



RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. **IZABELI NARLOCH**
pt. „Opracowanie i ocena proekologicznych rozwiązań dedykowanych
do oznaczania zanieczyszczeń w próbkach środowiskowych”
wykonanej w Zakładzie Analityki Żywności i Ochrony Środowiska
Politechniki Bydgoskiej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich w Bydgoszczy
pod kierunkiem:
dr hab. Przemysław Kosobuckiego, prof. PBS oraz promotora
pomocniczego dr inż. Grażyny Wejnerowskiej

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Izabeli Narloch została przygotowana w formie zbioru opublikowanych i powiązanych tematycznie publikacji naukowych, zgodnie z przepisami obowiązującymi dla przewodów doktorskich w dyscyplinie „nauki chemiczne”. Praca została zrealizowana pod kierunkiem dr hab. Przemysław Kosobuckiego, prof. PBS, przy wsparciu promotora pomocniczego, dr inż. Grażyny Wejnerowskiej. Tematyka rozprawy koncentruje się na opracowaniu i walidacji metod analitycznych dedykowanych do oznaczania wybranych zanieczyszczeń środowiskowych (filtrów UV, benzofenonów, parabenów i kwasów tłuszczowych) w różnego rodzaju próbkach środowiskowych i żywnościowych, przy jednoczesnym uwzględnieniu aspektów ekologiczności tych metod w kontekście zasad zielonej i białej chemii analitycznej. Zagadnienia dotyczące analiz chemicznych filtrów promieniochronnych (UV), benzofenonów i parabenów zostały szczegółowo omówione zarówno w aspekcie ich występowania, jak i ryzyka środowiskowego oraz metod oznaczania. Rozprawa obejmuje zarówno analizę instrumentalną (głównie chromatografię gazową), jak i nowoczesne techniki przygotowania próbek (m.in. mikroekstrakcję do upakowanego sorbentu, dyspersyjną ekstrakcję do fazy stałej, czy dyspersyjną mikroekstrakcję ciecz-ciecz). Zastosowano również narzędzia oceny ekologiczności metod, co stanowi nowoczesne podejście interdyscyplinarne. Tym samym **zakres tematyczny rozprawy odpowiada wymaganiom formalnym dla rozpraw doktorskich z zakresu chemii**, obejmując jednocześnie aspekt aplikacyjny, środowiskowy i metodologiczny, typowy dla chemii analitycznej XXI wieku. Zarówno przedmiot badań, jak i metodyka pracy w pełni odpowiadają zakresowi i specyfice dyscypliny „nauki chemiczne”. Autorka wykazała się bardzo dobrą znajomością zarówno teoretycznych podstaw, jak i praktycznych

aspektów chemii analitycznej oraz zasad zielonego podejścia w nowoczesnych metodach badawczych.

Oceniana rozprawa doktorska liczy 228 stron i stanowi pracę opartą na cyklu siedmiu publikacji, przy czym Autorka starała się skonstruować ją tak, aby spełniała wymagane przepisy. Część pierwszą stanowi 56-cio stronicowy autoreferat, w którym przedstawione zostały najważniejsze informacje dotyczące rozprawy. Składa się on z części wstępnej, w której zawarto szczegółowy przegląd literatury oraz opis problematyki badawczej oraz z opisu eksperymentów i wyników opracowanych w formie artykułów naukowych (których kopie stanowią integralną część rozprawy). Zawarto także uzasadnienie spójności cyklu publikacji, wykaz skrótów, przegląd stosowanych metod, interpretację wyników oraz syntetyczne podsumowanie wraz z wnioskami końcowymi i 66-cioma cytowanymi pozycjami literaturowymi. Na końcu autoreferatu Autorka zamieściła również streszczenie, informacje o dorobku naukowym niewchodzącym w skład niniejszej rozprawy oraz oświadczenia autora i współautorów artykułów naukowych wchodzących w skład rozprawy. Zatem, dokumentacja jest kompletna i nie budzi zastrzeżeń pod względem formalnym.

Układ pracy jest klarowny i logiczny. Każdy rozdział wprowadza w problematykę i prowadzi czytelnika przez kolejne etapy badań, od przeglądu literatury, przez dobór metodyki, do przedstawienia wyników i ich analizy. Szczególną wartość ma rozdział dotyczący narzędzi oceny ekologiczności metod analitycznych, rzadko spotykany w dotychczasowej literaturze doktorskiej w tej dziedzinie.

Celem pracy było opracowanie i walidacja nowoczesnych, przyjaznych środowisku metod oznaczania związków organicznych, szczególnie filtrów UV i parabenów w próbkach wody i kosmetyków oraz profili kwasów tłuszczowych w żywności. Natomiast postawiona hipoteza badawcza zakładała, że dzięki wykorzystaniu zminiaturyzowanych technik ekstrakcyjnych możliwe jest jednocześnie zapewnienie wysokiej jakości analitycznej oraz zgodności z zasadami białej i zielonej chemii.

W pracy [P1] dokonano przeglądu literaturowego metod analitycznych do oznaczania filtrów promieniotwórczych w próbkach kosmetyków, płynów biologicznych oraz tkanek. Celem tej pracy było zestawienie procedur analitycznych do oznaczania filtrów UV we wspomnianych wyżej matrycach oraz ułatwienie analitykom dokonania wyboru najkorzystniejszej procedury. Z kolei praca [P2] opiera się na przeprowadzeniu eksperymentów służących do opracowania metody mikroekstrakcji do upakowanego sorbentu oraz ekstrakcji do fazy stałej do oznaczania benzofenonów w próbkach wody i kosmetyków. Przedstawia ona możliwość zastąpienia klasycznej SPE za pomocą jednej z jej zminiaturyzowanych wersji, tj. mikroekstrakcji do upakowanego sorbentu, w rutynowych badaniach laboratoryjnych.

Oceny ekologiczności metod przedstawionych w publikacji [P2] oraz innych opisanych w literaturze metod analitycznych, które służą oznaczaniu filtrów UV

w próbkach wody i kosmetyków dokonano w publikacjach [P5] oraz [P6]. W pracach tych zastosowano ogólnie dostępne narzędzia oceny ekologiczności (takie jak: AGREE, AGREEprep, BAGI, GAPI czy algorytm RGB 12). Otrzymane wyniki pozwoliły na charakterystykę danej metody poprzez ocenę jej wydajności analitycznej, ekologiczności, praktyczności oraz ekonomiczności, dzięki czemu wybrane metody można było do siebie porównać pod kątem tych aspektów. Ponadto, dzięki takiej ocenie można dokonać wyboru najbardziej ekologicznej metody analitycznej, która będzie stosowana w rutynowych badaniach przeprowadzanych w laboratoriach.

Praca [P7] opisuje opracowaną metodę ekstrakcji benzofenonów oraz parabenów z próbek wody z zastosowaniem skorup orzechów jako biosorbentów. Metoda ta opiera się na zastosowaniu niewielkich ilości badanej próbki oraz stosowanych odczynników, krótkim czasie przygotowania oraz użyciu taniego i biodegradowalnego sorbentu. Zastosowanie biosorbentów na bazie skorup orzechów pozwoliło na otrzymanie taniej, szybkiej oraz przyjaznej dla środowiska i człowieka metody analitycznej do oznaczania zanieczyszczeń środowiskowych w próbkach wody. Z kolei w pracach [P3] oraz [P4] opisano ocenę ekologiczności procedur analitycznych pozwalających na oznaczanie profilu kwasów tłuszczowych w próbkach mleka i sera.

Autorka przeprowadziła ocenę każdej opracowanej procedury za pomocą takich narzędzi jak:

- Green Analytical Procedure Index (GAPI),
- AGREE – zintegrowany wskaźnik oparty na 12 zasadach GAC,
- Analytical Eco-Scale – półilościowy indeks kosztów środowiskowych,
- RGB 12 – narzędzie oceniające nie tylko „zieloność”, ale też parametry „białe” (jakościowe) i „czerwone” (ekonomiczne).

Szczególnie cenny jest fakt, że Autorka nie tylko zastosowała te narzędzia, ale również porównała ich użyteczność i ograniczenia, wskazując na różnice wyników i potencjalne niespójności. Przeprowadzone badania obejmują cały cykl życia metody: od projektowania, przez opracowanie warunków ekstrakcji i analizy instrumentalnej, po ocenę ekologiczną i zastosowanie do rzeczywistych próbek. Zastosowanie badań do próbek wody, kosmetyków oraz żywności świadczy o praktycznym podejściu Autorki.

Rozprawa mgr inż. Izabeli Narloch odznacza się wysokim poziomem merytorycznym. Autorka w sposób metodyczny i przemyślany zrealizowała szereg badań mających na celu opracowanie, optymalizację i walidację procedur analitycznych umożliwiających oznaczanie substancji zanieczyszczających w próbkach środowiskowych i kosmetykach. Badania koncentrują się na oznaczaniu grupy związków organicznych, które stanowią zagrożenie dla środowiska:

- filtry UV (benzofenony, salicylany, triazyny itp.) – obecne w kosmetykach i łatwo migrujące do środowiska wodnego;

- parabeny – konserwanty o znanym działaniu estrogennym;
- profil kwasów tłuszczowych – analizowany w kontekście produktów żywnościowych.

Dobór tych analitów uzasadniony jest ich toksycznością, powszechnym występowaniem oraz trudnością oznaczania w matrycach rzeczywistych (m.in. woda, kosmetyki, mleko, ser). W pracy szczegółowo przedstawiono i oceniono trzy główne techniki przygotowania próbek:

- MEPS - mikroekstrakcja do upakowanego sorbentu;
- dSPE (dyspersyjna ekstrakcja do fazy stałej) – technika stosowana do jednoczesnej izolacji i oczyszczania próbek;
- klasyczne i nowoczesne metody ekstrakcji tłuszczów w analizie kwasów tłuszczowych.

Autorka zastosowała rzadko wykorzystywane na szeroką skalę metody mikroekstrakcji, w tym MEPS i dSPE, dostosowując je do konkretnych matryc. Procedury te cechuje: niskie zużycie rozpuszczalników, możliwość automatyzacji, skrócony czas analizy oraz wysoka selektywność i czułość. Szczególnie należy pochwalić autorkę za umiejętne porównanie efektywności poszczególnych metod pod kątem: wydajności ekstrakcji, limitów oznaczalności, powtarzalności, dokładności, oraz aspektów ekologicznych (zużycie rozpuszczalników, energii, odpadów chemicznych). Na wyróżnienie zasługuje również część poświęcona:

- narzędziom oceny zieloności metod (GAPI, AGREE, Eco-Scale, RGB 12),
- ich praktycznemu zastosowaniu do oceny każdej z opracowanych procedur,
- porównaniu wyników uzyskanych dla różnych metod i narzędzi.

Tego rodzaju analiza, rzadko spotykana w polskich rozprawach doktorskich, wskazuje na nowoczesne, kompleksowe podejście do projektowania i oceny metod analitycznych. Dzięki temu możliwe było nie tylko określenie efektywności analitycznej, ale również stopnia zgodności z zasadami zielonej chemii.

Zarówno struktura, jak i spójność pracy są zachowane, a przeprowadzone badania zostały przedstawione w sposób klarowny i rzetelny. Autorka zadbała o przejrzystą prezentację wyników, poprawność metodyczną i językową oraz adekwatną interpretację danych eksperymentalnych.

Rozprawa wnosi istotny wkład w rozwój zielonej chemii analitycznej oraz metod oznaczania „trudnych” analitów w rzeczywistych próbkach środowiskowych.

Nowość pracy można rozpatrywać na kilku płaszczyznach:

1. Zastosowanie zminiaturyzowanych metod ekstrakcji do oznaczania związków promieniochronnych (UV) i parabenów, co stanowi odpowiedź na rosnące zapotrzebowanie na techniki przyjazne środowisku.
2. Integracja i porównanie różnych narzędzi oceny ekologiczności metod analitycznych, Autorka nie tylko porównała ich wyniki, ale wskazała również

ograniczenia i zalety poszczególnych podejść, co ma duże znaczenie dla dalszego rozwoju tych narzędzi.

3. Badania nad zawartością filtrów UV i benzofenonów w wodach powierzchniowych i kosmetykach to aktualna i istotna tematyka, wpisująca się w globalne trendy monitorowania zanieczyszczeń antropogenicznych.

W szczególności warto podkreślić, że zaproponowane przez Autorkę rozwiązania analityczne charakteryzują się **synergicznym połączeniem efektywności metody analitycznej z troską o środowisko**, co jest zgodne z aktualnymi kierunkami rozwoju nauk chemicznych. Wyniki pracy mogą znaleźć zastosowanie: w monitoringu środowiskowym (np. przez laboratoria ochrony środowiska), w kontroli jakości kosmetyków i żywności, czy też w rozwoju metod oznaczania innych analitów w złożonych matrycach.

Czytając rozprawę doktorską nasunęły mi się następujące komentarze i pytania:

1. Ocena metod mikroekstrakcji MEPS i dSPE została przedstawiona bardzo szczegółowo, jednak nieco mniej miejsca poświęcono na ocenę powtarzalności i długoterminowej stabilności tych metod. Czy możliwe jest określenie ich przydatności w zastosowaniach rutynowych?
2. W pracy pojawia się porównanie różnych narzędzi oceny ekologiczności. Czy Autorka mogłaby wskazać, które z nich uważa za najbardziej przydatne w praktyce laboratoryjnej i dlaczego?
3. W świetle przeprowadzonych badań – czy istnieje możliwość przeniesienia zaproponowanych metod analitycznych do zastosowań w monitoringu środowiskowym przez instytucje zewnętrzne (np. GIOŚ)?
4. W badaniach wykorzystano próbki mleka i sera. Czy rozważano wpływ matrycy (np. obecności białek i tłuszczu) na skuteczność ekstrakcji i oznaczania kwasów tłuszczowych?
5. Które narzędzie oceny „greenness” wydaje się Autorce najbardziej wiarygodne z praktycznego punktu widzenia i dlaczego?

Przedstawione przeze mnie uwagi są elementem dyskusji i dlatego poddaję je polemice mając nadzieję na uzyskanie odpowiedzi oraz wyjaśnienie w trakcie publicznej obrony. Jednocześnie stwierdzam, że uwagi te i wątpliwości nie mają wpływu na pozytywną merytoryczną wartość ocenianej rozprawy. W tym miejscu należy również stwierdzić, że założony przez Państwa Promotorów i Doktorantkę cel dysertacji został osiągnięty.

Rozprawa została napisana starannie i profesjonalnie, z zachowaniem jasnego i precyzyjnego języka naukowego. Styl jest komunikatywny, a terminologia zgodna ze standardami chemii analitycznej. Opisy eksperymentów są kompletne, a sposób prezentacji danych (tabele, wykresy, schematy) ułatwia ich interpretację. Bibliografia jest aktualna i obejmuje zarówno klasyczne, jak i najnowsze pozycje literaturowe.

Uważam, że w świetle obowiązujących przepisów (Ustawa z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce), a w szczególności artykuły i przepisy; o stopniach naukowych i tytule naukowym wraz z uzupełnieniami (tj. Dz. U. z 2018 r. poz. 1668), **przedstawiona mi do recenzji rozprawa spełnia wymogi ustawowe i zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim.**

W związku z powyższym mam zaszczyt przedłożyć wniosek o przyjęcie pozytywnie ocenionej rozprawy na stopień doktora nauk chemicznych i **dopuszczenie mgr inż. Izabeli Narloch do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Wniosek o wyróżnienie rozprawy

Rozprawa doktorska mgr inż. Izabeli Narloch przedstawia oryginalne i aktualne badania wpisujące się w nowoczesny nurt chemii analitycznej zorientowanej na ochronę środowiska. Praca została przygotowana bardzo starannie pod względem merytorycznym, edytorskim i metodologicznym. Wyniki badań opublikowane zostały w uznanych czasopismach naukowych, co dodatkowo potwierdza ich wartość. Autorka wykazała się dużą samodzielnością badawczą, znajomością literatury przedmiotu oraz umiejętnością projektowania eksperymentów zgodnie z wymaganiami współczesnej chemii. Recenzowana rozprawa doktorska zawiera elementy nowości naukowej mającej istotny wkład w rozwój omawianej tematyki badawczej i dyscypliny nauki chemiczne. Warto również wziąć pod uwagę oryginalność i praktyczny wymiar ocenianej rozprawy doktorskiej oraz ilość pracy jaką Autorka wykonała. Ponadto, na podstawie oświadczeń Doktorantki i Współautorów publikacji można stwierdzić, że udział Autorki rozprawy w publikacjach jest znaczący i obejmował projektowanie i realizację eksperymentów badawczych, przygotowanie próbek i przeprowadzenie analiz instrumentalnych, pisanie części teoretycznej i eksperymentalnej artykułów, udział w dyskusjach, sprawowanie nadzoru nad procesem redagowania i publikowania. Warto również dodać, że Autorka pracy jest jeszcze współautorem 3 publikacji niewchodzących w skład rozprawy o łącznym IF = 18,1, dwóch rozdziałów w monografiach, brała udział w jednym projekcie oraz trzech przedsięwzięciach badawczych, 11 konferencjach naukowych, a także odbyła 2 krótkie staże naukowe w ramach programu Erasmus+.

W związku z powyższym, biorąc pod uwagę w szczególności:

- wysoki poziom merytoryczny rozprawy,
- nowatorski charakter badań,
- znaczący wkład w rozwój zielonej chemii analitycznej,
- oraz bogaty dorobek publikacyjny Autorki (sumaryczny IF prac stanowiących rozprawę doktorską wynoszący 22,4 (805 pkt. MNiSW),

wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Izabeli Narloch.

Manuela Ullrich