



UNIwersytet w Białymstoku

Wydział Chemii



15-245 Białystok, ul. Ciołkowskiego 1K, ☎ (+48-85) 738-8050; e-mail: chemia@uwb.edu.pl

Białystok, 04.11.2020

Prof. dr hab. Joanna Karpińska
Wydział Chemii
Uniwersytetu w Białymstoku

**Recenzja pracy doktorskiej mgr Martyny Pajewskiej-Szmyt
pt.: „Wpływ zanieczyszczeń środowiskowych na jakość mleka matki. Opracowanie
innovacyjnych sorbentów i kropek kwantowych jako narzędzie analityczne
w przygotowaniu próbek”**

Wstęp

Przedstawiona do recenzji praca doktorska została wykonana w Katedrze Chemii Środowiska i Bioanalityki pod kierunkiem dr hab. Renaty Gadzała-Kopciuch, prof. UMK. Jest to zbiór ośmiu publikacji poprzedzony szczegółowym wstępem zawierającym uzasadnienie podjętego tematu oraz zadań wykonywanych przez doktorantkę w celu realizacji założonego celu naukowego.

Tematyka rozprawy doktorskiej mgr Pajewskiej-Szmyt skupia się na poszukiwaniu nowych narzędzi analitycznych pozwalających na szybkie i precyzyjne oznaczanie wybranych ksenobiotyków w próbkach biologicznych (mleko ludzkie) i środowiskowych (próbki wód powierzchniowych i ścieków oczyszczonych). Wybór materiału biologicznego do badań nie jest przypadkowy. Mleko matki odzwierciedla narażenie kobiety karmiącej, jak również jej dziecka na obecność zanieczyszczeń w otoczeniu. Jednocześnie pozyskiwanie materiału do badań jest bardzo proste i nieinwazyjne. Mleko matki jest złożoną mieszaniną rozpuszczonych oraz zawieszonych składników odżywczych. Pomimo tego, że 87% jego składu stanowi woda, jest trudną matrycą. Oznaczanie w nim mikrozanieczyszczeń wymaga intensywnego etapu wydzielania analitów i oczyszczania uzyskanych ekstraktów. Do tego celu wykorzystywane są różnorodne techniki ekstrakcji, przede wszystkim ekstrakcja ciecz-ciecz lub ciecz-ciało stałe. W chwili obecnej coraz większą uwagę zwraca się, aby nowe procedury były nie tylko precyzyjne i wiarygodne ale jednocześnie przyjazne dla wykonującego je analityka, jak również dla szeroko pojętego środowiska. Aspekt ekonomiczny oraz czas potrzebny na przygotowanie próbki do oznaczenia są



15-245 Białystok, ul. Ciołkowskiego 1K, ☎ (+48-85) 738-8050; e-mail: chemia@uwb.edu.pl

również bardzo ważne. Dlatego też poszukiwanie nowych adsorbentów oraz opracowanie procedur z ich wykorzystaniem jest ciągle otwartym zagadnieniem analitycznym. W swojej rozprawie mgr Pajewska-Szmyt zaproponowała nowatorskie rozwiązania w celu izolacji z mleka ludzkiego wybranych substancji endo- i egzogennych takich jak kwasy dokozaheksaenowy, eikozapentaenowy i arachidowy, kongenerów polichlorowanych bifenyli, parabenów oraz do oznaczania jonów Hg(II) w mleku i w próbkach wód powierzchniowych.

Struktura i treść rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska mgr Pajewskiej-Szmyt jest zwartym zbiorem ośmiu artykułów, w tym pięciu artykułów eksperymentalnych i trzech przeglądowych. Sześć z nich zostało opublikowanych w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym o łącznym IF = 17,8, zaś dwa stanowią rozdziały w monografiach. W pracach D1, D3-D8 Doktorantka jest pierwszym autorem, zaś w pracach D7 i D8 autorem korespondencyjnym. Załączone oświadczenia współautorów wskazują na jasno określony i kluczowy udział Doktorantki w przygotowaniu prezentowanego cyklu artykułów.

Cykl jest poprzedzony 30-stronicowym komentarzem na który składają się rozdziały: Wprowadzenie, Wykaz prac włączonych do cyklu, Cele i założenia pracy, w którym Doktorantka przedstawiła główny cel podjętej pracy i cele szczegółowe oraz Problem badawczy. W tym ostatnim rozdziale szczegółowo zostały omówione zagadnienia dotyczące składu mleka ludzkiego, problemu obecności w nim zanieczyszczeń środowiskowych, oraz opisane osiągnięcia Doktorantki związane z syntezą nowych sorbentów oraz z opracowaniem nowych procedur wydzielania z badanych próbek wybranych zanieczyszczeń oraz związków endogennych. Na końcu części literaturowej został zamieszczony spis literatury obejmujący 121 anglojęzycznych pozycji naukowych. Ponadto, w przedstawionym do recenzji materiale, dołączono wykaz pozostałych osiągnięć naukowych Doktorantki: publikacje i wystąpienia konferencyjne prezentowane w formie komunikatów i posterów oraz udział jako wykonawca w grantach OPUS 15. Mgr Pajewska-Szmyt w latach 2016-2021 z powodzeniem aplikowała o granty wydziałowe w ramach programu Wydziału Chemii UMK „Granty Młodych dla Uczestników Studiów Doktoranckich”. Dorobek publikacyjny, wystąpienia konferencyjne (konferencje krajowe i zagraniczne), kierowanie grantami wydziałowymi bez wątplenia wskazują na wysokie zaangażowanie Doktorantki w działalność naukową. Artykuły



UNIwersytet w Białymstoku

Wydział Chemii



15-245 Białystok, ul. Ciołkowskiego 1K, ☎ (+48-85) 738-8050; e-mail: chemia@uwb.edu.pl

będące podstawą cyklu doktorskiego były opublikowane w dobrych i w bardzo dobrych czasopismach: Environmental Science and Pollution Research, Microchemical Journal, Materials, Materials Chemistry and Physics oraz w Spectrochimica Acta Part A. Zastosowany układ pozwala na łatwe śledzenie dokonań Doktorantki oraz jednoczesną analizę materiału zawartego w artykułach.

Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Cykl publikacji rozpoczynają dwa artykuły przeglądowe dotyczące problemu zanieczyszczeń środowiskowych w mleku kobiecym (prace D1 i D2). Praca D2 jest rozdziałem w monografii *Bianalityka w nauce i w życiu (Bioanalityka. Tom 1, ed. I. Staneczko-Baranowska, B. Buszewski, PWN, 2020, rozdział 14 str. 211-222)*. Oba artykuły, pomimo że dotyczą tego samego tematu, wzajemnie się uzupełniają. Stanowią doskonałe wprowadzenie literaturowe do zagadnień związanych z wpływem otaczającego środowiska, na jakość mleka ludzkiego. Po wstępie literaturowym zamieszczone zostały artykuły eksperymentalne poświęcone nowym procedurom wydzielania PCB (praca D3) oraz wykorzystaniu nowych materiałów do izolacji nienasyconych kwasów tłuszczowych omega-3 z próbek mleka kobiecego (praca D4) oraz parabenów (praca D6). W badaniach zawartości kongenerów polichlorowanych bifenyli (PCB) w próbkach mleka ludzkiego (praca D3) wykorzystano nową procedurę ekstrakcji QuEChERS. Opracowany tok postępowania zastosowano do oceny zawartości PCB w 31 próbkach mleka pozyskanych z Banku Mleka w Toruniu. Wyniki badań stały się przyczynkiem do sformułowania wniosków dotyczących korelacji pomiędzy wiekiem matek, tygodniem laktacji oraz ilością ciąż a zawartością PCB w mleku.

Nowy adsorbent uzyskany na bazie modyfikowanego cieczą jonową żelu krzemionkowego wykorzystano do wydzielania wielonienasyconych kwasów tłuszczowych (praca D4), zaś magnetyczne polimery z wdrukowaną cząsteczką (praca D6) do izolacji wybranych parabenów. W tym ostatnim przypadku jako szablon został wykorzystany 17 β -estradiol. Takie podejście pozwoliło na uzyskanie adsorbenta z wnęką komplementarną z metylo-, etylo-, propylo-, butylo- i benzyloparabenem. Jest to bez wątpienia nowatorskie rozwiązanie, gdyż zazwyczaj do przygotowania tego typu sorbentów selektywnych w stosunku do parabenów, jako szablon wykorzystywany wybrany paraben.



UNIwersytet w Białymstoku

Wydział Chemii



15-245 Białystok, ul. Ciołkowskiego 1K, ☎ (+48-85) 738-8050; e-mail: chemia@uwb.edu.pl

Wymienione powyżej prace zarówno przeglądowe, jak eksperymentalne skupiały się na mikrozanieczyszczeniach organicznych w próbkach mleka. Tematyka prac D7 i D8 dotyczy opracowania prostego narzędzia analitycznego do oznaczania zawartości jonów rtęci(II) w próbkach środowiskowych i biologicznych. Do realizacji tego celu zostało wykorzystane zjawisko gaszenia przez jony Hg(II) natywnej fluorescencji węglowych kropek kwantowych domieszkowanych siarką i azotem. Przetestowano przydatność węglowych kropek kwantowych domieszkowanych atomami siarki i azotu otrzymanych z różnych prekursorów za pomocą syntezy wspomaganiej mikrofalami (D7) oraz kropki węglowe z grupami funkcyjnymi zawierającymi azot uzyskane na drodze syntezy hydrotermalnej (D8). Otrzymany materiał został scharakteryzowany za pomocą analizy elementarnej oraz technik spektralnych. Użyteczność węglowych kropek kwantowych sprawdzono oznaczając jony Hg(II) w próbkach rzeczywistych.

Wszystkie opracowane przez Doktorantkę rozwiązania zostały zoptymalizowane pod względem warunków chemicznych a opracowane procedury zwalidowane i wykorzystane do oznaczania badanych analitów w próbkach rzeczywistych. Uzyskane wyniki potwierdzają duży potencjał aplikacyjny przeprowadzonych badań. Jednocześnie Doktorantka w swoich pracach przedstawia dyskusję zachodzących procesów na poziomie cząsteczkowym, co spełnia wymagania badań podstawowych.

Podsumowując analizę rozprawy doktorskiej mgr Pajewskiej-Szmyt, stwierdzam że założone we wstępie cele badawcze zostały zrealizowane. Do najważniejszych osiągnięć Doktorantki zaliczam:

- Opracowanie procedury QuEChERS do wydzielenia kongenerów polichlorowanych bifenyli z mleka ludzkiego. Wnioski sformułowane na podstawie uzyskanych wyników stanowią przyczynek do szerszej oceny wpływu środowiska na jakość mleka ludzkiego.
- Syntezę nowych innowacyjnych materiałów sorpcyjnych oraz opracowanie nowych procedur analitycznych badania zawartości nienasyconych kwasów tłuszczowych oraz parabenów w mleku ludzkim.
- Wykazanie użyteczności węglowych kropek kwantowych otrzymanych z różnych prekursorów za pomocą różnych technik syntezy do oznaczania jonów Hg(II) w próbkach biologicznych oraz w środowiskowych oraz opracowanie nowych procedur analitycznych oznaczania jonów Hg(II) w badanych próbkach.



UNIwersytet w Białymstoku

Wydział Chemii



15-245 Białystok, ul. Ciołkowskiego 1K, ☎ (+48-85) 738-8050; e-mail: chemia@uwb.edu.pl

Uwagi i pytania

Recenzent poza oczywistym podkreśleniem walorów i zalet rozprawy doktorskiej ma także obowiązek wskazania pewnych błędów, uwag i postawienia pytań do dyskusji, co poniżej czynię. Praca mgr Martynty Pajewskiej-Szmyt jest przygotowana bardzo starannie, tabele, rysunki, schematy i znajdujące się opisy są czytelne, choć zdarzają się nieliczne literówki i drobne niedociągnięcia, np. w Tabeli 2 (str. 32) brakuje wartości λ_{em} dla kropek kwantowych otrzymanych w układzie kwas cytrynowy/TRIS i kwas bursztynowy/glicerol, str. 40 – literówka w tytule pozycji literaturowej 33. W pracy D2 na stronie 76 użyto niefortunnego stwierdzenia, że „polichlorowane bifenyle w swojej budowie zawierają dwa pierścienie bifenylowe...”. Sugerowałby to, że w jednej cząsteczce PCB znajdują się cztery pierścienie fenylove. W pracy D4 zamieszczono błędny wzór do obliczenia wpływu matrycy (str. 109 rozprawy). W liczniku powinien być znak minus zamiast symbolu mnożenia: $b_{Std\ in\ Matix} - b_{Std\ in\ Sol}$. Zaś w pracy D6 wkradł się chochlik drukarski do opisu procedury badania procesu sorpcji parabenów na polimerowym sorbencie magnetycznym. W podrozdziale 2.5.1 *Binding analysis of MMIP* przy jednostkach objętości zabrakło przedrostka mikro (μ). Dlatego też podane objętości nieco zaskakują czytelnika. Na szczęście w dalszych podrozdziałach już są prawidłowe jednostki.

Wskazane powyżej pomyłki są mało istotne i nie wpływają na całościową ocenę rozprawy. Chciałabym jednak aby Doktorantka odpowiedziała na moje pytania, które powstały po lekturze rozprawy:

- Procedura ekstrakcji QuEChERS jest bardzo skomplikowana. Ile czasu zajmuje przygotowanie pojedynczej próbki? Czy to rozwiązanie ma jedynie zalety? Chętnie dowiedziałabym się o trudnościach i niebezpieczeństwach (w stosunku do analitu) związanych z implementacją tej procedury.
- Jaka jest trwałość nowych zaproponowanych przez Doktorantkę sorbentów? Ile cykli sorpcja/desorpcja można zrealizować bez widocznej utraty właściwości sorpcyjnych? Czy można te sorbenty poddawać regeneracji?
- Czy istnieją inne sposoby, niż ten wykorzystany w artykułach Doktorantki, wyznaczenia efektu matrycowego?



UNIwersytet w Białymstoku

Wydział Chemii



15-245 Białystok, ul. Ciołkowskiego 1K, ☎ (+48-85) 738-8050; e-mail: chemia@uwb.edu.pl

Wniosek końcowy

Na podstawie lektury rozprawy doktorskiej mgr Martyny Pajewskiej-Szmyt mogę stwierdzić, że Doktorantka wykazała się szeroką wiedzą na temat najnowszych kierunków rozwoju analityki chemicznej. Jej rozprawa spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim (art. 13 ust. z dnia 14 marca 2003 Dz. Ustaw nr 65, poz 595) i wnoszę o dopuszczenie mgr Martyny Pajewskiej-Szmyt do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Dodatkowo, biorąc pod uwagę wysoki poziom zrealizowanych badań udokumentowany publikacjami w czasopiśmie o wysokim współczynniku oddziaływania, wnoszę o wyróżnienie przedstawionej mi do oceny pracy.

Joanna Karpińska

Wpłynęło dnia 10.11.2020
dr Katarzyna Białowicz

Podpis Białowicz