



Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej

prof. dr hab. inż. Małgorzata Iwona Szykowska-Jóźwik

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. Wiktora Lorenca pt. „Badanie specjacji pierwiastków toksycznych w próbkach żywności ciekłej i stałej technikami sprzężonymi LC/ICP-DRC-MS i ESI-MS/MS” wykonanej w Zakładzie Analizy Śladowej, Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Promotorem pracy doktorskiej jest prof. dr hab. Danuta Barańkiewicz.

Recenzja została opracowana zgodnie z uchwałą Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne UAM na zlecenie prof. dr hab. inż. Marcina Hoffmanna, Prodziekana ds. naukowych z dnia 22.06.2020 r.

WSTĘP

Praca doktorska mgr. Wiktora Lorenca poświęcona jest badaniu specjacji wybranych pierwiastków chemicznych i opracowaniu procedur analitycznych, mających duży potencjał aplikacyjny w ocenie bezpieczeństwa i jakości produktów żywnościowych (ciekłych i stałych).

Przedmiot pracy jest bardzo ważny, w ciągu ostatnich lat stało się jasne, że określona forma chemiczna pierwiastka, a nie jego całkowite stężenie, jest krytycznym czynnikiem kontrolującym jego właściwości geochemiczne i biologiczne, między innymi takie jak mobilność, reaktywność, biodostępność, toksyczność. Stąd najnowsze trendy w badaniach pierwiastków śladowych dotyczą zmiany kierunku od analizy całościowej do analizy specjacyjnej, ponieważ rozróżnianie między toksycznymi, mniej toksycznymi i nietoksycznymi formami pierwiastków śladowych stało się dzisiaj priorytetem. Obecnie analiza specjacyjna rozwijana jest w wielu obszarach badań, m.in.: oznaczaniu toksyczności i ekotoksyczności wybranych pierwiastków; kontroli jakości produktów spożywczych; kontroli leków i produktów farmaceutycznych; kontroli procesów technologicznych; badaniu wpływu instalacji technologicznych na środowisko; badaniu narażenia zawodowego i analizie klinicznej. Najczęściej badanymi matrycami w analizie specjacyjnej są: woda,

żywność, próbki kliniczne, osady, gleby i popioły. W świetle tych informacji podjęte przez Pana mgr. Wiktora Lorenca badania oraz tematyka pracy są jak najbardziej uzasadnione i interesujące. Zagadnienia poruszone w dysertacji są domeną naukową Zespołu Badawczego Pani prof. Danuty Barańkiewicz.

Recenzowana praca doktorska była częściowo finansowana w ramach grantu: NCN OPUS 2017/25/B/ST4/00374 „Wielopierwiastkowa analiza specjacyjna ciekłych i stałych próbek żywności zaawansowaną techniką sprzężoną HPLC/ICP-DRC-MS. Nowe procedury analityczne dla oznaczania toksycznych form specjacyjnych pierwiastków: As, Pb, Cd, Cr i Sb”.

STRUKTURA ORAZ TREŚĆ ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Recenzowana praca mgr. Wiktora Lorenca, o objętości 143 strony, składa się z wykazu stosowanych akronimów, części literaturowej - 30 stron (którą raczej niesłusznie Doktorant nazywa częścią teoretyczną) oraz części eksperymentalnej (99 stron) obejmującej cel prowadzonych badań, opis metod badawczych stosowanych w pracy, analizę wyników oraz dyskusję, podsumowanie i wnioski końcowe, wykaz 177 cytowanych odnośników literaturowych, streszczenie w języku polskim i angielskim, curriculum vitae oraz dorobek naukowy doktoranta. Rozprawa jest udokumentowana w postaci 18 rysunków i 33 tabel.

W **części literaturowej** Autor omówił m.in. zagadnienia dotyczące opisu wybranych pierwiastków chemicznych (toksycznych: As, Sb, Cr, Pb, Cd, Ni, Hg, Sn oraz niezbędnych: Se, Zn, Cu) oznaczanych w ramach badań specjacji pierwiastków chemicznych w próbkach żywności; rodzaje próbek żywności w badaniach specjacji pierwiastków chemicznych przy zastosowaniu techniki sprzężonej LC/ICP-MS oraz technik komplementarnych; opis wybranych technik analitycznych stosowanych w badaniach specjacji pierwiastków chemicznych w próbkach żywności oraz krytyczny przegląd uregulowań prawnych dotyczących zawartości pierwiastków chemicznych w żywności. Należy tu podkreślić wartościowe zestawienie publikacji naukowych omawiających tematykę analizy specjacyjnej pierwiastków chemicznych w próbkach żywności techniką sprzężoną LC/ICP-MS oraz metodami komplementarnymi (Tabela 6) oraz zestawienie wartości NDS 7 pierwiastków chemicznych w wybranych produktach żywnościowych (Tabela 7).

Tę część pracy oceniam wysoko, jest ona napisana w kompetentny sposób, z właściwie dobraną literaturą przedmiotu. Zamieszczone tutaj dane stanowią odpowiednią bazę bibliograficzną, obejmującą aktualny stan wiedzy w tematyce rozprawy. Aby w pełni zobrazować tło dla zagadnień omawianych w dalszych rozdziałach dysertacji należałoby jeszcze uwzględnić krótki opis metod ekstrakcji oraz zastosowanych procedur walidacyjnych. **Cel badań** został poprawnie, choć zwięźle sformułowany. Zamierzeniem opiniowanej rozprawy było badanie specjacji arsenu, chromu i antymonu w próbkach żywności ciekłej

(wody mineralne, smakowe oraz funkcjonalne) i stałej (algi). W badaniach zastosowano dwie komplementarne techniki sprzężone LC/ICP-DRC-MS oraz LC/ESI-MS/MS, co pozwoliło na uzyskanie zdecydowanie szerszego obrazu specjacji dla analizowanych próbek. Ważnym elementem prowadzonych badań, praktycznie na każdym etapie, było zapewnienie jakości wyników poprzez prowadzenie walidacji stosowanych metod analitycznych, szacowanie niepewności wyników analitycznych oraz zapewnienie spójności pomiarowej wyników pomiarów. Realizacja tak ambitnego celu wymagała dużego wkładu pracy doktoranta.

W części doświadczalnej rozprawy został opisany materiał badawczy, który stanowiły butelkowane wody: mineralne (35 szt.), smakowe (30 szt.), funkcjonalne (12 szt.) oraz 5 próbek przetworzonych produktów żywnościowych z alg. Przedstawiono schemat badań, metodykę oraz zastosowane metody badawcze. W ramach realizacji pracy przeprowadzono badania wpływu materiału i koloru opakowania na specjację As, Cr i Sb w butelkowanych wodach mineralnych, badania specjacji arsenu, chromu i antymonu w butelkowanych wodach smakowych i funkcjonalnych oraz analizę specjacyjną arsenu w przetworzonych produktach żywnościowych z alg. Oznaczono całkowite zawartości As, Cr i Sb oraz określono ich formy specjacyjne. Stosując dodatkową procedurę, dla arsenu określono 5 form specjacyjnych (nieorganiczne i organiczne) występujących w analizowanych próbkach. Przeprowadzono również szacowanie ryzyka związanego z konsumpcją butelkowanych wód mineralnych, smakowych oraz funkcjonalnych w odniesieniu do innego niż rakotwórcze działania As, Cr i Sb na organizm ludzki. Do ekstrakcji arsenu z alg wykorzystano ekstrakcję wspomaganą ultradźwiękami, ekstrakcję wspomaganą mikrofalami oraz przy użyciu trzech ekstrahentów (wody, mieszaniny wody z metanolem, kwasu azotowego).

Analiza materiału doświadczalnego wskazuje na bardzo dobre opanowanie umiejętności eksperymentalnych przez doktoranta. Wykonane w pracy doświadczenia zostały poprawnie zaplanowane i wykonane, a wyniki rzetelnie przedstawione i zinterpretowane. Otrzymane wyniki oraz ich dyskusję podzielono na poszczególne rozdziały dla badanych próbek ciekłych oraz stałych.

OCENA MERYTORYCZNEJ STRONY ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Oceniając merytorycznie **wyniki i dyskusję rozprawy** za najbardziej wartościowe w przedstawionej pracy uznaję:

- opracowanie procedur analitycznych badania pięciu toksycznych form specjacyjnych As, Cr i Sb - As(III), As(V), Cr(VI), Sb(III) i Sb(V) zastosowanych w badaniu butelkowanych wód mineralnych oraz butelkowanych wodach smakowych i funkcjonalnych;

- opracowanie procedury oznaczania pięciu form specjacyjnych arsenu: AsB, As(III), DMA, MMA i As(V) w algach oraz produktach żywnościowych z alg;
- opracowanie procedury analitycznej identyfikacji nieznanymi form specjacyjnych arsenu przy zastosowaniu techniki sprzężonej UPLC/ESI-MS/MS;
- przeprowadzenie procesu walidacji, oszacowania niepewności wyników pomiarów oraz zapewnienia spójności pomiarowej wyników pomiarów dla opracowanych procedur analitycznych;
- zastosowanie opracowanych procedur w analizie próbek rzeczywistych wód oraz alg
i bardziej szczegółowo:
- wykazanie zależności między materiałem i kolorem pojemnika a zawartością form specjacyjnych As(III), As(V), Cr(VI) oraz Sb(V) w butelkowanych wodach mineralnych;
- stwierdzenie obecności form specjacyjnych takich jak AsB, As(III), As(V), Cr(III) oraz Sb(V) w próbkach butelkowanych wód smakowych oraz funkcjonalnych;
- stwierdzenie obecności niezidentyfikowanych form specjacyjnych As, Cr oraz Sb w badanych próbkach wód smakowych oraz funkcjonalnych na podstawie wyników poszukiwania kompleksów organicznych z zastosowaniem chromatografii wykluczania oraz podjęcie próby badania ich struktury za pomocą spektrometrii cząsteczkowej;
- przeprowadzenie oszacowania ryzyka związanego z konsumpcją butelkowanych wód mineralnych, smakowych oraz funkcjonalnych w odniesieniu do innego niż rakotwórcze negatywnego działania As, Cr i Sb na organizm ludzki;
- wykazanie braku ryzyka związanego z konsumpcją butelkowanych wód smakowych i funkcjonalnych;
- przeprowadzenie optymalizacji procesu ekstrakcji arsenu z alg z zastosowaniem dwóch metod ekstrakcji oraz trzech ekstrahentów;
- potwierdzenie obecności w badanych próbkach alg form specjacyjnych As takich jak: AsB, As(III), DMA oraz As(V) oraz As-cukrów (12 związków) i wielu innych prostych organicznych związków As.

UWAGI

Generalnie praca doktorska mgr. Wiktora Lorenca jest napisana poprawnie językowo i stylistycznie, wyróżnia się estetyczną szatą graficzną. Doktorant nie ustrzegł się jednak pewnych drobnych błędów, ale są one nieliczne, m.in. błędy literowe, interpunkcyjne, pozostawianie pojedynczych liter na końcu wierszy. Zauważyłam brak omówienia stosowanego skrótu UPLC (ang. *ultra performance liquid chromatography*) ultrasprawną/ultraszybka chromatografia cieczowa. Dla uporządkowania brakuje mi również

podania skrótów stosowanych w pracy dla poszczególnych technik wymienionych w podrozdziale 5.1 Aparatura i sprzęt laboratoryjny. Autor stosuje w pracy nazwy np. LC zamiennie z HPLC czy UPLC i takie jednoznaczne określenie byłoby wskazane.

Powyższe, zauważone przeze mnie usterki w tekście rozprawy są drugorzędne i nie mają wpływu na moją bardzo pozytywną ocenę recenzowanej pracy doktorskiej.

Analiza pracy doktorskiej nasunęła mi pytania:

1. Jak można wyjaśnić podany wniosek: „W wodzie przechowywanej w butelkach szklanych obserwowano podwyższone stężenie As(III) oraz As(V). W wodzie przechowywanej w butelkach z tworzywa PET obserwowano podwyższone stężenie Sb(V). W butelkach koloru zielonego, niezależnie od stosowanego materiału, obserwowano podwyższone stężenie Cr(VI)”?
2. Jaka jest ocena Doktoranta dotycząca potencjalnego zastosowania wyników uzyskanych w rozprawie oraz kierunku kontynuacji i rozszerzania badań?

PODSUMOWANIE RECENZJI

Oceniając pracę doktorską mgr. Wiktora Lorenca stwierdzam, że dotyczy ona ważnej i aktualnej tematyki z obszaru chemii analitycznej oraz wnosi elementy nowości. Sposób zaplanowania i prowadzenia badań, forma przedstawienia wyników i wszechstronna ich analiza, świadczą o dojrzałości naukowo-badawczej Autora rozprawy.

Doktorant posiada duży dorobek publikacyjny. Jest współautorem 8. artykułów opublikowanych w czasopismach z listy JCR o łącznej wartości współczynnika wpływu $IF = 30,868$, 3 prac o zasięgu krajowym oraz 17. wystąpień konferencyjnych (ustnych i posterowych) o zasięgu krajowym i międzynarodowym. Dane te potwierdzają dużą aktywność autora w rozpowszechnianiu ważnej problematyki rozprawy doktorskiej w środowisku naukowym. Publikacje (4) związane z pracą charakteryzują się bardzo dobrym poziomem naukowym, dbałością o staranne przedstawienie, udokumentowanie i przedyskutowanie prezentowanych wyników i wniosków.

WNIOSEK KOŃCOWY

Wyrażam przekonanie, że recenzowana rozprawa doktorska mgr. Wiktora Lorenca pt. „Badanie specjacji pierwiastków toksycznych w próbkach żywności ciekłej i stałej technikami sprzężonymi LC/ICP-DRC-MS i ESI-MS/MS” wykonana w Zakładzie Analizy Śladowej, Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu spełnia całkowicie wymogi stawiane pracom doktorskim (art. 16 i 17 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki – z późniejszymi zmianami) i wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemicznej UAM o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

WNIOSEK O WYRÓŻNIENIE

Biorąc pod uwagę zakres, poziom oraz istotne znaczenie wykonanych badań, które spełniają wymagania stawiane bardzo dobrym pracom doktorskim oraz dużą aktywność naukową Doktoranta stawiam wniosek o wyróżnienie opiniowanej pracy doktorskiej.

Praca zasługuje na wyróżnienie gdyż:

1. Dotyczy wysoce aktualnych badań w obszarze analizy specjacyjnej oraz wnosi elementy nowości w zakresie omawianej tematyki.
2. Zawiera obszerny i oryginalny materiał doświadczalny oparty na rzetelnych wynikach uzyskanych przy wykorzystaniu zaawansowanych technik sprzężonych LC/ICP-DRC-MS i ESI-MS/MS.
3. Uzyskane wyniki badań i opracowane procedury analityczne mają duży potencjał aplikacyjny w ocenie bezpieczeństwa i jakości produktów żywnościowych (ciekłych i stałych), nie tylko poszerzają znacznie wiedzę o specjacji pierwiastków chemicznych w żywności, ale również mogą przyczynić się do opracowania nowych norm prawnych.
4. Badania zostały prawidłowo zaplanowane i wykonane, a realizacja tak szerokiego i ambitnego celu wymagała ogromnego zaangażowania i wkładu pracy Doktoranta.
5. Doktorant posiada bardzo dobry dorobek naukowy, jest współautorem 8 artykułów opublikowanych w cenionych czasopismach z listy JCR o średniej wartości współczynnika wpływu tych prac $IF = 3,858$. W tym, w ramach doktoratu powstały 4 publikacje, w których w trzech Doktorant jest pierwszym autorem. Dodatkowo, Jego dorobek składa się z 3 prac o zasięgu krajowym, 17 wystąpień na konferencjach międzynarodowych i krajowych (10 posterów i 7 komunikatów ustnych).



prof. dr hab. inż. Małgorzata Iwona Szykowska-Jóźwik

Łódź, dn. 25 września 2020 r.