

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Izabeli Narloch zatytułowanej:

OPRACOWANIE I OCENA PROEKOLOGICZNYCH ROZWIĄZAŃ DEDYKOWANYCH DO OZNACZANIA ZANIECZYSZCZEŃ W PRÓBKACH ŚRODOWISKOWYCH

Podstawa opracowania recenzji: pismo dr. hab. Przemysława Kosobuckiego 2/RNCS.520.18.2024
Przewodniczącego Rady naukowej dyscypliny nauki chemiczne
Politechniki Bydgoskiej w Bydgoszczy z dnia 01 lipca 2025 roku

1. Informacje wstępne

Oceny rozprawy doktorskiej mgr inż. Izabeli Narloch dokonałam kierując się Art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz. U. z 2024 r. poz. 1571, z późn. zm.).

Praca doktorska została wykonana w Zakładzie Analityki Żywności i Ochrony Środowiska Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Bydgoskiej in. Jana i Jędrzeja Śniadeckich pod kierunkiem Promotora Pana dr hab. Przemysława Kosobuckiego, prof. PBŚ oraz Promotora pomocniczego Pani dr inż. Grażyny Wejnerowskiej.

2. Forma rozprawy

Rozprawę doktorską stanowi zbiór siedmiu powiązanych ze sobą tematycznie artykułów naukowych w dyscyplinie nauki chemiczne. Poza dołączonym 7 publikacjami, dysertacja liczy 56 stron, zilustrowana jest 12 rysunkami i 7 tabelami. Publikacje składające się na rozprawę doktorską poprzedza obowiązkowe w świetle Ustawy *Streszczenie* (w języku polskim i angielskim) oraz takie rozdziały jak: *Wstęp*, *Wykaz artykułów naukowych stanowiących cykl publikacji rozprawy doktorskiej*, *Uzasadnienie spójności tematycznej cyklu publikacji rozprawy doktorskiej* składające się z rozdziałów: *Wykaz skrótów*, *Hipoteza badawcza*, *cel i zakres badań*, *Materiały i metody badań*, *Wyniki i dyskusja*, *Podsumowanie i wnioski*. Prezentację najważniejszych osiągnięć naukowych kończy wykaz literatury (66 pozycji). W dysertacji zamieszczony został także rozdział opisujący dorobek naukowy niewchodzący w skład niniejszej rozprawy doktorskiej.

Publikacje składające się z dysertacji zostały zaprezentowane w rozdziale *Załączniki*, na końcu którego zamieszczone zostały oświadczenia Autorki rozprawy doktorskiej oraz oświadczenia Współautorów publikacji ujętych w cyklu. Sześć z nich to prace wyłącznie dwuautorskie, jedna jest opracowaniem trójautorskim. Oświadczenia Autorki oraz Współautorów są spójne i jednoznacznie wskazują na wiodącą / znaczącą rolę Pani mgr inż. Izabeli Narloch w powstawaniu każdej z tych prac (pierwszy autor w czterech z nich; autor korespondencyjny w dwóch pracach). Wraz

z Promotorami rozprawy doktorskiej uczestniczyła w opracowaniu koncepcji manuskryptów, przeglądzie literatury naukowej, brała udział w planowaniu metodologii prac badawczych oraz ich realizacji, analizie i interpretacji wyników prac badawczych. Brała aktywny udział w pisaniu manuskryptów, przygotowaniu początkowych i finalnych wersji publikacji uwzględniających uwagi recenzentów. Należy podkreślić, iż wszystkie prace zostały opublikowane w ciągu ostatnich czterech lat (lata 2021-2024), a tak nieliczny skład osobowy sugeruje, iż w tej grupie badawczej tematyka ta jest dopiero rozwijana.

3. Opis tematyki i ocena zgodności z dyscypliną naukową

Zielona Chemia Analityczna (ang. *Green Analytical Chemistry*, GAC) to koncepcja w chemii analitycznej, która polega na projektowaniu metod analitycznych w sposób przyjazny środowisku. Jej celem jest ograniczenie ilości odpadów chemicznych, zmniejszenie zużycia energii oraz stosowanie mniej toksycznych odczynników, co pozwala na prowadzenie analiz w sposób bardziej zrównoważony i bezpieczny. Biała Chemia Analityczna (ang. (*White Analytical Chemistry*, WAC) to rozszerzenie idei zielonej chemii analitycznej, uwzględniające nie tylko aspekt ekologiczny, ale również społeczny i ekonomiczny analiz chemicznych. Zakłada holistyczne podejście do całego procesu analitycznego, obejmujące jakość danych, dostępność metod, ich koszty oraz wpływ na zdrowie ludzi i środowisko. Obie koncepcje mają duże znaczenie dla chemii jako dyscypliny naukowej, ponieważ wprowadzają idee zrównoważonego rozwoju i odpowiedzialności społecznej do praktyki analitycznej, motywując do opracowywania nowoczesnych, bezpiecznych oraz ekologicznych metod analizy, które jednocześnie dostarczają rzetelnych wyników.

Badania przedstawione w niniejszej pracy doktorskiej dotyczą zastosowania zasad białej i zielonej chemii analitycznej w opracowaniu metod analitycznych do oznaczania benzofenonów i parabenów w próbkach wody oraz kosmetyków oraz wykorzystywanych do oznaczania profili kwasów tłuszczowych w próbkach mleka oraz sera oraz oceny ich oddziaływania na środowisko i człowieka za pomocą wybranych narzędzi metrycznych. Tematyka badawcza rozprawy doktorskiej wchodzi zatem w zakres chemii analitycznej, poświęconej rozwojowi nowoczesnych, proekologicznych metod analitycznych na potrzeby analityki laboratoryjnej i jest zgodna z dyscypliną naukową nauki chemiczne. Pani mgr inż. Izabela Narloch zajmuje się tematyką ważną naukowo, pozwalającą na praktyczne wykorzystanie rezultatów badań do modyfikacji/udoskonalania obecnie istniejących procedur analitycznych.

4. Cel, hipotezy badawcze i zakres pracy. Stosowane metody badawcze

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska obejmowała dwa główne cele badawcze. Pierwszy dotyczył zastosowania zasad białej i zielonej chemii analitycznej do analizy metod wykorzystanych do oznaczania benzofenonów i parabenów w próbkach wody oraz kosmetyków, drugi zmierzał

do opracowania i oceny przydatności metod analitycznych służących do oznaczania profili kwasów tłuszczowych w próbkach mleka oraz sera.

W rozprawie doktorskiej zaprezentowane zostały następujące hipotezy badawcze:

- istnieje możliwość opracowania metody analitycznej zgodnej z zasadami białej i zielonej chemii analitycznej pozwalającej na oznaczenie zanieczyszczeń w próbkach środowiskowych;
- istnieje możliwość opracowania metody analitycznej pozwalającej na oznaczanie śladowych ilości zanieczyszczeń w próbkach środowiskowych, która przynosi ekonomiczne i ekologiczne korzyści;
- możliwe jest wykorzystanie bioodpadów jako skutecznych biosorbentów do oznaczania śladowych ilości zanieczyszczeń środowiska;
- narzędzia metryczne do oceny „zieloności” i praktyczności procedur analitycznych pozwalają na kompleksową ocenę ich ekologiczności.

Najważniejsze informacje dotyczące celu pracy, zastosowanych metodyk badawczych, wykorzystanych narzędzi oceny ekologiczności metod analitycznych, ustalonych wartości parametrów oceny praktyczności metod analitycznych, a także wyciągniętych wniosków zostały zaprezentowane w autoreferacie, szczegółowy ich opis znajduje się w załączonych publikacjach.

5. Omówienie artykułów wchodzących w skład rozprawy doktorskiej

Cykl publikacji wchodzących w skład niniejszej rozprawy doktorskiej jest następujący:

[P1] Narloch, I.; Wejnerowska, G. *An overview of the analytical methods for the determination of organic UV filters in cosmetic products and human samples*. *Molecules* 2021, 26, 4780, <https://doi.org/10.3390/molecules26164780>, 140 pkt. MNiSW, IF = 4.2.

[P2] Wejnerowska, G.; Narloch, I. *Determination of benzophenones in water and cosmetics samples: a comparison of solid-phase extraction and microextraction by packed sorbent methods*. *Molecules* 2021, 26, 6896, <https://doi.org/10.3390/molecules26226896>, 140 pkt. MNiSW, IF = 4.2.

[P3] Narloch, I.; Wejnerowska, G. *Comparison of the effectiveness and environmental impact of selected methods for the determination of fatty acids in milk samples*. *Molecules*, 2022, 27, 8242, <https://doi.org/10.3390/molecules27238242>, 140 pkt. MNiSW, IF = 4.2.

[P4] Narloch, I.; Wejnerowska, G. *A comparative analysis on the environmental impact of selected methods for determining the profile of fatty acids in cheese*. *Molecules*, 2023, 28, 4981, <https://doi.org/10.3390/molecules28134981>, 140 pkt. MNiSW, IF = 4.2.

[P5] Wejnerowska, G.; Narloch, I. *Comparison of the greenness assessment of chromatographic methods used for analysis of UV filters in cosmetic samples*. Analytica, 2023, 4, 447-455. <https://doi.org/10.3390/analytica4040032>, 5 pkt. MNiSW, IF = 0.

[P6] Wejnerowska, G.; Narloch, I. *A comprehensive assessment of sample preparation methods for the determination of UV filters in water by gas chromatography-mass spectrometry: greenness, blueness, and whiteness quantification using the AGREEprep, BAGI, and RGB 12 tools*. Applied Sciences, 2024, 14, 7690, <https://doi.org/10.3390/app14177690>, 100 pkt. MNiSW, IF = 2.5.

[P7] Narloch, I.; Wejnerowska, G.; Kosobucki, P., *Nutshell materials as a potential eco-friendly biosorbent for the effective extraction of UV filters and parabens from water samples*, Materials, 2024, 17, 5128, <https://doi.org/10.3390/ma17205128>, 140 pkt. MNiSW, IF = 3.1.

Publikacja [P1] to przegląd literatury dotyczącej metod analitycznych wykorzystywanych do oznaczania filtrów promieniochronnych w próbkach kosmetyków, płynów biologicznych oraz tkanek. Celem tej pracy było zestawienie dostępnych procedur analitycznych stosowanych do oznaczania filtrów UV w wymienionych matrycach, co miało ułatwić analitykom wybór najkorzystniejszej metody. Wykazano, że techniki mikroekstrakcyjne zapewniają odpowiednią czułość i wysokie odzyski podczas oznaczania filtrów UV, a także odnotowano ich dynamiczny rozwój w ostatnim dziesięcioleciu w kontekście analiz zanieczyszczeń środowiskowych.

Publikacja [P2] dotyczy opracowania metod mikroekstrakcji do upakowanego sorbentu (MEPS) oraz ekstrakcji do fazy stałej (SPE) służących oznaczaniu benzofenonów w próbkach wody i kosmetyków. Praca ta wskazuje możliwość zastąpienia klasycznej SPE jej zminiaturyzowaną wersją, MEPS, w rutynowych analizach laboratoryjnych, co przekłada się na korzyści ekologiczne i ekonomiczne w oznaczaniu zanieczyszczeń środowiska.

W publikacjach [P5] i [P6] dokonano oceny ekologiczności metod opisanych w [P2] oraz wybranych procedur literaturowych stosowanych do oznaczania filtrów UV w próbkach wody i kosmetyków. W tym celu wykorzystano ogólnodostępne narzędzia oceny ekologiczności, takie jak AGREE, AGREEprep, BAGI, GAPI oraz algorytm RGB 12. Wyniki tych badań pozwoliły na ocenę i porównanie metod pod względem ich efektywności analitycznej, ekologiczności, praktyczności i ekonomiczności, umożliwiając wybór najbardziej przyjaznej środowisku procedury do zastosowań rutynowych w laboratoriach.

Praca [P7] przedstawia opracowanie metody ekstrakcji benzofenonów i parabenów z próbek wody z wykorzystaniem skorup orzechów jako biosorbentów. Metoda ta charakteryzuje się niskim zużyciem próbek i odczynników, krótkim czasem przygotowania oraz wykorzystaniem taniego i biodegradowalnego sorbentu. Przeprowadzono charakterystykę zastosowanych biosorbentów, a zaproponowaną metodę zoptymalizowano, zwalidowano oraz oceniono przy użyciu narzędzia AGREEprep. Zastosowanie biosorbentów na bazie skorup orzechów pozwoliło na uzyskanie

szybkiej, taniej i przyjaznej dla środowiska metody analitycznej do oznaczania zanieczyszczeń środowiskowych w próbkach wody.

Publikacje [P3] i [P4], będące częścią cyklu publikacji składających się na rozprawę doktorską, obejmują ocenę ekologiczności procedur analitycznych wykorzystywanych do oznaczania profilu kwasów tłuszczowych w próbkach mleka i sera. Ich koncepcja powstała podczas realizacji projektu „Zielone Mleko”, w ramach którego Autorka dysertacji wykonywała analizy profilu kwasów tłuszczowych w żywności. Tradycyjne metody analizy tych próbek należą do klasycznych technik ekstrakcyjnych, które są czasochłonne, pracochłonne i wymagają dużych ilości rozpuszczalników, dlatego istotne było ich zmodyfikowanie oraz wybór najbardziej ekologicznych rozwiązań.

Spójność tematyczna cyklu publikacji składających się na rozprawę doktorską wynika z konsekwentnego dążenia do opracowania i oceny ekologicznych metod analitycznych do oznaczania takich związków jak benzofenony i parabeny w próbkach wody i kosmetyków oraz analizy profili kwasów tłuszczowych w próbkach mleka i sera z wykorzystaniem narzędzi metrycznych służących ocenie ich przyjazności dla środowiska.

6. Najważniejsze osiągnięcia naukowe rozprawy doktorskiej

Do najważniejszych osiągnięć pracy doktorskiej Pani mgr. inż. Izabeli Narloch zaliczam:

1. przeprowadzenie przeglądu dostępnej literatury naukowej dotyczącej metod oznaczania filtrów UV w próbkach kosmetyków, płynów ustrojowych oraz tkankach biologicznych;
2. opracowanie metody mikroekstrakcji do upakowanego sorbentu (MEPS), przeznaczonej do oznaczania benzofenonów w próbkach wody oraz produktów kosmetycznych;
3. przeprowadzenie porównania nowo opracowanej metody MEPS z tradycyjną metodą ekstrakcji do fazy stałej (SPE), w kontekście analizy benzofenonów w próbkach wody i kosmetyków;
4. analizę ekologicznego aspektu metod oznaczania filtrów UV w wodzie i kosmetykach przy użyciu dostępnych narzędzi oceny środowiskowej (metryk ekologicznych);
5. zaprojektowanie dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej (dSPE) z użyciem biosorbentu (skorupy orzechów: włoskiego, laskowego, ziemnego oraz pistacji), służącej do oznaczania benzofenonów oraz parabenów w próbkach wody;
6. syntezę oraz charakterystykę właściwości biosorbentów stosowanych w opracowanej metodzie analitycznej do oznaczania benzofenonów i parabenów w wodzie;
7. zastosowanie metrycznych narzędzi oceny środowiskowej w celu określenia „zielonego” charakteru metod wykorzystywanych do analizy profilu kwasów tłuszczowych w próbkach żywności, takich jak mleko i ser.

7. Uwagi/pytania/wątpliwości

Uwagi/pytania/wątpliwości, które nasunęły mi się podczas czytania niniejszej rozprawy doktorskiej są następujące:

- Tytuł rozprawy doktorskiej „*Opracowanie i ocena proekologicznych rozwiązań dedykowanych do oznaczania zanieczyszczeń w próbkach środowiskowych*” nie jest w pełni zgodny z tematyką badawczą ujętą w dysertacji. Oznaczanie benzofenonów i parabenów w próbkach wody jest jak najbardziej spójne z tematem rozprawy doktorskiej, ale oznaczanie tych związków w próbkach kosmetykach czy analiza profili kwasów tłuszczowych w próbkach mleka i sera takiej spójności nie wykazują (trudno nazwać benzofenony i parabeny celowo dodawane do filtrów UV jako zanieczyszczenia kosmetyków; trudno uznać kwasy tłuszczowe jako zanieczyszczenia próbek mleka i serów, a mleko i sery jako próbki środowiskowe).
- Tekst jest napisany ładnym, merytorycznie poprawnym językiem, choć czasami zdarzają się niepoprawne sformułowania czy błędy edytorskie. Jako przykład podam takie sformułowania jak „Benzofenony występują w **śladowych poziomach stężeń** w środowisku wodnym „..” (str. 8); lepiej byłoby „w śladowych ilościach”; „dla **badanych analitów**” (str. 29) – wystarczy „dla analitów”; „Identyfikację oznaczanego BP3 potwierdzono metodą dodatku wzorca wewnętrznego oraz biblioteką widm masowych (str. 31) – może lepiej „Identyfikację oznaczanego BP3 potwierdzono z wykorzystaniem metody dodatku wzorca wewnętrznego oraz poprzez porównanie uzyskanych widm mas z biblioteką widm mas; „pozwalającymi na **ilościowe** oznaczanie BP3 w próbkach kosmetyków...” (str. 31) wystarczy „pozwalającymi na oznaczanie BP3 w próbkach kosmetyków...”. Test na stronie 31 „Dokładność była wyższa (około 70%) dla obu metod w przypadku niższego stężenia BP3 (0,033%) w próbce szamponu. Natomiast wyższe stężenie BP3 (0,33%) w próbce szamponu spowodowało zmniejszenie odzysku do 44% w przypadku MEPS i 58% dla SPE, co świadczy o wpływie matrycy na przeprowadzone oznaczenie. Ponadto, na podstawie otrzymanych wyników można zauważyć, że odzysk jest znacznie niższy dla metody MEPS w porównaniu do SPE. Możliwym wytłumaczeniem tego zjawiska jest mała ilość złożeń sorpcyjnego, a tym samym wysoka wrażliwość na tzw. efekty matrycowe. W takiej sytuacji, w celu polepszenia odzysku należałoby przygotować roztwór wodny z niższą zawartością kosmetyku i zastosować bardziej czuły detektor, np. detektor MS-MS.” jest niejasny i wymaga preredagowania. Przykładowe błędy edytorskie to błędna numeracja rysunków i odniesień do rysunków (przykładowo rysunki na str. 15 powinny być oznaczone jako Rysunek 4 i Rysunek 5, podczas gdy w widnieją jako Rysunek 3 i Rysunek 4. Błędne oznaczenia rysunków i odniesienia do rysunków widnieją także w dalszej części rozprawy doktorskiej.

- Tabela 5 i 6 (str. 29 i 30). Proszę o podanie sposobu wyznaczenia współczynnika wzbogacenia EF podanych w powyższych tabelach.
- Strona 33. Czy na pewno sformułowanie „*Z kolei bardzo duże zużycie toksycznych rozpuszczalników do przeprowadzenia analizy HPLC wpłynęło na dobry wynik oceny metody US-VA-DLLME, wynoszący 0,47.*” jest poprawne?
- W sekcji 6 „*Dorobek naukowy nie wchodzący w skład niniejszej rozprawy doktorskiej*” – brakuje mi syntetycznego/tabelarycznego podania dorobku naukowego Pani mgr. inż. Izabeli Narloch, z prezentacją dorobku bezpośrednio związanego z realizacją pracy doktorskiej oraz powstałego na skutek zaangażowania się w inne projekty naukowe. Autorka dysertacji posiada znaczący - jak na ten etap kariery naukowej - osiągnięcia naukowe, stąd takie rozróżnienie byłoby wartościowe dla recenzenta.

Oceniając pracę doktorską należy podkreślić, iż wszystkie badania zostały poprawnie zaplanowane i przygotowane, a warsztat analityczny nie budzi zastrzeżeń. Syntetyczny sposób prezentacji autoreferatu jest właściwy i dobrze podsumowuje prace badawcze szczegółowo opisane w załączonych publikacjach. Przedstawione uwagi nie umniejszają mojej wysokiej oceny wartości naukowej rozprawy doktorskiej.

8. Wniosek końcowy

Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr. inż. Izabeli Narloch odpowiada wymogom i warunkom określonym w Art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „*Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*” (Dz. U. z 2024 r. poz. 1571, z późn. zm.). Praca zawiera elementy nowości naukowej, a także posiada potencjalną wartość aplikacyjną wynikającą z przedstawionych w rozprawie doktorskiej rozwiązań praktycznych problemu naukowego. Napisana przez Panią mgr. inż. Izabelę Narloch praca doktorska świadczy, że posiada Ona wiedzę teoretyczną oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej wymagane dla doktora nauk chemicznych. Wobec powyższego wnioskuję o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

9. Wyróżnienie rozprawy doktorskiej

Mając na uwadze poznawczy i praktyczny aspekt ocenianej pracy doktorskiej, aktywne uczestnictwo w składaniu projektów badawczych oraz stażach naukowych wzbogacających warsztat pracy, a także znaczący - na ten etap kariery naukowej - dorobek publikacyjny Autorki dysertacji (10 publikacji ujętych w bazie Scopus; indeks Hirscha 5, cytowalność bez autocytowań 80, sumaryczny IF 40,5) oraz fakt, że wszystkie wyniki badań ujęte w dysertacji zostały już opublikowane w renomowanym czasopiśmie z listy JCR - co stanowi niewątpliwe niezależne potwierdzenie ważności wybranej tematyki badawczej - wnoszę o jej wyróżnienie w sposób przewidziany regulaminem Uczelni.

Wniosek o wyróżnienie rozprawy Pani mgr. inż. Izabeli Narloch składam ze względu na holistyczne podejście do opracowania oraz oceny ekologicznej metod analitycznych służących do oznaczania zanieczyszczeń środowiskowych (benzofenonów i parabenów w próbkach wody), oznaczania benzofenonów i parabenów w próbkach kosmetyków oraz analizy profili kwasów tłuszczowych w próbkach mleka i serów, z wykorzystaniem narzędzi oceny ekologiczności. Na podstawie oświadczeń stwierdzam, iż udział Pani mgr. inż. Izabeli Narloch w prezentowanych publikacjach był albo wiodący (pozycja pierwszego autora w 4 pracach: [P1] [P3], [P4], [P7]; autor korespondencyjny w pracy [P5] oraz [P6]) albo znaczący (sześć prac to publikacje dwuautorskie, jedna jest pracą trójautorską). Opracowane metody są przyjazne środowisku, ekonomiczne, efektywne analitycznie. Zastosowanie narzędzi metrycznych pozwalają na wybór najbardziej ekologicznych metod do zastosowań rutynowych. Cykl publikacji wpisuje się w ideę zielonej i białej chemii analitycznej, odpowiadając na potrzeby zrównoważonego rozwoju w chemii analitycznej.