

Prof. dr hab.
PIOTR STEPNOWSKI
Kierownik Katedry Analizy Środowiska

Gdańsk, dnia 7.11.2020 roku

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Martyny Pajewskiej-Szmyt pod tytułem „Wpływ zanieczyszczeń środowiskowych na jakość mleka matki. Opracowanie innowacyjnych sorbentów i kropek kwantowych jako narzędzie analityczne w przygotowaniu próbek”

Spośród najbardziej aktualnych wyzwań współczesnej chemii analitycznej wymienić należy poszukiwanie wysoce selektywnych, tanich w odtworzeniu oraz przyjaznych środowisku materiałów ekstrakcyjnych i sensorycznych, umożliwiających specyficzne wyodrębnianie i oznaczanie analitów ze złożonych matryc biologicznych. Jednym z trendów rozwoju w tym zakresie jest obszerna grupa metod pod zbiorczą nazwą QuEChERS, które przede wszystkim charakteryzują się nikłym zużyciem odczynników. Składają się one z etapów homogenizacji, ekstrakcji rozpuszczalnikowej, wysalania i ekstrakcji dyspersyjnej, jednak etapy te mogą być swobodnie modyfikowane co do doboru rozpuszczalnika, soli czy typu sorbentów. Zwłaszcza modyfikacja i specyfikacja sorbentów otwiera bardzo wiele możliwości poprzez wykorzystanie nie tylko modyfikowanych żeli krzemionkowych, ale także nanomateriałów (w tym nanocząstek magnetycznych) czy materiałów polimerowych. W zakresie modyfikacji żelu krzemionkowego wiele uwagi poświęca się możliwości wykorzystania cieczy jonowych jako selektywnych modyfikatorów sorbentu. To szczególna grupa ciekłych soli organicznych, które po unieruchomieniu na powierzchni z jednej strony tracą swój pierwotny stan skupienia, z drugiej zachowują charakter semi-molekularnych rozpuszczalników. Z kolei modyfikacja sorbentów polimerowych to przede wszystkim technologia odcisniętej cząsteczki (MIP), która umożliwia utworzenie molekularnej, specyficznej wnęki komplementarnej do struktury analitu, zapewniającej oddziaływanie na zasadzie „zamek-klucz”. W zakresie nowych technologii sensorycznych wymienić także należy węglowe kropki kwantowe, jako nietoksyczne i biokompatybilne materiały, których specyficzne oddziaływania z analitami wiążą się z wygaszaniem ich pierwotnej luminescencji, a zatem mogą służyć jako ilościowe sondy chemiczne.

W duchu tych wyzwań powstała także koncepcja badań doktorskich Pani mgr Martyny Pajewskiej-Szmyt, której rozprawa pt. „Wpływ zanieczyszczeń środowiskowych na jakość mleka matki. Opracowanie innowacyjnych sorbentów i kropek kwantowych jako narzędzie analityczne

w przygotowaniu próbek” przygotowana została pod kierunkiem Pani Prof. dr hab. Renaty Gadzały-Kopciuch z Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. Celem jej badań stało się opracowanie nowych metod izolowania i oznaczania zanieczyszczeń środowiskowych oraz związków biologicznie aktywnych w próbkach mleka kobiecego z wykorzystaniem wyżej wymienionych technik analitycznych. W swoich badaniach skupiła się na (i) wykorzystaniu metodologii QuEChERS do oznaczania wybranych polichlorowanych bifenyli w próbkach mleka kobiecego, (ii) modyfikacji cieczami jonowymi żelu krzemionkowego wykorzystanego do izolowania kwasów tłuszczowych z próbek mleka, (iii) syntezie magnetycznych polimerów MIP do badań dynamiki sorpcyjnej parabenów z mleka kobiecego, w końcu (iv) wykorzystania otrzymanych kropek węglowych do szybkiego oznaczania jonów Hg(II) w próbkach mleka.

Rozprawę doktorską oparto o 2 rozdziały w wydawnictwie międzynarodowym i krajowym oraz 6 wieloautorskich artykułów opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych takich jak *Spectrochimica Acta* (IF=3,2), *Materials Chemistry and Physics* (IF=3,4), *Microchemical Journal* (IF=3,6) czy *Environmental Science and Pollution Research* (IF=3,1). Z dołączonych oświadczeń współautorów wynika, że kandydatka do stopnia była autorką koncepcji badań oraz realizatorką poszczególnych etapów badawczych, wykonała pracę analityczną, interpretowała wyniki i brała udział w przygotowaniu manuskryptów publikacji.

Załączony zbiór artykułów poprzedzony został 37-stronicowym komentarzem, zawierającym (i) wprowadzenie i cel pracy, (ii) informacje na temat mleka matki w kontekście, składu, znaczenia biologicznego i immunologicznego, zanieczyszczeń ksenobiotycznych, złożoności analitycznej oraz (iii) krótkiego omówienia każdej z prac wchodzących w skład rozprawy doktorskiej. Część ta przygotowana jest starannie i wyczerpująco, chociaż na różnym poziomie szczegółowości, co sprawia, że miejscami odczuwa się niedosyt informacyjny, który mógłby być zniwelowany tabelami i rycinami podsumowującymi odrębne fragmenty pracy. Część z tych informacji znajduje się co prawda w publikacjach, jednak globalne podsumowanie ułatwiłoby ocenę interpretacji uzyskiwanych wyników badań. Nie podsumowano też pracy oznaczonej jako [D2].

W artykułach stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej przedstawiono przegląd literaturowy oraz wyniki badań własnych autorki. Prace te przeszły już rygorystyczny proces wydawniczy, w którym zaangażowano przynajmniej dwóch zewnętrznych recenzentów, stąd ocena tych osiągnięć jest poniekąd ułatwiona. Za najważniejsze osiągnięcia doktorantki uważam:

- dokonanie wnikliwego przeglądu najczęściej wykorzystywanych metod w oznaczaniu polichlorowanych bifenyli oraz wybranych metali ciężkich, które mają potencjalne znaczenie w wytwarzaniu cytokin oraz wskazanie na takie kombinacje innowacyjnych

metod ekstrakcyjnych i sensorycznych, które w najpełniejszy sposób umożliwiają skreening toksykologiczny i jednocześnie śledzenie poziomu cytokin,

- opracowanie i zastosowanie złożonej metody QuChERS sprzęgniętej z oznaczeniem końcowym opartym o GC-MS do selektywnych oznaczeń polichlorowanych bifenyli w mleku ludzkim. Opracowana, zwalidowana metoda została z powodzeniem zastosowana do analiz próbek rzeczywistych, dowodząc permanentną obecność tych zanieczyszczeń w tle środowiskowym,
- zaprojektowanie i wykonanie pomyslniej syntezy sorbentu na bazie żelu krzemionkowego modyfikowanego cieczą jonową (metyloimidazol + tetrafluoroboran potasu) oraz wykonanie jego pełnej fizykochemicznej charakterystyki (IR, CHN, SEM). W dalszej kolejności dowiedzenie jego przydatności do sorpcji/desorpcji wielonienasyconych wybranych kwasów tłuszczowych oraz jego pionierskie zastosowanie do analizy próbek rzeczywistych mleka kobiecego,
- zaprojektowanie i synteza magnetycznego polimeru z odciśniętą cząsteczką dedykowanego do selektywnego wyodrębniania alkilo- i aryloparabenów z użyciem reakcji polimeryzacji wspomaganej ultradźwiękami między wybranym szablonem a kwasem metakrylowym oraz dimetakrylanem glikolu etylenowego w obecności azobisizobutyronitrylem. Otrzymane sorbenty zostały w pełni scharakteryzowane fizykochemicznie (XPS, TEM, SEM, FT-IR) oraz z ich użyciem zoptymalizowano metodę analityczną wyodrębniania tych związków z mleka ludzkiego uzyskując znakomite parametry walidacyjne,
- opracowanie prostej i szybkiej metody syntezy kropek węglowych domieszkowanych azotem i siarką z wykorzystaniem mikrofal uzyskując struktury o rozmiarach ok. 14 nm oraz wydajność kwantową na poziomie 26%. Uzyskane sensory zweryfikowano pod kątem selektywności w oznaczeniach rtęci zarówno w próbkach środowiskowych, jak i próbkach mleka kobiecego uzyskując znakomite parametry analityczne, zwłaszcza w zakresie czułości.

Z kolei poniżej wymieniam zagadnienia, które budzą moje pytania i wątpliwości jakie pojawiły się w trakcie lektury rozprawy:

- Postulowany przez kandydatkę mechanizm fluorescencji kropek węglowych opiera się na tzw. efekcie kwantowym oraz stanie defektu powierzchni kropek, które wykorzystują selektywność i specyficzność w stosunku do wybranych analitów. Czy ta koncepcja w pełni wyjaśnia zjawisko fluorescencji kropek węglowych?
- Czy biorąc powyższe pod uwagę można uznać, że oddziaływania kropek węglowych z analitem (w tym przypadku rtęcią) będą selektywne względem tylko wybranego metalu?

Jaki wpływ na intensywność fluorescencji będą miały współwystępujące w matrycy pierwiastki?

- Czy i na ile nowo otrzymane sorbenty (na bazie żelu krzemionkowego modyfikowanego cieczą jonową oraz magnetyczne polimery z odcisniętą cząsteczką) mogą być wykorzystane w rutynowych metodach przygotowania próbek? Jaka jest powtarzalność syntezy uzyskanych materiałów? Czy istnieje możliwość ich wielokrotnego zastosowania do izolowania wybranych analitów? Jakże Doktorantka może wskazać ewentualne metody regeneracji ww. sorbentów?
- Jakie były motywy wyboru imidazoliowej cieczy jonowej jako modyfikatora żelu krzemionkowego, jakie korzyści wynikają z zastosowania modyfikowanego cieczą jonową sorbentu do ekstrakcji DHA, EPA i AA?
- Czy z praktycznego punktu widzenia można wykazać, że otrzymane materiały sorpcyjne i sensory w postaci kropek węglowych mogą posłużyć do izolowania lub identyfikacji innych związków lub pierwiastków?
- Jakie były przesłanki przy wyborze siedmiu kongenerów polichlorowanych bifenyli wyodrębnianych z mleka kobiecego za pomocą metody QuEChERS?
- Czy w pracy [D4] zamieszczono poprawny wzór do obliczenia wpływu matrycy (str. 109 rozprawy)? Jakże można wskazać mechanizmy powstawania efektów matrycowych w GC-MS, LC-MS, LC-ELSD?

Przytoczone powyższe wątpliwości nie mają w żadnej mierze poważnego charakteru i nie podważają wartości dysertacji i mojej, jednoznacznej pozytywnej oceny tego doktoratu. Podsumowując, uważam, że cel pracy został osiągnięty, a postawione przez autorkę tezy znalazły potwierdzenie. Rozprawa mgr Martyny Pajewskiej-Szmyt zawiera solidny, bogaty i wartościowy materiał badawczy, a doktorantka wykazała się ponadto doskonałą znajomością technik syntetycznych, ekstrakcyjnych i chromatograficznych.

Kandydatka jest autorką 7 publikacji naukowych opublikowanych w dobrych i bardzo dobrych czasopiśmie naukowych z listy JCR, 2 rozdziałów w monografiach oraz 24 komunikatów konferencyjnych. W czasie przewodu doktorskiego doktorantka była wykonawcą w 1 projekcie OPUS (NCN), a także kierownikiem 6 grantów wydziałowych dla młodych naukowców.

Biorąc pod uwagę powyższe fakty z pełnym przekonaniem stwierdzam, że przedłożona do oceny rozprawa spełnia ustawowe i zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę do Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o dopuszczenie mgr Martyny Pajewskiej-Szmyt do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, mając na względzie ponadprzeciętny dorobek kandydatki oraz jej dotychczasową aktywność naukową zwracam się także do Wysokiej Rady z wnioskiem o wyróżnienie tej rozprawy.

