



Toruń, dnia 13 stycznia 2025 r.

## Recenzja

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

### *Ocena wyboru tematyki badawczej*

Pan mgr inż. Piotr Ścigalski wykonał pracę doktorską pod opieką Pana dr hab. Przemysława Kosobuckiego, prof. PBS w Zakładzie Analityki Żywności i Ochrony Środowiska, Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechniki Bydgoskiej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich. Tematyka pracy jest w moim mniemaniu bardzo aktualna i ważna. Rosnące zanieczyszczenie środowiska naturalnego, związane z rozwojem gospodarczym i rosnącym komfortem życia, jest jednym z największych wzywań obecnego świata. W związku z tym konieczne jest poszukiwanie nowych i udoskonalanie obecnie wykorzystywanych metod do izolowania ksenobiotyków z próbek środowiskowych. Istotną rolę ogrywiają techniki ekstrakcyjne, zwłaszcza ekstrakcji do fazy stałej i zastosowanie selektywnych adsorbentów. Pomimo licznych badań prowadzonych na świecie w tym zakresie, tematyka pozostaje aktualna m.in. ze względu na praktyczne aspekty wykorzystania nowego typu materiałów. Istotą podjętego przez Doktoranta problemu naukowego jest badanie właściwości nowych materiałów porowatych i ocena możliwości ich zastosowania jako adsorbentów do izolacji ksenobiotyków z próbek środowiskowych.

### *Ocena formalna i merytoryczna pracy*

Oceniana rozprawa doktorska przedstawiona została w formie zbioru czterech powiązanych tematycznie artykułów naukowych opublikowanych w latach 2020-2024. Publikacje te zostały poprzedzone szerokim, niemal 40-sto stronicowym komentarzem. Pan mgr inż. Piotr Ścigalski opisał w nim metody izolowania ksenobiotyków z próbek środowiskowych, typy materiałów wykorzystywanych w ekstrakcji ze szczególnym uwzględnieniem sorbentów na bazie żelu krzemionkowego i polimerów, nanorurek węglowych, nanomateriałów o właściwościach magnetycznych. Oba rozdziały dobrze wprowadzają w tematykę i cele badań. Ważna jest część pracy poświęcona uzasadnieniu spójności tematycznej przedstawionego do oceny cyklu publikacji. Spójność ta jest w moim przekonaniu ewidentna i bezsporna. Warto podkreślić jest to, że Pan mgr inż. Piotr Ścigalski w tym rozdziale opisał tylko te badania, które wykonywał sam, co jest istotne w przypadku oceny prac doktorskich będących efektem cyklu publikacji. W komentarzu do tego cyklu Doktorant zamieścił także podsumowanie, spis literatury i swojego dorobku naukowego.

Z uwagi na fakt, że wszystkie cztery publikacje są wieloautorskie (od jednego do sześciu współautorów), a dwie z nich powstały w ramach współpracy z zespołem Pani prof. Tetiany Tatarчук z Wydziału Chemii Uniwersytetu Przykarpackiego im. Wasyla Stafanyka w Iwano-Frankiwsku w Ukrainie, istotne jest określenie roli Doktoranta w powstaniu każdej z prac. Jest to możliwe dzięki załączonym oświadczeniom Doktoranta i współautorów publikacji, w których określony został udział każdej z osób w prowadzeniu wspólnych badań. Zaangażowanie mgr. inż. Piotra Ścigalskiego w prowadzenie badań i ich opis jest bez



wątpienia znaczące. W publikacjach P1 i P4 Doktorant miał udział pierwszoplanowy polegający na planowaniu, przeprowadzeniu analiz i opracowaniu wyników. Wyniki badań prowadzonych w ramach pracy doktorskiej zostały opublikowane w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym, których łączny Impact Factor wynosi 14,2, a sumaryczna liczba punktów ministerialnych to 385. Jest to bardzo dobry wynik biorąc pod uwagę dorobek naukowy do pracy doktorskiej.

Pierwsza z publikacji to przegląd najnowszej literatury naukowej na temat materiałów stosowanych w dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej (dSPE). W ostatnich latach można zaobserwować znaczny wzrost zainteresowania tą metodą przygotowania próbek, ze względu na jej prostotę, możliwość zmiany selektywności poprzez zmianę adsorbentu, szybkość i skuteczność. Doktorant z dużym powodzeniem opisał wykorzystanie nowych materiałów o potencjale do zastosowania w dSPE. Szczegółowo omówił wykorzystanie adsorbentów na bazie krzemionki, nanocząstek magnetycznych oraz modyfikowanych nanocząstek magnetycznych, polimerów oraz polimerów z odciskiem molekularnym, adsorbentów węglowych, sorbentów na bazie warstwowych wodorotlenków podwójnych, szkieletów metaloorganicznych. Doktorant wykazał, że materiały te były z powodzeniem stosowane do ekstrakcji różnorodnych ksenobiotków z próbek gleby i wody, świeżej i przetworzonej żywności, próbek biologicznych i farmaceutycznych. Bazując na przeglądzie literatury udowodnił także, że procedury ekstrakcji dSPE były zróżnicowane pod względem ich użyteczności: od selektywnych metod ekstrakcji jednego, wybranego związku po metody mające na celu jednoczesne wyizolowanie kilkudziesięciu związków. Mgr inż. Piotr Ścigalski wyczerpująco przedstawił także obserwowany trend modyfikacji klasycznych sorbentów w celu uzyskania materiałów hybrydowych co dowodzi szerokich możliwości aplikacyjnych dSPE.

Chciałabym podkreślić, że to bardzo kompleksowy i ciekawy przegląd literaturowy, który znalazł zastosowanie podczas eksperymentów prowadzonych przez Doktoranta w trakcie realizacji badań. Dzięki tej publikacji cel postawiony badaniom nie budzi zastrzeżeń. Było to przygotowanie spinelowych związków koordynacyjnych i kopolimerów dendrymerycznych oraz ocena zdolności otrzymanych materiałów do izolowania wybranych ksenobiotyków z próbek naturalnych wód powierzchniowych.

Dwie z publikacji powstały we współpracy z zespołem naukowym Pani profesor Tetiany Tatarchuk z Wydziału Chemii Uniwersytetu Przykarpackiego im. Wasyla Stefanyka. Badania dotyczyły testowania spinelowych żelazianów cynku i magnezu oraz glinianu magnezu o właściwościach magnetycznych. Były to szeroko zakrojone badania, jednak rola Pana mgr. inż. Piotra Ścigalskiego polegała na opracowaniu metody izolacji kwasu salicylowego za pomocą dSPE z wykorzystaniem obu typów adsorbentów. Co więcej, Doktorant opracował i zastosował metodę analizy chromatograficznej tego związku. Dokonano także próby izolacji WWA za pomocą glinianu magnezu, jednakże adsorpcja tych związków była niska, co Doktorant wykazał, zinterpretował i prawidłowo uzasadnił jako efekt braku oddziaływań i efekt rozmiarów cząsteczek WWA. Oba rodzaje adsorbentów można natomiast z sukcesem stosować do izolacji kwasu salicylowego, co Doktorant także wykazał wynikami badań.

Przeprowadzone badania kinetyczne dla żelazianów cynku i magnezu dowiodły, że równowaga adsorpcji i pojemność sorpcyjna dla kwasu salicylowego są od siebie zależne: pojemność rośnie wraz ze wzrostem zawartości cynku, równocześnie jednak rośnie czas



niezbędny do ustalenia stanu równowagi, czyli czas izolacji kwasu z próbek wody. Jest to bardzo ważny wynik w kontekście możliwości wykorzystania tych materiałów do usuwania ksenobiotyków ze środowiska. Dowodzi on możliwości sterowania właściwościami żelazianów cynku i magnezu w dSPE w zależności od potrzeb przygotowania próbki. Doktorant w swoich badaniach wykazał także, że spinelowy glinianu magnezu cechuje wysokie powinowactwo do kwasu salicylowego. Jest to związane z oddziaływaniami jonowymi, na których bazuje adsorpcja na powierzchni tego adsorbentu.

Poniekąd kontynuacją tych badań było opracowanie metody ekstrakcji dSPE z wykorzystaniem adsorbentu na bazie kopolimeru dendrymerycznego metyloaminy i eteru 1,4- dibutanodiolodiglicydylowego związanego z powierzchnią krzemionki. Materiał ten został zsyntezowany przez Pana mgr. inż. Piotra Ścigalskiego, przy czym Doktorant dokonał także próby potwierdzenia modyfikacji. Celem badań było pięć niesteroidowych leków przeciwzapalnych, które są zażywane w nadmiernych ilościach, a w rezultacie są uwalniane bezpośrednio do środowiska naturalnego, co stanowi duży problem. W celu oznaczenia zawartości tych leków Doktorant opracował metodę ich chromatograficznego rozdzielania i oznaczania ilościowego, którą później wykorzystywał w opracowywaniu metody ekstrakcji do kontroli procesu adsorpcji i desorpcji. Wszystkie pięć leków adsorbowało się na powierzchni polimeru dendrymerycznego, przy czym pojemność sorpcyjna była około dwudziestokrotnie większa niż niemodyfikowanej krzemionki. Pan mgr inż. Piotr Ścigalski testował różne rozpuszczalniki do desorpcji/elucji. Do finalnej procedury wybrał mieszaninę metanolu, acetonitrylu oraz 1% roztworu kwasu octowego, ze względu na odzysk mieszczący się w zakresie 77-103%. Opracowana procedura była testowana dla czterech próbek wody (z rzeki Brdy, Wisły, wody destylowanej i kranowej) wzbogaconych wzorcami leków. W finalnym etapie Doktorant z powodzeniem zastosował ją do ekstrakcji pozostałości pięciu niesteroidowych leków przeciwzapalnych z Wisły. W próbkach wykryto dwa spośród pięciu związków. Pan mgr inż. Piotr Ścigalski przeprowadził bardzo kompleksowe badania, które wymagały dużego nakładu pracy, niemniej mają one bardzo dużą wartość naukową. Uzyskane przez Doktoranta wyniki są ważne ze względu na to, że wykazał możliwość wykorzystania polimeru dendrymerycznego w rutynowych procedurach izolacji lub ekstrakcji niesteroidowych leków przeciwzapalnych.

Przedstawione wyniki badań stanowią spójną całość, przy czym badania te prowadzono bardzo szeroko i kompleksowo, wykonując żmudną pracę o charakterze badań podstawowych. Są to zalety ocenianej rozprawy doktorskiej. Pan mgr inż. Piotr Ścigalski jest współautorem ośmiu publikacji o zasięgu międzynarodowym, opublikowanych w czasopiśmie z *Journal Citation Reports* (sumaryczny IF = 23) oraz dwóch publikacji, które ukazały się w *Wiadomościach Chemicznych*. Wyniki swoich badań prezentował na konferencjach naukowych w formie komunikatów (7) i posterów (4). Część badań w ramach Jego pracy doktorskiej została zrealizowana we współpracy z naukowcami z innych ośrodków badawczych, co świadczy o umiejętności współpracy naukowej Doktoranta.

Do najważniejszych osiągnięć ocenianej rozprawy doktorskiej zaliczam:

- przeprowadzenie kompleksowych i systematycznych badań właściwości nowych materiałów adsorpcyjnych;
- ocena możliwości zastosowania magnetycznych materiałów spinelowych i krzemionki modyfikowanej grupami dendrymerowymi jako adsorbentów do izolacji ksenobiotyków z próbek środowiskowych;



- opracowanie prostych i skutecznych metod do izolacji organicznych związków jonowych za pomocą nowych magnetycznych materiałów spinelowych;
- zastosowanie polimerowego dendrymeru MA-BDDE do ekstrakcji wybranych farmaceutyków z próbek wody za pomocą nowych procedur dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej.

#### *Uwagi szczegółowe*

Pomimo pozytywnej oceny całości badań wykonanych przez mgr. inż. Piotra Ścigalskiego, podczas czytania komentarza do publikacji oraz samych publikacji nasunęło mi się kilka pytań i wątpliwości, o których wyjaśnienie poproszę Doktoranta w trakcie publicznej obrony. Są to:

- Doktorant pisze o „regulacji polarności i siły jonowej sorbentu” – czym według Doktoranta jest siła jonowa sorbentu?
- cel pracy: „Przygotowanie i charakterystyka fizykochemiczna materiału o strukturze kopolimeru dendrymerycznego metyloaminy i eteru 1,4-dibutanodiolodiglicydylowego osadzonego na powierzchni nośnika krzemionkowego”. Z danych przedstawionych w pracy i publikacji wynika jednoznacznie, że kopolimer nie został osadzony, a związany (wiązanie kowalencyjne) z powierzchnią krzemionki poprzez reagowanie z sobą grup silanolowych oraz polimeru. Jaka jest opinia Doktoranta?
- Doktorant syntezował kopolimer dendrymeryczny stopniowo, w następujących po sobie powtarzalnych cyklach. Na tej podstawie wnioskuje, że wynikiem są kolejne warstwy (pięć) związane kowalencyjnie z powierzchnią nośnika krzemionkowego. Pozostaje to jednak tylko teorią, ponieważ Doktorant nie udowodnił wiązania kolejnych warstw (poprzez np. charakterystykę fizyko-chemiczną adsorbentów po każdym kolejnym cyklu syntezy). Jak Doktorant udowodni wiązanie kolejnych warstw?
- co oznacza stwierdzenie: „Metoda została poddana uwiarygodnieniu”?
- dane w tabeli 1: dla czterech WWA wartości LOQ (a w niektórych wypadkach także LOD) (1,6-2,5ng/ml) są wyższe niż pierwszy punkt na krzywej wzorcowej (0,5ng/ml). To grubo błąd. Podoba sytuacja dotyczy tabeli 2 i wszystkich leków w niej ujętych. Proszę o wyjaśnienie tej kwestii?
- badania żelazianów cynku i magnezu: w przypadku niektórych materiałów równowagę adsorpcji uzyskiwano po 5 godzinach. Czy Doktorant nie uważa, że tak długi czas jest ograniczeniem powszechnej stosowalności tych adsorbentów do izolacji ksenobiotyków?
- rysunek 10: jaki zastosowano detektor, jeśli intensywność pików jest wyrażana w mV? Oba chromatogramy zostały zarejestrowane dla mieszaniny wzorców (ta sama próbka, różne długości fali), niemniej na chromatogramie dla 220nm widnieje pik o czasie retencji ok. 5,5 min., który nie został opisany. Od jakiego związku pochodzi?
- podczas ekstrakcji NLPZ z Wisły i Brdy wykorzystano 100 ml wody z rzeki. Czy Doktorant uważa, że zastosowanie większej objętości wody i w konsekwencji większe zateżenie próbki umożliwiłoby wykrycie większej liczby NLPZ?

Chciałabym podkreślić, że powyższe uwagi i pytania mają charakter dyskusyjny i nie umniejszają w wartości pracy Pana mgr. inż. Piotra Ścigalskiego.



*Wniosek końcowy*

Podsumowując swoją recenzję stwierdzam, że cele pracy Pana mgr. inż. Piotra Ścigalskiego zostały zrealizowane, wyniki przedstawione w rozprawie doktorskiej mają elementy nowości naukowej. Praca spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim zgodnie z Ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. (Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, art. 187 ust. 1 i 2). W związku z powyższym wnoszę do Rady Dyscypliny Wydziału Chemii Politechniki Bydgoskiej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich o dopuszczenie Pana mgr. inż. Piotra Ścigalskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*Sylwia Strolinśka*

