



POLITECHNIKA WARSZAWSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
Katedra Biotechnologii Medycznej



Prof. dr hab. inż. Zbigniew Brzózka, prof. zw. PW

ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, tel.: 022-234-5427; fax: 022-234-5631, E-mail: brzozka@ch.pw.edu.pl

Warszawa 2018-01-11

OCENA

rozprawy doktorskiej mgr Damiana Grzywińskiego

pt: „Selektywne fazy stacjonarne do chromatografii i technik pokrewnych z uwzględnieniem nanocząstek metali”

wykonanej w Katedrze Chemii Środowiska i Bioanalitik Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika pod kierunkiem prof. dr hab. Bogusława Buszewskiego (promotora) i dr hab. Michała Szumskiego (promotora pomocniczego).

Rozprawa doktorska mgr Damiana Grzywińskiego pt. „*Selektywne fazy stacjonarne do chromatografii i technik pokrewnych z uwzględnieniem nanocząstek metali*”, wykonana w Katedrze Chemii Środowiska i Bioanalitik Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, poświęcona jest preparatyce i zastosowaniach nowej generacji materiałów do chromatografii, w szczególności do syntezy faz stacjonarnych w formie polimerowych złoż monolitycznych do kapilarnej chromatografii cieczowej. W celu ilustracji potencjału analitycznego nowych faz, opracowano metody rozdzielania i identyfikacji aflatoksyn jako metabolitów grzybów pleśniowych.

Monolityczne fazy są ciekawym materiałem dla miniaturyzacji urządzeń analitycznych. Trudno jest bowiem wypełnić kanały o mikrometrowych rozmiarach tradycyjnym złożem służącym do chromatografii lub np. do immobilizacji enzymów. Monolityczne fazy wykonywane są *in situ*, co bardzo usprawnia proces wytwarzania monolitu w mikroukładzie.

Tematyka monolitycznych faz znajduje duże zainteresowanie w badaniach proteomicznych, gdyż sposób przygotowania monolitów *in situ* pozwolił na ich miniaturyzację. Zastosowanie monolitycznych faz w mikroskali najczęściej opiera się na wykorzystaniu ich jako fazy stacjonarnej w różnych odmianach chromatografii. Są także używane jako nośniki dla np.

enzymów, do zagęszczania i oczyszczania próbki przed analizami poprzez ekstrakcję do fazy stałej, jako nośniki dla katalizatorów reakcji organicznych lub jako mieszalniki itp.

Stosunkowo niewiele jest doniesień na temat wytwarzania monolitów w mikrosystemach i najczęściej opisywane jest ich zastosowanie w metodach elektrochromatograficznych, które wymagają zastosowania buforów o określonych właściwościach. Problem występuje wtedy, gdy dysponujemy próbką biologiczną, której skład nie może być ściśle kontrolowany, co generuje potrzebę poszukiwania alternatywnych metod rozdzielania próbek.

Warto podkreślić, iż jeszcze mniej jest publikacji przedstawiających wykorzystanie monolitycznych faz jako złoża w chromatografii cieczowej.

Recenzowana praca doktorska jest przykładem realizacji dobrze przemyślanych koncepcji nowych faz stacjonarnych w formie polimerowych złoż monolitycznych w oparciu o trzy koncepcje: z cholesterolową grupą funkcyjną, wykorzystującą nanocząstki srebra oraz metodykę odcisku cząsteczkowego. Wykorzystując opracowane złoża stworzono zaawansowany układ analityczny, który pozwolił na wysoce efektywne rozdzielanie i identyfikację metabolitów grzybów pleśniowych.

W dalszej części recenzji przedstawię moje uwagi dotyczące zarówno strony redakcyjnej jak i wartości merytorycznej pracy doktorskiej.

Strona redakcyjna

Rozprawa doktorska jest zbiorem pięciu spójnych tematycznie publikacji opublikowanych w czasopismach z listy JCR oraz jednego udzielonego patentu. Łączny IF dla tych publikacji wynosi 20,226 co daje średnio IF ponad 4,05. Godnym podkreślenia, jest fakt, iż w 3 tych publikacjach Doktorant jest pierwszym autorem, aczkolwiek w żadnej nie jest autorem korespondencyjnym.

Rodzajem komentarza do zbioru publikacji jest autoreferat zatytułowany „Problematyka badawczy”, gdzie na 26 stronach doktorant przedstawia badawcze motywacje podjęcia się badań w ramach swojej pracy doktorskiej. W początkowej części autoreferatu doktorant formułuje cele badawcze pracy oraz wymienia techniki separacyjne oraz instrumentalne wykorzystane do realizacji postawionych sobie badań.

Część literaturowa nazwana dalej jako problematyka badawcza składa się z czterech skondensowanych podrozdziałów opisujących wprowadzenie do monolitycznych faz stacjonarnych, najszerzej ujętą charakterystykę dotyczącą preparatyki organicznych kolumn

kapilarnych oraz modyfikację powierzchni polimerów organicznych. Końcowym elementem tak przedstawionej części literaturowej jest jednostronnicowy podrozdział poświęcony stanowi prac w dziedzinie cholesterolowych faz stacjonarnych.

Część teoretyczna została opracowana na podstawie 110 pozycji literaturowych, wśród których znajdują się bazowe pozycje jak i najnowsze doniesienia literaturowe. Wielce pomocnym dla lektury autoreferatu jak i całej pracy jest wykaz stosowanych skrótów zarówno po polsku jak i po angielsku, ułożonych alfabetycznie co ułatwia znacznie śledzenie tekstu.

Praca zawiera trzystronnicowy rozdział będący podsumowaniem badań i przedstawiającym ciekawe wnioski. Na podkreślenie zasługuje załączenie pełnego dorobku naukowego doktoranta, w tym publikacje nie wchodzące do dorobku będącego podstawą pracy doktorskiej oraz bardzo obszerna lista komunikatów konferencyjnych. Pewnym novum ale godnym polecenia są załączone oświadczenia współautorów publikacji zgłoszonych jako praca doktorska.

Kilka sformułowań w opisie celu pracy oraz części literaturowej jest ogólnikowa i przedstawiona w sposób uproszczony.

Na stronie 15 doktorant stwierdza „modyfikację powierzchni polimerów organicznych m.in. poprzez zastosowanie **nanocząstek srebra jako ligandu pośredniego ...**”. Określenie ligand dotyczy jonu lub cząsteczki połączonej bezpośrednio z atomem (jonem) centralnym. Aczkolwiek recenzent zdaje sobie sprawę, iż zarówno pojęcie ligandu, jak i atomu centralnego jest umowne i bywa czasem niejednoznaczne.

Na tej samej stronie autor użył pojęcia „mikro-wysokosprawna chromatografia cieczowa”. Zakładam, że określenie dotyczy systemów „micro-HPLC”, gdzie przedrostek „micro” jest synonimem stosowanych szybkości fazy ruchomej (od kilku do kilkuset mikrolitrów na minutę), niekiedy jest używana dla technik HPLC z zastosowaniem mikrokolumn. Określenie „mikro-wysokosprawna” w tym kontekście wydaje się być niefortunne.

Na stronie 21 doktorant stwierdza, że „użycie do polimeryzacji monomerów o różnym charakterze chemicznym: hydrofobowym, **hydrofilowym czy jonowym**”. Wiele związków lub materiałów o charakterze jonowym jest z reguły hydrofilowa, stąd różnicowanie charakteru chemicznego w takim ujęciu jest niepoprawne.

Są to drobne błędy, które nie umniejszają merytorycznej wartości tej pracy.

Wartość merytoryczna i użytkowa

Doktorant w swojej pracy opracował i scharakteryzował nowe polimerowe materiały sorpcyjne w postaci złożów monolitycznych. Do otrzymania polimerów organicznych zastosowano wolnorodnikową kopolimeryzację monomerów funkcyjnych i sieciujących w obecności roztworu porotwórczego oraz inicjatora. Otrzymanie kolumn monolitycznych o optymalnych właściwościach separacyjnych wymagało szerszych badań dot. m.in. doboru najlepszych warunków polimeryzacji, modyfikację powierzchni złoża monolitycznego.

Tak znaczna liczba parametrów, które mogłyby rzutować na otrzymanie kolumn monolitycznych o jak najlepszych właściwościach separacyjnych, powinna zasugerować podejście optymalizacyjne, np. poprzez wykorzystanie jednej z technik planowania eksperymentu. Wydaje się, że taka optymalizacja znacznie poprawiłaby parametry uzyskiwanych złożów monolitycznych.

Na podkreślenie wartości tej pracy doktorskiej należy wymienić otrzymanie trzech różnych kolumn monolitycznych zawierających cholesterolową grupę funkcyjną, otrzymywanych trzema odmiennymi metodami: klasyczną polimeryzacją monomerów funkcyjnych i sieciujących, poprzez wykorzystanie procesu sieciowania wtórnego oraz przy użyciu nanocząstek srebra. Tak otrzymane kolumny scharakteryzowano i porównano ich podstawowe parametry jak porowatość, całkowitą powierzchnię właściwą, zdolność rozdzielczą i przepuszczalność. Uzyskane dane zostały skorelowane ze specyfiką trzech zastosowanych metod otrzymywania kolumn, postulując szereg zależności, które mogą być ogólnymi przesłankami przy projektowaniu i wytwarzaniu nowych kolumn monolitycznych o pożądanych parametrach podstawowych. To jest bardzo ciekawe i aplikacyjne osiągnięcie Doktoranta w tej pracy doktorskiej, mające istotne znaczenie dla otrzymywania i zastosowania kolumn monolitycznych dedykowanych do określonych analiz.

Niejako „wisienką na torcie” jest końcowy temat badawczy recenzowanej pracy doktorskiej dotyczący opracowania i wytworzenia kolumny monolitycznej z odciskiem molekularnym, selektywnej na aflatoksyny. Doktorant dobrał polimer podstawowy, opracował metodologię otrzymania takich kolumn. Te charakteryzujące się najlepszymi parametrami wykorzystano do izolowania i oznaczenia aflatoksyn na poziomie kilku pg z próbek wodnych przy wykorzystaniu zaawansowanego układu analitycznego. Mimo przedstawienia w/w wyników w końcowej części recenzowanej pracy doktorskiej, jest to tematyka badawcza podjęta w początkowym okresie wykonywania tej pracy (publikacja z tego tematu została

wysłana do redakcji w marcu 2014 roku) i mogę domniemywać, że była to inspiracja to podjęcia zasadniczego celu doktoratu tj. „synteza i charakterystyka nowych polimerowych faz stacjonarnych w postaci złożów monolitycznych do kapilarnej chromatografii cieczowej”.

Całościowy dorobek naukowy Doktoranta to 7 publikacji (wg bazy SCOPUS), cytowanych **ponad 71 razy**, 1 przyznanego patentu oraz współautorem skryptu pt. „Fizykochemiczne metody analizy w chemii środowiska pod redakcją Renaty Gadzały-Kopciuch i Bogusława Buszewskiego, wydane przez Wydawnictwo Naukowe UMK w Toruniu w 2016 roku.

Wyniki tych prac badawczych były prezentowane w formie 16 komunikatów na krajowych i międzynarodowych konferencjach, w tym 5 wystąpień ustnych. Doktorant uzyskał dwie nagrody za najlepsze prezentacje posterowe oraz dwa razy zespołowe wyróżnienie Rektora UMK za osiągnięcia uzyskane w dziedzinie naukowo-badawczej w 2014 i w 2016. Był dwukrotnie stypendystą w ramach Europejskiego Funduszu Spójności, beneficjentem stypendiów projakościowych Rektora UMK. Kierował jednym projektem badawczym Preludium (grant NCN) oraz był wykonawcą w 6 innych (MNiSzW, NCN i NCBiR). Uczestniczył aktywnie w organizacji kilku konferencji naukowych, w tym 2 prestiżowych konferencji międzynarodowych.

Powyższe dane świadczą o dużym doświadczeniu badawczym i organizacyjnym Doktoranta.

Podsumowanie

Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, iż rozprawa doktorska mgr Damiana Grzywińskiego pt. „*Selektywne fazy stacjonarne do chromatografii i technik pokrewnych z uwzględnieniem nanocząstek metali*”, spełnia wszystkie wymogi formalne stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Jednocześnie, podkreślając interdyscyplinarny charakter tej pracy doktorskiej, jej potencjał aplikacyjny, świetny dorobek publikacyjny Doktoranta, która jest pierwszym autorem w większości z nich, **wnoszę o wyróżnienie** tej rozprawy

Z poważaniem,

