zn^{2+} uwolnione relatywnie szybko z ENPs, zajmują jonowymienne miejsca sorpcyjne gleb, skąd mogą być łatwo wyparte przez kationy np. Mg^{2+}, Ca^{2+}[60] z soli używanych do ekstrakcji frakcji F1. Ponadto w warunkach pH 6.5. obserwowano istotny wpływ *aging* (30 dni) na biodostępność Zn i Cu, który był zgodny z kinetyką rozpuszczalności ENPs, zaś w skrajnych warunkach pH poziom metali był zbliżony do 1-dniowej ekspozycji.

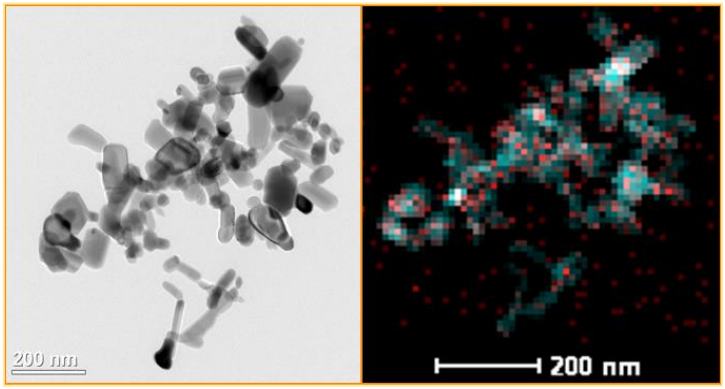
ANALIZA BIODOSTĘPNOŚCI I BIOAKUMULACJI METALI W WARUNKACH DŁUGOTRWAŁEJ OBECNOŚCI ENPS W GLEBACH

Ważnym aspektem badań środowiskowych dotyczących ryzyka rozprzestrzeniania się ENPs w środowisku jest ich długotrwała obecność w różnych matrycach, w tym glebach. Badania w ramach **[O.2], [O.4], [O.5]** uwzględniały analizę ENPs (przy niskim, ale realnym środowiskowo poziomie zanieczyszczenia – 10 mg kg^{-1}) w glebach przez okres ponad 2 lat. Analiza sekwencyjna, jak również użycie ekstrahentów takich jak H_2O lub EDTA do oznaczenia frakcji biodostępnej wykazały, że stężenie biodostępnego Cu uległo zwiększeniu po 3 miesiącach, co wiązało się ze stopniowym uwalnianiem Cu^{2+}. Z kolei po ponad 2-letniej inkubacji stężenie wyekstrahowanego (biodostępnego) Cu było śladowe. Wskazuje to na związanie całej puli uwolnionych Cu^{2+} przez kompleks sorpcyjny gleb, gdyż podobny poziom Cu stwierdzono dla próbek z $CuCl_2$. W przypadku nano-ZnO i $ZnCl_2$, stężenie potencjalnie biodostępnego Zn wykazywało tendencję spadkową wraz z czasem inkubacji, co dowodzi szybkiej transformacji ENPs do jonowej formy Zn. Wahania stężeń potencjalnie biodostępnych metali w okresie inkubacji nie wpływały istotnie na wskaźniki mikrobiologiczne, takie jak liczba grzybów, bakterii (w tym, kopro i oligotroficznych) oraz aktywność dehydrogenaz **[O.4]**.

Spodziewana długa retencja ENPs i metali z nich uwalnianych w glebach wymusza ocenę ryzyka ich transferu w łańcuchach troficznych. Chroniczna toksyczność i akumulacja ENPs była oceniana na podstawie testu z kompostowcem różowym (*Eisenia fetida*) **[O.5]**, który jest jednym z najpowszechniej stosowany organizmem testowym do oceny bioakumulacji zanieczyszczeń[40]. Absorpcja ksenobiotyków przez *E. fetida* może zachodzić przez powłoki ciała, a także drogą pokarmową, dlatego nawet stałe cząstki (w tym ENPs) mogą przenikać do wnętrza ich organizmów[40]. Potencjał do bioakumulacji ENPs/metali uwalnianych z ENPs przez *E. fetida* był uzależniony od rodzaju metalu. Bioakumulacja Zn niezależnie od formy Zn zaaplikowanej do gleb była na zbliżonym poziomie, mimo różnic w biodostępnych stężeniach Zn w różnych glebach. To wskazuje na auto-regulację zawartości Zn w organizmie testowym. W przeciwieństwie do Zn, akumulacja Cu przez *E. fetida* była skorelowana ze stężeniem frakcji jonowymiennej Cu. Po raz pierwszy w literaturze, analizie poddano również potencjał do bioakumulacji ENPs przez organizmy w różnym stadium rozwoju (z lub bez wykształconego siodełka). Zawartość metali w młodych organizmach była wyższa niż w dojrzałych, co więcej bioakumulacja metali po aplikacji ENPs była wyższa niż po zastosowaniu mikrocząstek, a zbliżona do soli metali. Przeprowadzone badania wykazały, że długotrwała obecność ENPs w glebach nie wpływa na bioakumulację przez *E. fetida*, mimo że stężenia metali potencjalnie biodostępnych podlegały zmianom.

OCENA STRESU ŁĄCZONEGO NANO-ZNO I NANO-CUO W UKŁADZIE GLEBA-ROŚLINA

Stały dopływ i duża retencja ENPs w glebach powoduje akumulację różnych ENPs w tej matrycy. W związku z tym, że aspekt współwystępowania ENPs w kontekście biodostępności, ich potencjalnej toksyczności i akumulacji w roślinach pozostaje słabo zbadany, podjęłam badania nad stresem łączonym ENPs, których rezultaty zostały opublikowane w pracach **[O.6-O.9]**. W pierwszej kolejności analizie poddano binarne mieszaniny ENPs, które są uważane za relatywnie toksyczne (nano-ZnO, nano-CuO), oraz toksyczne z neutralnymi lub mniej toksycznymi (nano-TiO_2, nano-F_2O_3, nano-Cr_2O_3) w stężeniu 100 mg L^{-1}. Analizy roztworów wodnych z mieszaninami ENPs (po filtracji ø 0.22 µm) wykazały, że stężenie Zn i Cu w tych roztworach było zdecydowanie niższe niż w przypadku pojedynczej ekspozycji na nano-ZnO i nano-CuO. Za mniejsze stężenie metali mogła odpowiadać agregacja ENPs (zarówno homo- jak i hetero-agregacja) wynikająca z większej liczby cząstek w roztworze z mieszaninami (Rys.4). Ocena



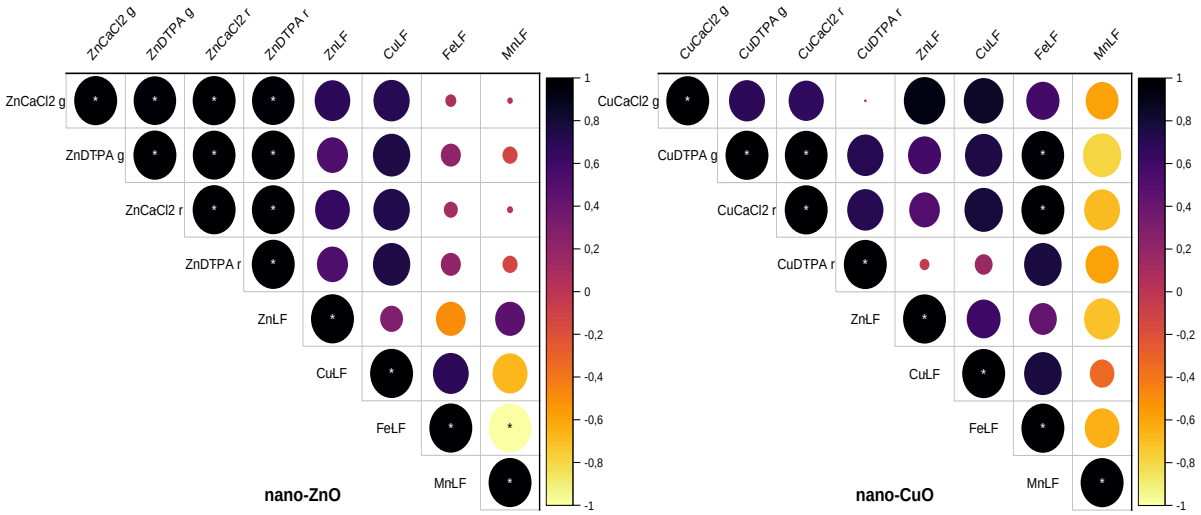
Rys. 4. Zdjęcie TEM (po lewej) z mapą EDS (po prawej) mieszaniny nano-TiO_2 (kolor czerwony) i nano-ZnO (kolor turkusowy).

fitotoksyczności indywidualnych i mieszanych ENPs we wczesnych stadiach rozwojowych roślin (kiełkowanie, wzrost kiełków)[62] wykazała, że w warunkach stresu łączonego inhibicja wzrostu kiełków 4 gatunków roślin (*Lepidium sativum*, *Linum utisassimmum*, *Cucumis sativus*, *Triticum aestivum*) była niższa niż suma efektów wywołanych indywidualnym działaniem poszczególnych ENPs. Redukcję fitotoksyczności powiązałam z mniejszym stężeniem metali w warunkach ko-ekspozycji roślin na ENPs. Ponadto, obrazowanie SEM–EDS pokazało silniejszą adhezję ENPs na powierzchni kiełków po indywidualnej aplikacji ENPs niż po łączonej ekspozycji. Większe przylegnie ENPs do kiełków mogło blokować transport wody i składników pokarmowych, co prowadziło następnie do zahamowania wzrostu. Badania nad efektem łączonym ENPs na rośliny były jednymi z pierwszych opublikowanych na świecie **[O.6]**.

Zebrane obserwacje nad zachowaniem mieszanin ENPs w roztworach wodnych i ich niższa fitotoksyczność skłoniła mnie do badań nad współwystępowaniem nano-ZnO i nano-CuO w bardziej złożonej matrycy, jaką są gleby **[O.7-O.9]**. Ponadto, ze względu na podobne źródła transmisji, obecność tych dwóch rodzajów ENPs w glebach jest bardzo prawdopodobna. W pierwszym etapie badań oprócz mieszaniny ENPs tlenków metali, ocenie poddano także nano-Zn i nano-Cu oraz ich sole ($ZnSO_4$ i $CuSO_4$) **[O.7]**. Ponadto ze względu na wpływ właściwości gleb na zachowanie ENPs, jak i losy jonów metali z nich uwalnianych, związki Cu i Zn zostały dodane do dwóch gleb różniących się między sobą zawartością węgla organicznego ($C_{org.}$) jako wskaźnika zwartości SOM. SOM, poza pH, jest kluczowa dla losów ENPs[9], aczkolwiek jej wpływ nie jest jednokierunkowy. Istnieją dane o stabilizującym działaniu SOM na powierzchnię ENPs przez tzw. „efekt maski", co chroni ENPs przed homoagregacją[7]. Inne badania donoszą również o sprzyjającym wpływie SOM na rozpuszczanie ENPs, ze względu na zwiększoną obecność ligandów[63]. Potencjalna biodostępność ENPs/metali uwolnionych z ENPs była oceniana z zastosowaniem eluentów o różnej zdolności do ekstrakcji metali z gleb (H_2O, $CaCl_2$ i DTPA). Dodatkowo stężenie Zn i Cu było oznaczane w wodzie porowej gleb. Wyniki analiz wykazały, że wystąpienie efektu łączonego (zmiana poziomu stężenia metalu po łączonej ekspozycji vs indywidualna ekspozycja) oprócz zaaplikowanej formy metali było determinowane typem gleby, metodą ekstrakcji i czasem ekspozycji. Po krótkotrwałej łączonej ekspozycji na rozpuszczalne sole metali obserwowano jednokierunkowe zmiany, niezależnie od metalu i typu gleby, mianowicie stężenie metali było wyższe po łączonej aplikacji tych związków. W przypadku aplikacji ENPs, tylko ekstrakcja DTPA różnicowała poziom Cu, podczas gdy stężenie Zn nie podlegało zmianom w zależności od indywidualnej czy łączonej ekspozycji na ENPs. Dłuższa obecność ENPs (90 dni) determinowała wystąpienie większej liczby zmian w poziomie stężeń zarówno wyekstrahowanych Zn, jak i Cu w zależności od rodzaju ekspozycji na ENPs. W przeciwieństwie jednak do rozpuszczalnych soli, zmiany te nie prezentowały jednokierunkowych tendencji, co mogło wynikać, z faktu, że przemiany ENPs (szczególnie rozpuszczanie) zależne od czasu i właściwości gleb

(pH, $C_{org.}$, rozpuszczalny węgiel organiczny (RWO)) skutkowały różnym stosunkiem formy jonowej i cząstkowej metali, co z kolei mogło determinować przebieg interakcji między ENPs-ENPs, ENP-jony metali, jony metali-jony metali ze składnikami gleby.

Kolejny etap badań dotyczył analizy losów mieszaniny ENPs w układzie gleba-roślina **[O.8, O.9]**. W warunkach współwystępowania ENPs, stężenie wyekstrahowanych metali ($CaCl_2$, DTPA; po filtracji ø 45 µm) było niższe niż po indywidualnej aplikacji ENPs, natomiast dla mieszanin $ZnSO_4$ i $CuSO_4$ obserwowano odwrotną tendencję **[O.8]**. Ponadto, analiza stężenia metali wyekstrahowanych przy pomocy $CaCl_2$ z gleby w strefie korzeniowej, wykazała wzrost stężenia metali w warunkach stresu łączonego na ENPs. Co więcej zawartość metali w tej strefie nie była różnicowana rodzajem ekspozycji **[O.9]**. Wskazuje to na potencjalny udział roślin w transformacjach ENPs. W warunkach stresu łączonego, przy niższej biodostępności mikroelementów Zn i Cu, system korzeniowy mógł wzmagać produkcję metabolitów, biorących udział w rozpuszczaniu ENPs. Wyniki analiz zawartości metali w roślinach jęczmienia (*Horedum vulgare* L.) nie odzwierciedlały oznaczonych potencjalnie biodostępnych stężeń metali (Rys. 5), co mogło się wiązać z (i) pobieraniem metali w formie jonowej i nanocząstkowej (ii) inhibicją pobierania metali na skutek silnej adhezji ENPs na powierzchni korzeni. Ponadto istotne

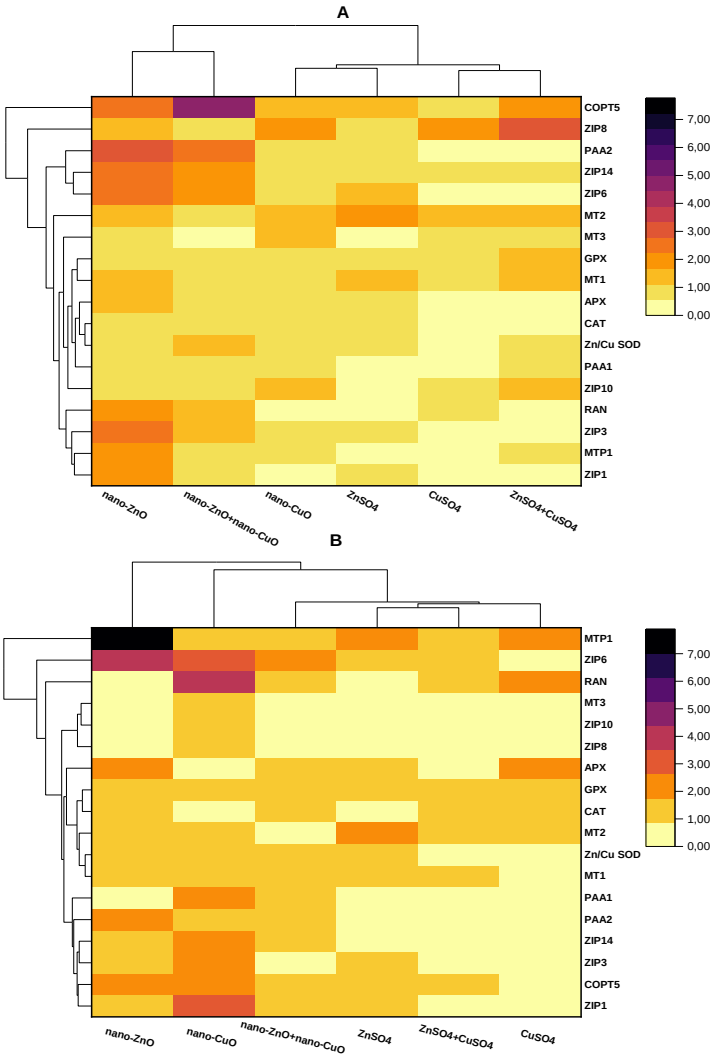


Rys. 5. Współczynniki korelacji między potencjalnie biodostępnymi Zn i Cu ekstrahowanych $CaCl_2$ lub DTPA w strefie korzeniowej (r) i bez wpływu korzeni (g), a zwartością metali w źdźbłach jęczmienia po doglebowej ekspozycji na nano-ZnO i nano-CuO. Istotne korelacje (p > 0.05) zaznaczono gwiazdkami.

znaczenie miał rodzaj metalu. Cu ze względu na silne powinowactwo i wiązanie przez bioligandy, w niewielkim stopniu ulega translokacji z korzeni do nadziemnych części roślin[64]. Ponadto, wyliczone współczynniki translokacji metali mogą nie odzwierciedlać rzeczywistego transportu metali, gdyż mimo wstępnego trawienia, obserwowano przyleganie ENPs do powierzchni korzeni, co mogło zawyżać zawartość metali w tych partiach roślin **[O.8]**. Ko-ekspozycja roślin na ENPs szczególnie silnie wpływała na zawartość Zn: po 7 dniach była ona niższa o 20%, a po 30 dniach wyższa o 37% niż po indywidualnej

aplikacji ENPs. Po krótszej ekspozycji, za taki stan, mogła odpowiadać niższa biodostępność metali oraz utrudniona ich absorpcja przez korzenie obciążone większą liczbą cząstek niż po indywidualnej aplikacji ENPs. Dłuższa ekspozycja na mieszaninę ENPs skutkująca większym ładunkiem Zn w źdźbłach roślin mogła wynikać ze zwiększonej rywalizacji metali o miejsca sorpcyjne bioligandów. Według szeregu Irvinga-Williamsa, Cu charakteryzuje się podatnością i stabilnością do tworzenia kompleksów z ligandami, przez co, pozostaje w większości unieruchamiana w dolnych partiach roślin, podczas gdy mniejsza liczba dostępnych miejsc sorpcyjnych wymusza transport Zn do wyższych partii roślin[65].

Przeprowadzone badania obejmowały również analizę ekspresji genów *H. vulgare* związanych z homeostazą metali i ich detoksykacji, w tym transportery błonowe (ZIP, COPT, MTP, RAN, PAA) i metalotioneiny (MT), które chelatują jony metali **[O.9]**, a także związanych ze stresem oksydacyjnym (SOD, CAT, APX, GPX) **[O.8.]**. Według mojej wiedzy, jest to pierwsza praca, która zajęła się zjawiskiem współwystępowania ENPs w glebach i molekularną regulacją prawidłowego poziomu metali w komponentach komórkowych roślin. Poziom ekspresji genów regulujących pobieranie i transport jonów matali do komórek i jej poszczególnych organelli był zależny od czasu ekspozycji rośliny na ENPs (Rys.6). Po 7 dniowej ekspozycji na ENPs (niezależnie od wariantu), poziom ekspresji transporterów regulujących homeostazę Zn i Cu (ZIP6, ZIP8,ZIP14 PAA2, RAN1, COPT5) był wyższy w porównaniu do kontroli (Rys. 6A), podczas gdy po 30 dniach odpowiedź transkryptomiczna rośliny była podobna do reakcji na sole metali (Rys. 6B). Aplikacja (indywidualna lub łączona) siarczanu miedzi i cynku skutkowała spadkiem poziomu transkryptu genów transporterów w celu ochrony rośliny przed nadmiernym pobieraniem metali. Wyniki te pokazują potencjał ENPs jako



Rys. 6. Hierarchiczna analiza skupień i mapa cieplna ekspresji genów w roślinach po łączonej lub indywidualnej 7-(A) i 30-dniowej (B) ekspozycji na ENPs.

wielkoskładnikowych składników nawozowych stopniowo uwalniających mikroelementy. Zjawisko to jednak wymaga kolejnych badań nad optymalizacją warunków aplikacji (stężenia ENPs, modyfikacji ich powierzchni), gdyż po dłuższej ekspozycji efekt łączony ENPs był podobny do soli metali.

WNIOSKI

Przeprowadzone badania w ramach przedłożonego osiągnięcia pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- wilgotność gleby wpływała w większym stopniu na poziom stężeń frakcji metali niż ich sekwencje w glebach po aplikacji ENPs. Długi okres ekspozycji (2 lata) skutkował zwiększeniem zawartości frakcji metali związanej z tlenkami Fe i Mn kosztem frakcji związanej z materią organiczną, co mogło wynikać z przemian składników gleb w różnych warunkach wilgotnościowych,
- pH gleby było wyraźnie ujemnie skorelowane z zawartością frakcji biodostępnej metali (F1) uwalnianych z ENPs do gleby, co wynika z kluczowej roli pH w rozpuszczaniu ENPs, jak i interakcji jonów metali ze składnikami gleb,
- nano-ZnO względnie szybko ulega rozpuszczeniu w glebie, co przejawia się podobnym układem i poziomem frakcji biodostępnej (F1) między jonową i nanocząstkową formą cynku. Z kolei biodostępność Cu była niższa po aplikacji nano-CuO niż $CuCl_2$, jednak wraz z upływem czasu różnice te ulegały zmniejszeniu,
- 2-letnia obecność ENPs w glebach, mimo zmian w biodostępności metali, nie wpływała istotnie na podstawowe wskaźniki mikrobiologiczne gleb. Potencjał bioakumulacji ENPs/metali uwalnianych z ENPs przez *E. fetida* ulegał jednak wahaniom,
- fitotoksyczność mieszanin ENPs w roztworach wodnych była mniejsza niż suma efektów inhibicyjnych wywołanych przez indywidualne ENPs, co mogło wynikać z mniejszego stężenia metali oraz mniejszej adhezji cząstek na powierzchni korzeni w warunkach stresu łączonego,
- zmiany biodostępności metali w warunkach współwystępowania ENPs w glebach charakteryzowały się różnym kierunkiem (spadkiem, wzrostem) w zależności od metody ekstrakcji, typu gleby i czasu ekspozycji w przeciwieństwie do rozpuszczalnych źródeł metali (siarczanów Zn i Cu), które po łączonej aplikacji do gleb zwiększały zwartość frakcji biodostępnej w porównaniu do indywidualnej aplikacji,
- stężenie potencjalnie biodostępnych metali w glebach po aplikacji (zarówno łączonej jak i indywidualnej) ENPs było słabo skorelowane z zawartością metali w roślinach,
- wpływ mieszaniny ENPs na ekspresję genów regulujących homeostazę metali w roślinach po łączonej aplikacji ENPs po dłuższej ekspozycji był podobny do reakcji na sole metali. Z kolei

indywidualna ekspozycja na nano-ZnO zwiększała poziom transkryptu badanych genów, a $ZnSO_4$ powodował spadek ich ekspresji.

Przeprowadzone badania stanowią istotny wkład w dotychczasową wiedzę o losach ENPs w układzie gleba-roślina. Analiza biodostępności metali z zastosowaniem różnych metod ekstrakcji, różnych typów gleb poddanych różnej długości starzeniu oraz czynnikom środowiskowym (wilgotność, pH) pozwoliły zarówno na ocenę potencjalnego ryzyka związanego z akumulacją metali w organizmach glebowych, jak i przemian ENPs w glebach. Stwierdzenie słabego związku między chemicznie oznaczoną biodostępnością metali w glebach z ENPs, a ich rzeczywistą zawartością w organizmach może wskazywać na akumulację metali w formie nanocząstkowej i jonowej. Specyficzna reakcja organizmów (bioakumulacja, spadek biomasy, zmiany biochemiczne i transkryptomiczne) na ENPs wynikająca z różnego stosunku rozpuszczonych i cząstkowych metali z ENPs była zależna od czasu ekspozycji, co wskazuje na istotność funkcji czasu w analizie zachowania ENPs w glebach i ich oddziaływania na organizmy żywe. Otrzymane wyniki stanowią także wytyczne dla kolejnych badań wykorzystujących nowe techniki do śledzenia losów ENPs (np. radioizotopowego znakowania) i ich transformacji w różnych środowiskach. Konieczne są również dalsze badania nad mieszaninami ENPs, zarówno w kontekście stresu łączonego, jak i ich potencjału jako wielkoskładnikowych nawozów.

LITERATURA

1 R. W. S. Lai, K. W. Y. Yeung, M. M. N. Yung, A. B. Djurišić, J. P. Giesy and K. M. Y. Leung, *Environ Sci Pollut Res*, 2018, **25**, 3060–3077.
2 A. A. Keller, S. McFerran, A. Lazareva and S. Suh, *J Nanopart Res*, 2013, **15**, 1–17.
3 V. Rajput, T. Minkina, S. Sushkova, A. Behal, A. Maksimov, E. Blicharska, K. Ghazaryan, H. Movsesyan and N. Barsova, *Environ Geochem Health*, 2020, **42**, 147–158.
4 C. O. Dimkpa, J. E. McLean, D. E. Latta, E. Manangón, D. W. Britt, W. P. Johnson, M. I. Boyanov and A. J. Anderson, *J Nanopart Res*, 2012, **14**, 1125.
5 P. Wang, E. Lombi, F.-J. Zhao and P. M. Kopittke, *Trends in Plant Science*, 2016, **21**, 699–712.
6 V. Rajput, T. Minkina, B. Ahmed, S. Sushkova, R. Singh, M. Soldatov, B. Laratte, A. Fedorenko, S. Mandzhieva, E. Blicharska, J. Musarrat, Q. Saquib, J. Flieger and A. Gorovtsov, in *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 252*, ed. P. de Voogt, Springer International Publishing, Cham, 2020, pp. 51–96.
7 G. V. Lowry, K. B. Gregory, S. C. Apte and J. R. Lead, *Environ. Sci. Technol.*, 2012, **46**, 6893–6899.
8 A. Romero-Freire, S. Lofts, F. J. M. Peinado and C. A. M. van Gestel, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2017, **36**, 137–146.
9 X. Gao, S. M. Rodrigues, E. Spielman-Sun, S. Lopes, S. Rodrigues, Y. Zhang, A. Avellan, R. M. B. O. Duarte, A. Duarte, E. A. Casman and G. V. Lowry, *Environ. Sci. Technol.*, 2019, **53**, 4959–4967.
10 K. Tatsi, B. J. Shaw, T. H. Hutchinson and R. D. Handy, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, **166**, 462–473.
11 C. García-Gómez, M. Babin, A. Obrador, J. M. Álvarez and M. D. Fernández, *Environ Sci Pollut Res Int*, 2015, **22**, 16803–16813.
12 H. Qiu and E. Smolders, *Environ. Sci. Technol.*, 2017, **51**, 11976–11985.
13 L. R. Heggelund, M. Diez-Ortiz, S. Lofts, E. Lahive, K. Jurkschat, J. Wojnarowicz, N. Cedergreen, D. Spurgeon and C. Svendsen, *Nanotoxicology*, 2014, **8**, 559–572.
14 S. Rodrigues, G. D. Bland, X. Gao, S. M. Rodrigues and G. V. Lowry, *Chemosphere*, 2020, 128885.
15 L. Vittori Antisari, S. Carbone, A. Gatti, G. Vianello and P. Nannipieri, *Soil Biology and Biochemistry*, 2013, **60**, 87–94.
16 X. Gao, A. Avellan, S. Laughton, R. Vaidya, S. M. Rodrigues, E. A. Casman and G. V. Lowry, *Environ. Sci. Technol.*, 2018, **52**, 2888–2897.

17 Y. Verma, S. K. Singh, H. S. Jatav, V. D. Rajput and T. Minkina, *Environ Geochem Health*, , DOI:10.1007/s10653-021-00929-8.
18 C. Peng, C. Xu, Q. Liu, L. Sun, Y. Luo and J. Shi, *Environ. Sci. Technol.*, 2017, **51**, 4907–4917.
19 X. Gao, E. Spielman-Sun, S. M. Rodrigues, E. A. Casman and G. V. Lowry, *Environ. Sci. Technol.*, 2017, **51**, 2226–2234.
20 C. García-Gómez, S. García-Gutiérrez, A. Obrador and M. D. Fernández, *Chemosphere*, 2020, **239**, 124814.
21 C. García-Gómez, S. García, A. F. Obrador, D. González, M. Babín and M. D. Fernández, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, **160**, 222–230.
22 C. García-Gómez, A. Obrador, D. González, M. Babín and M. D. Fernández, *Science of The Total Environment*, 2017, **589**, 11–24.
23 M. Novo, E. Lahive, M. Díez-Ortiz, M. Matzke, A. J. Morgan, D. J. Spurgeon, C. Svendsen and P. Kille, *Environmental Pollution*, 2015, **205**, 385–393.
24 S. Carbone, T. Hertel-Aas, E. J. Joner and D. H. Oughton, *Chemosphere*, 2016, **162**, 16–22.
25 A. Laycock, A. Romero-Freire, J. Najorka, C. Svendsen, C. A. M. van Gestel and M. Rehkämper, *Environ. Sci. Technol.*, 2017, **51**, 12756–12763.
26 M.-K. Zhang, Z.-Y. Liu and H. Wang, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2010, **41**, 820–831.
27 C. Coutris, E. J. Joner and D. H. Oughton, *Science of The Total Environment*, 2012, **420**, 327–333.
28 A. V. Filgueiras, I. Lavilla and C. Bendicho, *J. Environ. Monit.*, 2002, **4**, 823–857.
29 M. J. B. Amorim, C. Pereira, V. B. Menezes-Oliveira, B. Campos, A. M. V. M. Soares and S. Loureiro, *Environmental Pollution*, 2012, **160**, 145–152.
30 W. Du, W. Tan, Y. Yin, R. Ji, J. R. Peralta-Videa, H. Guo and J. L. Gardea-Torresdey, *Science of The Total Environment*, 2018, **618**, 306–312.
31 N. W. Menzies, M. J. Donn and P. M. Kopittke, *Environmental Pollution*, 2007, **145**, 121–130.
32 I. Jośko, P. Oleszczuk, J. Dobrzyńska, B. Futa, J. Joniec and R. Dobrowolski, *Geoderma*, 2019, **352**, 204–212.
33 D. Collins, T. Luxton, N. Kumar, S. Shah, V. K. Walker and V. Shah, *PLOS ONE*, 2012, **7**, e42663.
34 I. Jośko, P. Oleszczuk and B. Futa, *Geoderma*, 2014, **232–234**, 528–537.
35 I. Jośko and P. Oleszczuk, *Chemosphere*, 2013, **92**, 91–99.
36 P. Wang, N. W. Menzies, E. Lombi, B. A. McKenna, B. Johannessen, C. J. Glover, P. Kappen and P. M. Kopittke, *Environ. Sci. Technol.*, 2013, **47**, 13822–13830.
37 P. Oleszczuk, B. Czech, M. Kończak, A. Bogusz, A. Siatecka, P. Godlewska and M. Wiesner, *Chemosphere*, 2019, **237**, 124359.
38 S. Bao, M. Huang, W. Tang, T. Wang, J. Xu and T. Fang, *Environmental Pollution*, 2020, 114045.
39 L.-Z. Li, D.-M. Zhou, W. J. G. M. Peijnenburg, C. A. M. van Gestel, S.-Y. Jin, Y.-J. Wang and P. Wang, *Environment International*, 2011, **37**, 1098–1104.
40 N. Garcia-Velasco, M. Gandariasbeitia, A. Irizar and M. Soto, *Ecotoxicology*, 2016, **25**, 1543–1555.
41 J. Rousk, K. Ackermann, S. F. Curling and D. L. Jones, *PLOS ONE*, 2012, **7**, e34197.
42 S. Frenk, T. Ben-Moshe, I. Dror, B. Berkowitz and D. Minz, *PLOS ONE*, 2013, **8**, e84441.
43 J. M. Unrine, O. V. Tsyusko, S. E. Hunyadi, J. D. Judy and P. M. Bertsch, *Journal of Environmental Quality*, 2010, **39**, 1942–1953.
44 M. Rizwan, S. Ali, M. F. Qayyum, Y. S. Ok, M. Adrees, M. Ibrahim, M. Zia-ur-Rehman, M. Farid and F. Abbas, *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **322**, 2–16.
45 N. W. van den Brink, A. J. Kokalj, P. V. Silva, E. Lahive, K. Norrfors, M. Baccaro, Z. Khodaparast, S. Loureiro, D. Drobne, G. Cornelis, S. Lofts, R. D. Handy, C. Svendsen, D. Spurgeon and C. A. M. van Gestel, *Environmental Science: Nano*, 2019, **6**, 1985–2001.
46 J. L. Hall and L. E. Williams, *J Exp Bot*, 2003, **54**, 2601–2613.
47 R. Hänsch and R. R. Mendel, *Current Opinion in Plant Biology*, 2009, **12**, 259–266.
48 R. Mittler, *Trends in Plant Science*, 2002, **7**, 405–410.
49 J. H. Priester, Y. Ge, R. E. Mielke, A. M. Horst, S. C. Moritz, K. Espinosa, J. Gelb, S. L. Walker, R. M. Nisbet, Y.-J. An, J. P. Schimel, R. G. Palmer, J. A. Hernandez-Viezcas, L. Zhao, J. L. Gardea-Torresdey and P. A. Holden, *PNAS*, 2012, **109**, E2451–E2456.
50 A. Laycock, M. Diez-Ortiz, F. Larner, A. Dybowska, D. Spurgeon, E. Valsami-Jones, M. Rehkämper and C. Svendsen, *Environ. Sci. Technol.*, 2016, **50**, 412–419.
51 B. Gong, E. He, H. Qiu, C. A. M. Van Gestel, A. Romero-Freire, L. Zhao, X. Xu and X. Cao, *Science of The Total Environment*, 2020, 140926.
52 S. Naasz, R. Altenburger and D. Kühnel, *Science of The Total Environment*, 2018, **635**, 1170–1181.
53 A. Berg and J. Sheffield, *Curr Clim Change Rep*, 2018, **4**, 180–191.
54 Z. Rengel, in *Soil Health and Climate Change*, eds. B. P. Singh, A. L. Cowie and K. Y. Chan, Springer, Berlin, Heidelberg, 2011, pp. 69–85.
55 A. Romero-Freire, S. Lofts, F. J. Martín Peinado and C. A. M. van Gestel, *Environ. Toxicol. Chem.*, 2017, **36**, 137–146.
56 R. Sekine, E. R. Marzouk, M. Khaksar, K. G. Scheckel, J. P. Stegemeier, G. V. Lowry, E. Donner and E. Lombi, *J. Environ. Qual.*, 2017, **46**, 1198–1205.

57 A. Sungur, M. Soylak, E. Yilmaz, S. Yilmaz and H. Ozcan, *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 2015, **24**, 1–15.
58 A. Tessier, P. G. C. Campbell and M. Bisson, *Anal. Chem.*, 1979, **51**, 844–851.
59 H. Feizi, P. Rezvani Moghaddam, N. Shahtahmassebi and A. Fotovat, *Biol Trace Elem Res*, 2012, **146**, 101–106.
60 A. Sahuquillo, A. Rigol and G. Rauret, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2003, **22**, 152–159.
61 Y. Qiu, Z. Mu, N. Wang, X. Wang, M. Xu and H. Li, *Science of The Total Environment*, 2020, **731**, 139215.
62 Test No. 208, https://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-208-terrestrial-plant-test-seedling-emergence-and-seedling-growth-test_9789264070066-en, (accessed October 6, 2021).
63 J. M. Hortin, A. J. Anderson, D. W. Britt, A. R. Jacobson and J. E. McLean, *Environ. Sci.: Nano*, 2019, **6**, 3638–3652.
64 U. Krämer, I. N. Talke and M. Hanikenne, *FEBS Lett*, 2007, **581**, 2263–2272.
65 M. Pilon, C. M. Cohu, K. Ravet, S. E. Abdel-Ghany and F. Gaymard, *Current Opinion in Plant Biology*, 2009, **12**, 347–357.

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

PRACA NAUKOWA PRZED UZYSKANIEM STOPNIA DOKTORA

Pracę naukową rozpoczęłam w 2011 roku w Instytucie Gleboznawstwa, Inżynierii i Kształtowania Środowiska w ramach 6-miesięcznego wolontariatu. Następnie zostałam zatrudniona na stanowisku starszego technika przy realizacji projektu finansowanego z 7 Programu Ramowego UE dotyczącego nowych metod zagospodarowania osadów ściekowych. Kierownikiem projektu był prof. dr hab. Patryk Oleszczuk, późniejszy promotor mojej pracy doktorskiej. Jednocześnie brałam również udział (jako wykonawca) w dwóch grantach krajowych finansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego dotyczących akumulacji i toksyczności zanieczyszczeń w warunkach przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych oraz sorpcji i desorpcji modulatorów endokrynnych przez nanocząstki. W ramach tych projektów przeprowadzałam eksperymenty dotyczące fitotoksyczności osadów ściekowych w obecności nanorurek węglowych (CNTs) oraz badałam fitotoksyczność gleb użyźnianiach osadami ściekowymi. W pierwszych badaniach wykazano, że dłuższa obecność CNTs w osadach ściekowych różnicowała ich toksyczność w zależności od średnicy CNTs. CNTs o ø 10 nm zmniejszały toksyczność, podczas gdy o ø 60 nm zwiększały **[II.4.1]**. Badania nad fitotoksycznością gleb po aplikacji osadów ściekowych wykazały natomiast osłabianie efektu toksycznego wraz z czasem. Dodatkowo uprawa roślin wpływała na poziom toksyczności. Największy spadek toksyczności obserwowano w próbkach bez roślin i po uprawie wierzby **[II.4.2]**. Badania prowadziłam również pod kątem ekotoksyczności nanocząstek nieorganicznych (ZnO, TiO_2, Ni) w stosunku do bakterii, skorupiaków i roślin w roztworach wodnych, glebie oraz osadach dennych i ściekowych. Wówczas ENPs były nowymi zanieczyszczeniami, o nieznanym wpływie na organizmy żywe. Dlatego konieczne były badania nad toksycznością ostrą ENPs w różnych matrycach, z uwzględnieniem problemów metodycznych związanych z oceną fitotoksyczności tych nowych zanieczyszczeń. Wyniki wykazały między innymi brak związku między efektem a zastosowanym stężeniem ENPs, co wynikało ze specyficznego zachowania ENPs. Niskie stężenia ENPs (10 mg kg^{-1}) jak nano-ZnO dodane do gleb stymulowały wzrost roślin oraz

aktywność enzymatyczną gleb. Badania wykazały również, że dodatek nano-ZnO do osadów ściekowych redukował ich toksyczność mierzoną redukcją bioluminescencji bakterii *Vibrio fisherii*, podczas gdy u roślin odnotowano inhibicję wzrostu. Ekotoksyczność ENPs była porównywana do ich większych odpowiedników, w wielu przypadkach nie potwierdzono większej toksyczności ENPs. Wyniki badań nad ekotoksycznością ENPs opublikowane w 5 pracach stanowiły podstawę do nadania mi stopnia doktora w 2015 r. **[II.4.3-5,II.4.11-12].**

Kolejnym tematem badawczym, który znajdował się w kręgu moich zainteresowań naukowych było wykorzystanie nanorurek węglowych oraz innych materiałów węglowych do remediacji gleb i osadów dennych. Ta tematyka wiązała się moim udziałem w międzynarodowym grancie, finansowanym z polsko-szwajcarskiego funduszu, kierowanym przez prof. Oleszczuka. Projekt ten dotyczył oceny przydatności różnych form węgla w kierunku redukcji biodostępności i toksyczności zanieczyszczeń i był realizowany na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. W ramach projektu porównywano skuteczność węgla aktywnego, biowęgla oraz CNTs w redukcji toksyczności zanieczyszczonych osadów dennych. Stwierdzono, że największą efektywnością w detoksykacji charakteryzował się węgiel aktywny. Wyniki badań zostały opublikowane we współpracy z naukowcami z USA i Norwegii **[II.4.7]**. Analizowano również wpływ aplikacji biowęgla do gleb zanieczyszczonych pestycydami na aktywność enzymatyczną oraz mikroorganizmy i rośliny. Badania wykazały, że biowęgiel w większym stopniu redukował negatywny wpływ dikamba niż 2,4-D. **[II.4.9]**. Oprócz oceny przydatności materiałów węglowych w redukcji toksyczności, ocenie poddano potencjalne skutki zanieczyszczenia gleb wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (WWA) w pobliżu miejsc produkcji biowęgla. W próbkach glebowych najwyższy poziom stężeń spośród WWA oznaczono dla fluorantenu i pirenu. Jednak zawartość WWA nie była skorelowana z poszczególnymi wskaźnikami ekotoksyczności [**II.4.8**]. Ze względu na rosnącą popularność biowęgla jako nawozu czy adsorbenta, biowęgle przebadano również pod kątem ich potencjalnej toksyczności. Ekotoksyczność biowęgli otrzymanych z różnych surowców została oceniana w oparciu o baterię biotestów z mikroorganizmami (MICROTOX®, MARA), pierwotniakami (PROTOXKIT F™), glonami (ALGALTOXKIT F™), rozwielitkami (DAPHTOXKIT F™), roślinami (PHYTOTOXKIT F™) oraz analizę zawartości metali ciężkich i WWA. Największą toksyczność obserwowano względem rozwielitek, która była skorelowana z zawartością WWA w biowęglach. Najmniejszą wrażliwością natomiast odznaczały się glony i pierwotniaki. Praca nad ekotoksykologiczną charakterystyką biowęgli była jedną z pierwszych o tej tematyce **[II.4.6]**, jej znaczenie oddaje również liczba cytowań (159), a ponadto praca ta została uznana przez Web of Science za „wysoko cytowaną". Analiza ekotoksyczności została również wykorzystana do oceny efektywności fotokatalitycznych metod usuwania farmaceutyków w ściekach badanych w ówczesnym Zakładzie Chemii Środowiskowej (obecnie Katedra Radiochemii

i Chemii Środowiskowej) (UMCS Lublin) **[II.2.1]**. Po zastosowaniu metod fotokatalitycznych, toksyczność ścieków obniżyła się od 30 do 100% w zależności od rodzaju farmaceutyku **[II.4.10]**.

PRACA NAUKOWA PO UZYSKANIU STOPNIA DOKTORA

Po uzyskaniu stopnia doktora kontynuowałam tematykę związaną z nanocząstkami i ich wpływem na organizmy żywe. ENPs w obecności różnych surfaktantów indukowały mniejszą toksyczność względem skorupiaków *Daphnia magna,* co wchodziło w dyskurs z ówczesnymi doniesieniami o zwiększaniu fitotoksyczności ENPs pod wpływem związków powierzchniowo-czynnych. Obserwacje roztworów za pomocą TEM wykazały, że w środowisku wodnym nanocząstki tworzą z surfaktantami połączenia, przez co stają się mniej mobilne i biodostępne, a dzięki temu mniej toksyczne **[II.4.14].** Badałam również biodostępność i toksyczność ENPs (nano-ZnO, Ni) w fazie stałej (osady denne) względem małżoraczków *Heterocypris incongruens* oraz ekstraktów względem bakterii *V. fisherii.* Ponadto, ze względu na fotoaktywność nano-ZnO, próbki były inkubowane w fotoperiodzie i bez dostępu światła. Poziom toksyczności ENPs był zależny od ich rodzaju i mierzonego parametru, ENPs stymulowały bioluminescencję bakterii. Nano-ZnO zwiększał wzrost *H. incongruens*, natomiast nano-Ni wykazywał inhibicję **[II.4.15]**. W ramach uzyskanego grantu z NCN (PRELUDIUM), rozpoczęłam badania nad losami ENPs w glebach o różnych właściwościach fizyko-chemicznych w ówczesnym Zakładzie Chemii Środowiskowej UMCS Lublin. Wyniki badań z projektu **[O.2-O.6],** wchodzące w skład osiągnięcia, zostały opublikowane we współpracy z pracownikami kilku ówczesnych Zakładów Wydziału Chemii UMCS Lublin (Chemii Środowiskowej, Chemii Analitycznej, Radiochemii, Zjawisk Międzyfazowych) oraz Wydziału Agrobioinżynierii UP Lublin (Instytut Gleboznawstwa, Inżynierii i Kształtowania Środowiska, Katedra Mikrobiologii Środowiskowej).

W 2016 roku otrzymałam stypendium od Rządu Australii, dzięki któremu odbyłam 6-miesięczny staż w Future Industries Institute na Uniwersytecie Południowej Australii w Adelajdzie. W trakcie stażu dołączyłam do grupy profesora Enzo Lombi, zajmującej się badaniem pobierania i translokacji ENPs w roślinach wykorzystujących nowoczesne techniki na bazie promieniowania synchrotronowego (XANES, µXRF). Prowadziłam badania nad różnymi sposobami trawienia tkanek roślinnych pozwalających ocenić rzeczywistą internalizację ENPs przez rośliny pomidora. W badaniach wykorzystano komercyjne nawozy z nano-Zn oraz modelowe ENPs Au o różnej średnicy oraz CeO_2 o różnym ładunku powierzchniowym. Internalizacja ENPs w liściach roślin była analizowana z użyciem linii badawczej µXRF w Australijskim Synchrotronie w Melbourne. Wyniki badań są w trakcie analizy ze względu na dostępność oprogramowania i zmian organizacyjnych w Instytucie. Wiedza i doświadczenie zdobyte w trakcie stażu w Australii, a także okresowe przeniesienie do Katedry Biochemii na Wydziale Medycyny Weterynaryjnej w celu poszerzenia wiedzy nad molekularnymi technikami z zakresu proteomiki, zaowocowały

otrzymanym przeze mnie grantem SONATA z NCN na kwotę 1,2 mln zł. Projekt dotyczy potencjalnych mechanizmów regulujących transport nanocząstek Cu i jonów z nich uwalnianych na poziomie molekularnym w jęczmieniu. W projekt są zaangażowani pracownicy trzech Wydziałów UP Lublin: Agrobioinżynierii (Instytut Genetyki, Hodowli i Biotechnologii Roślin, Katedra Herbologii i Technik Uprawy Roślin), Nauk o Żywności i Biotechnologii (Katedra Biochemii i Chemii Żywności, Katedra Biotechnologii, Mikrobiologii i Żywienia Człowieka), Medycyny Weterynaryjnej (Katedra Biochemii). Ponadto charakterystyka ENPs i tkanek roślin przy użyciu technik DLS, FTIR, TEM, SEM EDS jest prowadzona we współpracy z Katedrą Radiochemii i Chemii Środowiskowej oraz Katedrą Technologii Chemicznej na UMCS Lublin. Dotychczasowe wyniki z realizowanego projektu, wchodzące w skład cyklu, ukazały się we współpracy z naukowcami z USA (prof. Baoshan Xing) i Egiptu (dr Sehetiwy) **[O.7-9].** Ponadto problematyka związana z zastosowaniem ENPs w produkcji roślinnej była tematem pracy przeglądowej, która skupiała się na analizie danych omicznych roślin po ekspozycji na ENPs **[II. 4.19]**. Zostałam również zaproszona do udziału w pracy nad przeglądem danych nad wykorzystaniem roślin jako matrycy do syntezy nanocząstek, a następnie ich wpływu na rośliny. Efektem tej współpracy z naukowcami z USA, Indii, Chin i Czech była publikacja w renomowanym czasopiśmie *Small* **[II.4.16]**.

Poza tematyką związaną z oceną przydatności i potencjalnej szkodliwości nano-cząstek, byłam zaangażowana w badania prowadzone w ramach bezpłatnego stażu w Katedrze Radiochemii i Chemii Środowiskowej nad zastosowaniem biowęgli z osadów ściekowych i stałych pozostałości z biogazowni w kierunku poprawy aktywności mikrobiologicznej gleb (publikacja w przygotowaniu) oraz ocenę ich ekotoksyczności **[II.4.13]**. Aktualnie biorę udział w dwóch projektach realizowanych w Katedrze Radiochemii i Chemii Środowiskowej, UMCS Lublin. Jako wykonawca w projekcie OPUS 13 *„Badanie wpływu starzenia biowęgli na ich właściwości oraz oddziaływanie z zanieczyszczeniami organicznymi i nieorganicznymi w kontekście ich toksyczności”* kierowanym przez dr Annę Siatecką, odpowiadałam za analizy i interpretację wyników dotyczących całkowitej zawartości metali ciężkich w biowęglach poddanych różnym rodzajom starzenia, a także oznaczałam potencjalnie biodostępne formy metali w glebach użyźnianych tymi biowęglami. Ponadto jestem zaangażowana w projekt dr. hab. Bożeny Czech, prof. uczelni pt. *„Tworzenie się pochodnych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w biowęglach i ich biodostępność oraz trwałość podczas przyrodniczego wykorzystania biowęgla”* finansowanego z NCN w ramach konkursu OPUS 16. Brałam udział w badaniach nad antyoksydacyjną reakcją roślin na obecność WWA i ich pochodnych w glebach użyźnianych biowęglem (publikacja w recenzji).

Brałam również udział w badaniach w kierunku poprawy wielkości plonowania i jakości nasion roślin uprawnych o dużym znaczeniu gospodarczym. Uczestniczyłam w badaniach wpływu aplikacji elicytorów na chemiczne, biochemiczne i molekularne parametry ziarniaków pszenicy **[II.4.17]**.

Fenyloalanina, perhydrol, proszek ze świerszczy w największym stopniu poprawiały właściwości oksydacyjne ziarniaków w początkowej fazie dojrzałości woskowej. Wykazano jednak negatywny wpływ jodku potasu i promieniowania UV-C na plon ziarniaków. Natomiast badania zabiegów dekapitacji i/lub usuwania ostatnich strąków u soi wykazały ich przydatność w relokacji asymilatów i opóźnianiu zamierania roślin, co skutkowało zwiększeniem plonowania soi **[II.4.18]**.

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

Praca dydaktyczna, w latach 2015-2021, wiązała się z kształceniem studentów na kierunkach Bioinżynieria, Inżynieria środowiska, Gospodarka Przestrzenna, Rolnictwo i Leśnictwo w ramach wykładów i ćwiczeń z przedmiotów: *Nanotechnologie*, *Nanotechnologie w inżynierii i ochronie środowiska*, *Inżynieria biomateriałowa, Biotechnologia w rewitalizacji*, *Biostatystyka*, *Statystyka matematyczna*. Byłam promotorem 1 pracy inżynierskiej („Toksyczność ostra wybranych nanocząstek nieorganicznych względem różnych roślin" – inż. Paweł Kucharczyk, Bioinżynieria) oraz 1 pracy magisterskiej („Akumulacja metali ciężkich w jęczmieniu jarym pod wpływem mieszanin binarnych nanotlenków cynku i miedzi" – mgr Sebastian Kuśmierz, Inżynieria środowiska). Ponadto, byłam recenzentem 3 prac dyplomowych na kierunkach Rolnictwo i Leśnictwo. Proces kształcenia prowadzę również przez angażowanie studentów i doktorantów w realizację zadań badawczych. W kierowanym przez mnie projekcie SONATA zatrudniona została 1 studentka (mgr inż. Ewelina Dzieciuch) i 1 doktorantka (mgr Magdalena Kusiak). Mgr Kusiak w ramach projektu prezentowała wyniki badań na międzynarodowej konferencji w Sitges w Hiszpanii („International Conference on Integrative Plant Physiology"), a także jest współautorem 6 publikacji naukowych (IF = 46.172), w tym jednej jako pierwszy autor opublikowanej w *Journal of Hazardous Materials* (IF = 10.588). Brałam również udział w promocji Uczelni w trakcie Dni Otwartych poprzez prowadzenie wykładów „Fascynujący świat nanotechnologii". W ramach popularyzacji tematyki związanej z nanotechnologią, jej potencjałem i możliwymi implikacjami dla środowiska opublikowałam artykuł popularno-naukowy „Nanomateriały - szanse kontra zagrożenia" w czasopiśmie *Laboratorium.* W 2021r. zostałam wybrana do Rady Dyscypliny Rolnictwo i Ogrodnictwo, a Senat Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie zgłosił moją kandydaturę na członka Akademii Młodych Uczonych PAN.

7. Dodatkowe informacje

Realizacja projektów badawczych (jako kierownik lub wykonawca) wiązała się z prezentowaniem wyników badań na konferencjach. Byłam uczestnikiem 5 konferencji krajowych i 9 zagranicznych (min. w USA, Hongkongu, Włoszech, Grecji, Hiszpanii) na których prezentowałam wyniki w formie posterów i prezentacji (20). Uczestnictwo w dwóch konferencjach, w Szwajcarii i USA, było sfinansowane w ramach

travel grant. Wyniki badań prezentowałam również na spotkaniach partnerów projektu w ramach 7 Programu Ramowego w Szwecji. Wygłosiłam również jeden wykład zamawiany na konferencji: „Metale ciężkie w środowisku a zdrowie człowieka" (Collegium Medicum, UJ, Kraków). Byłam członkiem komitetu naukowego na międzynarodowej konferencji w Tunezji (3rd Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration). Odbyłam również na zaproszenie krótką wizytę badawczą na Uniwersytecie Koreańskim w Seulu (2019 r.) w zespole profesora Yong Sik Ok'a (znajdującego się wśród najczęściej cytowanych autorów na świecie, H=108, liczba cytowań = 45675). Uczestniczyłam w indywidualnym szkoleniu z zakresu preparatyki próbek roślinnych przeznaczonych do analiz XRF, FTIR w Laboratoire Ecologie Fonctionnelle et Environment we Francji (Erasmus STT) oraz w dwóch szkołach letnich z zakresu ekotoksykologii w Czechach (9th i 17th RECETOX).

Byłam recenzentką 42 artykułów naukowych w czasopismach *Environmental Science and Technology, Environmental Science: Nano, Nanotoxicology, Journal of Hazardous Materials* wydawanych przez American Chemical Society, Royal Society of Chemistry, Elsevier i Taylor & Fransis Group.

Moja aktywność naukowa była wielokrotnie nagradzana zarówno przed, jak i po uzyskaniu stopnia doktora. Za charakter i znaczenie prowadzonych badań otrzymałam stypendium doktorskie z Urzędu Marszałkowskiego (2012r.). Za aktywność naukową otrzymałam również dodatkową nagrodą z tej Instytucji (2013r.), oraz stypendium doktorskie od Rektora Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie (2012r.). Praca doktorska została wyróżniona przez Radę Wydziału Agrobioinżynierii (2015r.). Po uzyskaniu stopnia doktora zdobyłam stypendium wyjazdowe od Rządu Australii (Endeavour Research Fellowship) (2016r.). Za moje osiągnięcia naukowe otrzymałam również jedno z najbardziej prestiżowych stypendiów „START" dla młodych aktywnych naukowców przyznane przez Fundację na Rzecz Nauki Polskiej (2016r.) oraz stypendium dla wybitnych młodych naukowców przyznawaną przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego (2018r.). Zostałam również dwukrotnie nagrodzona przez Rektora UP Lublin (nagroda indywidualana II°, 2016, 2020r.) oraz nagrodą zespołową od Rektora UMCS Lublin (2017r.). Otrzymałam również dodatek projakościowy za największą liczbę punktów za publikacje w roku 2020 na Wydziale Agrobioinżynierii (UP Lublin). Za realizację aktualnego projektu „Molekularne i biochemiczne mechanizmy regulujące transport nanocząstek miedzi oraz ich wpływ na wzrost, rozwój i plonowanie roślin jęczmienia jarego" otrzymałam również nominację do Nagrody Naukowiec Przyszłości od Centrum Inteligentnego Rozwoju (2021r.).

DANE NAUKOMETRYCZNE

Mój dorobek publikacyjny składa się z 27 publikacji z listy JCR, z czego 12 opublikowano przed i 15 po uzyskaniu stopnia doktora. W 16 pracach jestem pierwszym i/lub korespondencyjnym autorem.

	Liczba dokonań		**Sumaryczna liczba punktów**		**Sumaryczny IF wg roku opublikowania**	
	Przed doktoratem	Po doktoracie	Przed doktoratem	Po doktoracie	Przed doktoratem	Po doktoracie
Publikacje						
Artykuły z listy JCR	12	15	450	1905	35.765	93.086
Rozdział w monografii (j. polski)	1	--	--	--	--	--
Rozdział w monografii (j. angielski)	--	1	--	20	--	--
Łącznie	**13**	**16**	**450**	**1905**	**35.765**	**93.086**
	29		**2355**		**128.851**	

Wskaźniki cytowalności (*bez autocytowań)			
Baza	**Liczba dokonań**	**Indeks *H***	**Liczba cytowań**
Web of Science*	23	16	658
Scopus*	26	15	721
Google Scholar	29	17	1060

……