

Gliwice, 15.01.2025 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Piotra Ścigalskiego
pt. „Nowe materiały sorpcyjne do izolowania ksenobiotyków organicznych
i nieorganicznych z matryc środowiskowych”

Podstawą opracowania recenzji jest pismo Pana dr. hab. inż. Przemysława Kosobuckiego, prof. PBŚ, Przewodniczącego Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Bydgoskiej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich z dnia 28.11.2024 r., dotyczące wykonania recenzji wspomnianej rozprawy doktorskiej.

Ocena wyboru tematyki badawczej

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Piotra Ścigalskiego została wykonana w Zakładzie Analityki Żywności i Inżynierii Chemicznej, na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Bydgoskiej pod kierunkiem Pana dr. hab. Przemysława Kosobuckiego, prof. PBŚ.

Tematyka rozprawy doktorskiej skupia się na poszukiwaniu nowych sorbentów, pozwalających na efektywne wydzielenie wybranych ksenobiotyków z próbek środowiskowych. W przeważającej ilości próbki środowiskowe nie nadają się do bezpośredniego poddania analizie, bez wcześniejszego procesu ich przygotowania. Ważnym zagadnieniem jest zatem izolacja analitów z badanych materiałów, często o złożonych matrycach. Szeroko stosowaną procedurą przygotowania badanego materiału do analizy jest ekstrakcja do fazy stałej (SPE), której alternatywą jest dyspersyjna ekstrakcja do fazy stałej (d-SPE). Niewystarczająca skuteczność dSPE w kontekście szerokiej gamy ksenobiotyków, warunkuje konieczność poszukiwania nowych materiałów sorpcyjnych.

W świetle tych informacji tematyka badawcza podjęta w rozprawie doktorskiej mgr. inż. Piotra Ścigalskiego jest jak najbardziej uzasadniona i aktualna.

Ocena formalna i merytoryczna rozprawy

Rozprawę doktorską przedłożoną w języku polskim stanowi zbiór czterech powiązanych ze sobą tematycznie artykułów naukowych. Cykl publikacji poprzedza 47-stronicowy komentarz, na który składa się 7 rozdziałów, obejmujących m.in. Wprowadzenie, Cześć literaturową, Hipotezę i cele naukowe, Uzasadnienie spójności tematycznej cyklu publikacji rozprawy, Podsumowanie, Literaturę. Spis literatury obejmuje 46 głównie anglojęzycznych pozycji naukowych. Ponadto w przedstawionym do recenzji materiale dołączono streszczenie w języku polskim i angielskim oraz wykaz pozostałych osiągnięć naukowych Doktoranta. Składa się na to 9 publikacji naukowych, 6 wystąpień konferencyjnych prezentowanych w formie komunikatów i 5 posterów. Dorobek publikacyjny oraz wystąpienia konferencyjne wskazują na zaangażowanie mgr. inż. Piotra Ścigalskiego w działalność naukową. Artykuły będące podstawą cyklu doktorskiego zostały opublikowane w dobrych czasopismach, w dwóch z nich Doktorant jest pierwszym autorem. Załączone oświadczenia współautorów wskazują na udział Doktoranta w przygotowaniu wszystkich prac, a szczególnie pracy P1 oraz P4.

Cykl publikacji rozpoczyna artykuł przeglądowy, w którym przedstawiono metodyki analityczne wykorzystujące dyspersyjną ekstrakcję do fazy stałej na etapie przygotowania próbek. Praca ta stanowi doskonale wprowadzenie literaturowe do zagadnień związanych z charakterystyką sorbentów i problemami związanymi z ich doбором. Rzetelny przegląd literatury pozwolił na zgromadzenie licznych przykładów zastosowania tego rozwiązania metodycznego na etapie przygotowania próbek.

Po wstępie literaturowym zamieszczone zostały artykuły eksperymentalne poświęcone zastosowaniu nowych sorbentów do wydzielania kwasu salicylowego (praca P2), kwasu salicylowego i mieszaniny wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (praca P3) oraz niesteroidowych leków przeciwzapalnych (praca P4).

Do wydzielania kwasu salicylowego (praca P2) Doktorant zastosował nowy materiał wykazujący właściwości magnetyczne, należący do grupy żelazianów cynku i magnezu o różnych stosunkach zawartości cynku i magnezu w strukturze krystalicznej. Badania opisane w pracy P2 obejmują syntezę materiału sorpcyjnego, jego charakterystykę za pomocą metod spektralnych, opis izoterm adsorpcji i kinetyki jonów Sr(II) oraz kwasu salicylowego. Z oświadczenia Doktoranta wynika, że zakres jego obowiązków obejmował opracowanie metodyki ekstrakcji i oznaczania kwasu salicylowego. Do oznaczania zastosował chromatografię cieczową sprzężoną z detektorem fluorescencyjnym. Wyzaczył krzywą kalibracyjną oraz granice wykrywalności i oznaczalności. Na podstawie otrzymanych wyników Pan mgr inż. Piotr

Ścigalski wskazał, iż najlepszą pojemnością sorpcyjną charakteryzuje się sorbent $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$, na którym zaadsorobowało się aż 90% analitu w czasie 24 h. Jest to niewątpliwie nowatorskie rozwiązanie, które w przyszłości może znaleźć zastosowanie np. w badaniach środowiskowych.

W dalszej części pracy eksperymentalnej Doktorant opracował metodykę wydzielenia i oznaczania wybranych WWA oraz kwasu salicylowego z próbek wodnych. Do oznaczania zastosował opracowaną metodę HPLC-FL, dla której wyznaczył zakres liniowości, LOD i LOQ. W celu izolacji analitów wykorzystał ponownie technikę dSPE. W badaniach opisanych w pracy P3 zastosował porowaty nanomateriał spinelowy – glinian magnezu ($MgAl_2O_4$). Badany materiał okazał się być odpowiedni do wydzielenia jedynie kwasu salicylowego. Z kolei niepolarne WWA charakteryzowały się słabym powinowactwem do sorbentu o właściwościach jonowych, ich zdolność do adsorpcji była bardzo niska (ok. 5%).

Zwieńczeniem pracy eksperymentalnej było opracowanie procedury analitycznej do oznaczania pięciu wybranych niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLPZ). W tym celu Doktorant zastosował HPLC-UV w dobranych warunkach chromatograficznych, które zapewniały ilościowe oznaczenie analitów. Doktorant wyznaczył również wybrane parametry walidacyjne. Nadrzędnym celem badań była synteza oraz zastosowanie nowego, hybrydowego materiału porowatego MA-BDDE na etapie ekstrakcji dSPE. Sorbent ten zbudowany był z dendromerycznie rozgałęziającego się kopolimeru metyloaminy i eteru 1,4-butanodiologlicerydowego osadzonego na nośniku krzemionkowym. Doktorant scharakteryzował sorbent stosując m.in. NMR oraz FTIR, a następnie przeprowadził badania efektywności sorpcji wybranych NLPZ. Otrzymane wyniki porównane z pojemnością sorpcyjną niemodyfikowanej krzemionki, wskazują na jej ponad dwudziestokrotny wzrost po modyfikacji. Doktorant podjął również próbę desorpcji analitów z sorbentu, odnosząc sukces po zastosowaniu do desorpcji roztwór 1% kwasu octowego w metanolu. Ostatecznie sprawdził możliwość aplikacji opracowanej procedury do wydzielenia wybranych NLPZ z próbek wody rzecznej.

Za najbardziej wartościowe w przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej uważam:

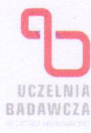
- Literaturowe poszukiwania nowych rozwiązań analitycznych do izolowania ksebonietyków z ciekłych próbek środowiskowych – rzetelnie przygotowany przegląd literatury.
- Opracowanie procedury wydzielenia wybranych NLPZ z zastosowaniem dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej – zaproponowanie nowego materiału o dobrych właściwościach sorpcyjnych i dużym potencjale aplikacyjnym.

- Zaproponowanie prostych, szybkich, niskoodpadowych metod przygotowania próbek, niewymagających zaawansowanej aparatury badawczej.

Pod względem redakcyjnym rozprawa została przygotowana poprawnie i na ogół starannie. W mojej ocenie komentarz do publikacji napisany został poprawnym językiem, choć pojawiają się pewne potknięcia językowe i terminologiczne, z których najistotniejsze to: str. 42 „rozdział i oznaczenie”, str. 20 „izolacja”, str. 20 „limity wykrywalności”, str. 30 „naważka”, str. 24-25 zakres liniowości podany w ng/ml, a LOQ µg/ml – czy to pomyłka?

Zasadnicze uwagi, pytania oraz wątpliwości, które nasunęły mi się podczas czytania niniejszej rozprawy doktorskiej są następujące:

- Czy stosowana technika dSPE pozwala na odpowiednie dla próbek środowiskowych załężenie analitów?
- Proszę o wyjaśnienie, dlaczego wartości granic oznaczalności dla wszystkich opisanych w pracy metod (Tabela 1, str. 24; Tabela 2, str. 30; komentarz str. 25) są wyższe niż najniższy punkt na krzywej kalibracyjnej. W jaki sposób zostało oznaczone najniższe stężenie do przygotowania krzywej kalibracyjnej, skoro granica oznaczalności jest w większości przypadków kilkakrotnie wyższa?
- Czy podjęto próbę wyznaczenia innych parametrów walidacyjnych np. precyzji, dokładności?
- Na stronie 19 Doktorant podaje, że do oznaczania kwasu salicylowego stosował technikę HPLC-UV/Vis, podczas gdy na stronie 24 oraz w publikacji P2 pisze, że detekcję przeprowadził z wykorzystaniem detektora fluorescencyjnego. Podobna sytuacja ma miejsce dla publikacji P3. Proszę o wyjaśnienie.
- Czy Doktorant podjął próbę zastosowania elucji gradientowej w celu lepszego rozdzielania ketoprofenu i naproksenu (rysunek 10, strona 29)?
- Proszę o wyjaśnienie dlaczego dodatek 1% kwasu octowego do metanolu powoduje zwiększenie odzysków w niektórych przypadkach nawet o 90% w porównaniu do czystego metanolu zastosowanego na etapie desorpcji analitów?
- Proszę o wskazanie zalet zaproponowanej procedury d-SPE-HPLC-UV do wydzielenia wybranych NLPZ? Z tabeli 6 w publikacji P4 wynika, że jest ona ok. 10-krotnie mniej czuła w porównaniu do dwóch innych procedur opisanych w literaturze, w których stosowano ten sam sposób detekcji.
- Rysunek 5 – czy brak słupków błędów na wykresie sugeruje, że eksperyment wykonany był jednokrotnie?



Podsumowując część eksperymentalną przeprowadzoną przez Pana mgr. inż. Piotra Ścigalskiego, pragnę podkreślić, że badania zostały zaplanowane i przeprowadzone w sposób metodycznie poprawny. Wybór odpowiedniej metody przygotowania próbek do izolowania wybranych analitów oraz techniki ich oznaczania nie budzą zastrzeżeń. Również w odniesieniu do sposobu przedstawienia oraz interpretacji wyników analiz, można zauważyć, że zostały one w większości przypadków poprawnie zinterpretowane i logicznie opisane.

Wniosek końcowy

Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Piotra Ścigalskiego jest oryginalnym i autorskim opracowaniem naukowym. Recenzowana praca prezentuje dobry poziom naukowy, zawiera elementy nowości naukowej, a wymienione powyżej krytyczne spostrzeżenia i pytania nie umniejszają mojej pozytywnej oceny, mają jedynie na celu zwrócenie uwagi Doktoranta na aspekty wymagające głębszego przemyślenia.

Podsumowując, przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Piotra Ścigalskiego pt. „Nowe materiały sorpcyjne do izolowania kseniobiotyków organicznych i nieorganicznych z matryc środowiskowych” spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim zawarte w Ustawie. W związku z powyższym wnioskuję o przyjęcie rozprawy przez Radę Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Bydgoskiej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich i dopuszczenie Doktoranta do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

Sylvia Bojko