



RECENZJA

rozprawy doktorskiej p. mgr inż. **Katarzyny KARAŚ**
pt.: **Analityka specjacyjna wybranych pierwiastków w aspekcie szkodliwości dla zdrowia człowieka** (*Speciation analysis of selected elements in terms of harmfulness to human health*) wykonanej w Zakładzie Analityki Chemicznej i Środowiskowej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza promotor: dr hab. Marcin Frankowski, prof. UAM

Wraz z rozwojem nauki, techniki i technologii wzrosła świadomość społeczeństwa, a w konsekwencji zapotrzebowanie na coraz bardziej szczegółową informację o dostępnych produktach, ich składzie czy otaczającym nas środowisku. Wraz z postępem cywilizacji wzrosło zapotrzebowanie nie tylko na techniki umożliwiające badania strukturalne czy oznaczanie jakościowe i ilościowe składu badanych obiektów. Poznanie składu pierwiastkowego, będącego częścią analizy elementarnej, wiąże się z koniecznością opracowania nowych, niejednokrotnie selektywnych i specyficznych metodyk i procedur analitycznych. Analiza pierwiastkowa stanowi podwaliny współczesnej śladowej analizy specjacyjnej. Dzięki niej, zgodnie z definicją zaproponowaną przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej (ang. IUPAC) możliwy jest opis; „*występowania pierwiastka w postaci różnych chemicznych indywiduów określonych składem izotopowym, strukturą elektronową lub stopniem utlenienia, strukturą kompleksową lub cząsteczkową*”. Pozwala to na oznaczanie i śledzenie zmian tych form pierwiastków w próbkach naturalnych/środowiskowych oraz produktach wytworzonych przez człowieka. Niejednokrotnie pierwiastki te, pomimo że należą do mikro- i makroelementów, wchodzą w skład tzw. ksenobiotyków, i to o charakterze toksycznym. Ich teratogenne, mutagenne i kancerogenne właściwości ujawniają się niejednokrotnie po latach. Stąd, przeciwstawienie się tym skutkom stanowi wyzwanie dla chemików-analityków zarówno co do potrzeb i wymagań aparaturowych, metodycznych jak i wykonawczych. Zagadnienia te w bardzo przejrzysty, przystępny i jednoznaczny sposób opisuje p. mgr Katarzyna Karaś w przedłożonej do oceny rozprawie doktorskiej.

Ocenianą dysertację stanowi zwarte opracowanie, podzielone na kilka części. Przy czym Autorka starała się skonstruować tak to opracowanie aby zachować i spełnić wymagane przepisy. Część pierwsza to 50-cio stronicowy

autoreferat, w którym przedstawione zostały informacje na temat aktualnego stanu wiedzy, oraz krótkie scharakteryzowanie problemu, który stanowił nadrzędny cel badań. Dalej to postawione przez p. Promotora i Doktorantkę **cele** oraz **wyzwania**. Następnie omówiono krótko najważniejsze **zadania**, **opracowania** metodyczne i **wyniki uzyskane** w konsekwencji wytyczonego planu. Całość spinają **wnioski** oraz plik **kopii publikacji** (załączniki), na podstawie których oceniana dysertacja powstała. Do tego należy dodać **inne dokumenty uzupełniające** całość tj. **bibliografia** (52 pozycje) oraz wykaz skrótów i akronimów. Opracowanie zawiera również wykaz dorobku naukowego Doktorantki oraz streszczenie w języku polskim i angielskim. Ponadto w pliku dokumentów są również oświadczenia Autorki jak i współautorów co do zakresu wykonanych przez nich zadań. Dokumentacja więc jest kompletna i nie budzi zastrzeżeń pod względem formalnym.

Opiniując niniejszą rozprawę, nie mam najmniejszych wątpliwości, że ma ona charakter wielokierunkowy, a jej tematyka łączy zagadnienia badań podstawowych z elementami praktycznymi, możliwymi do wykorzystania w zarówno w praktyce laboratoryjnej jak i przemysłowej/procesowej. Bez wątpienia mieści się to w przedziale tzw. *nowości naukowej*. Dzięki temu spełnia wymogi stawiane tego typu pracom zarówno pod względem formalnym jak i merytorycznym. Jej zasadniczym celem było opracowanie nowych procedur i metodyk umożliwiających dedykowane oznaczanie, na poziomie ultra- i subultraśladowym, oznaczanie różnych toksycznych form chromu (analiza specjacyjna) w obecności całej gamy innych pierwiastków (interferenty) w takich obiektach jak zabawki przeznaczone dla dzieci, oraz nieorganicznych i organicznych kompleksów glinu z wybranymi anionami (interferenty) tj.: fluorki, cytryniany i szczawiany. Do tego celu Autorka zastosowała spektrometrię mas sprzężoną z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) połączoną *on-line* z wysokosprawną chromatografią cieczową (HPLC). Obie techniki stanowiły narzędzia wiodące, w realizacji wytyczonych zadań.

Zasadniczą treść rozprawy doktorskiej stanowi cykl monotematycznych 3-ch publikacji, opublikowanych w specjalistycznych czasopismach z tzw. *listy filadelfijskiej*. Analizując stanowiące ekwiwalent rozprawy doktorskiej publikacje należy stwierdzić, że są to prace dwu i trójautorskie, gdzie Doktorantka jest pierwszym autorem. Wskazuje to jednoznacznie na Jej dominujący udział w przygotowaniu niniejszych opracowań, ich planu, wypracowania koncepcji oraz realizacji ujętych harmonogramem badań. Podobnie domniemać można, że to właśnie na Doktorantce spoczywała interpretacja uzyskanych wyników i przygotowanie manuskryptów do przesłania. Prace te powstały w latach 2018-2021, zatem są to publikacje bardzo aktualne i „młode”.

Należy tu dodać, że prace te przeszły już zarówno formalną jak i merytoryczną ocenę przez co najmniej 3 - 4 niezależnych, międzynarodowych ekspertów powołanych przez edytora czasopisma *Molecules*. Chęć konfrontacji swoich osiągnięć w specjalistycznym czasopiśmie (IF = 3.706 x 3) dobrze świadczy o p. Promotorze i Doktorantce. Wyniki tych badań były też przedmiotem prezentacji, w różnych formach, na konferencjach i sympozjach naukowych.

Część teoretyczną rozprawy stanowią elementy rozważań dotyczących specjacji i analizy specjacyjnej, właściwości, w tym toksyczności, omawianych pierwiastków oraz charakterystyka metod analitycznych opisane we wstępach ocenianych trzech publikacji jak też autoreferacie dysertacji. Doktorantka, w swoich rozważaniach, zwróciła też uwagę na specyfikę matrycy (np.: tworzywa sztuczne, żywność, próbki środowiskowe, itd.). Muszę przyznać, że jestem nieco rozczarowany takim sposobem przedstawienia aktualnego stanu wiedzy w badanym zakresie. Brakuje jak „rybie tlenu” pracy przeglądowej poświęconej współczesnym osiągnięciom w analizie pierwiastkowej i problemom jej towarzyszącym. Innym ważnym aspektem, którego też brakuje mi w ocenianym opracowaniu to krytyczna dyskusja związana z metodami przygotowania próbek, a zwłaszcza mineralizacji. Praca taka pięknie komponowałaby całość. Niby pewne elementy można znaleźć w ocenianych pracach, z których pierwsza poświęcona jest opracowaniu nowej metody analizy specjacyjnej chromu oraz innych wybranych pierwiastków w materiale zabawek dostępnych na polskim rynku. Należy wspomnieć, że materiał z którego zostały wykonane zabawki poklasyfikowano ze względu na rodzaj i typ oraz lokalizację pobranej próbki. W wyniku przeprowadzonych badań dokonano doboru warunków chromatograficznego rozdzielania chromu(III) od chromu(VI). Opracowano metodykę detekcji ICP-MS zarówno chromu po rozdzieleniu ale też innych pierwiastków wykrytych na poziomie subultraśladowym. Dane odniesiono do obowiązującej normy europejskiej (EN-71) i określono poziom toksyczności. No właśnie czy mogłaby Pani odnieść się do tego aspektu z punktu widzenia zdrowia i bezpieczeństwa dzieci. Słabo, trochę po macoszemu, było to potraktowane w ocenianej pracy.

Praca druga poświęcona była opracowaniu nowej metody specjacyjnej oznaczania organicznych i nieorganicznych form glinu w winie. Zagadnienie ważne nie tylko z medycznego/zdrowotnego, społecznego czy ekonomicznego punktu widzenia. Z jednej strony toksyczność różnych form glinu i ich wpływ na różne organy człowieka, z drugiej strony wpływ na chorobę Alzheimera i/czy Parkinsona, no i wreszcie znacząca konsumpcja wina (kwestie społeczne i ekonomiczne). Oryginalność opracowanej procedury polegała na wykorzystaniu specjalnego, dedykowanego oprogramowania do chemicznego modelowania o nazwie Mineql, wykorzystującego deskryptory termodynamiczne służące do definiowania równowagi reakcji chemicznej. Dzięki temu możliwe jest przewidywanie tworzenia



się różnych form chemicznych kompleksów glinu znajdujących się w badanym roztworze. Umożliwiło to również określenie stałych trwałości powstałych kompleksów i ich stabilności z takimi ligandami jak: fluorki, cytryniany i szczawiany. To też umożliwia określenie toksyczności różnych form nie tylko glinu ale i innych pierwiastków (np. kompleksy metal-białko) występujących w kalibrowanych mieszaninach roztworów. Zdobyte doświadczenia posłużyły do określenia stężeń toksycznych form metali w 33 próbkach polskich win (białe i czerwone). Ważnym argumentem, jako nowości metodycznej, oznaczanych indywidualnie za pomocą łączonych technik HPLC-ICP-MS było pominięcie etapu przygotowania próbek. Tu też mam pytanie i prośbę o wyjaśnienie detali programu Mineql, jego możliwości metodycznych i zalet. Ponadto konieczny jest szerszy komentarz oceny jakości testowanych win oraz ich toksyczności.

Trzecia praca dotyczyła opracowania metody jednoczesnego oznaczania organicznych i nieorganicznych form arsenu i selenu w produktach żywnościowych zwłaszcza w owocach morza i cebuli z zastosowaniem łączonej techniki analitycznej HPLC-ICP-MS. Ta wielopierwiastkowa analiza dotyczyła specyjalnych form arsenu, antymonu, chromu, rtęci i selenu i polegała na doborze warunków i wyborze kolumny chromatograficznej w rozdzielaniu i jednoczesnym oznaczaniu indywidualnie. Ciekawym rozwiązaniem było zastosowanie kombinacji dwóch różnych kolumn. Tu oczywiście ciśnie się pytanie czy połączenie tych kolumn było szeregowo czy kombinacja *via* przełączenie poprzez zawór dozujący (tzw. by-pass). Niestety brak szczegółowych informacji w tym względzie nie pozwala jednoznacznie ocenić i docenić wartość osiągnięcia (może jakiś schemat?). Tym bardziej, że zdobycze tej kalibracji przełożone zostały na rutynowe oznaczania wspomnianych indywidualnie w produktach żywnościowych (*frutti di mare* czy różne odmiany cebuli). I znowu dobrze byłoby odnieść uzyskane wyniki do kompleksowej analizy toksykologicznej. Niby w publikacji Nr. 3 zawarte są wnioski, podobnie jak w autoreferacie o których mowa, jednakże wg mnie brakuje tu fizykochemicznych korelacji pokazujących zależności wynikające z kumulacji/biokumulacji i przemian na drodze biotransformacji. Niewątpliwie cennym osiągnięciem, z punktów widzenia czasu i kosztów jednostkowych analizy, jest opracowana metodyka jednoczesnego oznaczania całej palety pierwiastków.

Recenzent jest pod wrażeniem wykonanej pracy i solidności prezentowanych danych. 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 dysertacji. W tym miejscu należy stwierdzić, że założony przez Pana Promotora i Doktorantkę **cel** został **osiągnięty**. Opracowane metodyki stanowią nowość oznaczeń analitycznych za pomocą

łączonych technik, które z łatwością można adaptować dla potrzeb oznaczeń rutynowych.

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 przedstawiona rozprawa spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie p. **mgr inż. Katarzyny Karaś** do dalszych etapów postępowania celem uzyskania stopnia **doktora nauk chemicznych** w dyscyplinie **nauk ścisłych i przyrodniczych**, w dziedzinie **nauki chemiczne**.

Praca swoją tematyką i zakresem oraz nowatorskimi rozwiązaniami metodycznymi jak też użytecznością i możliwością transferu tych metodyk i procedur dla potrzeb rutynowych oznaczeń (3-y prace naukowe opublikowane zostały w specjalistycznych czasopismach z tzw. *listy JCR i MEiN*), spełnia ogólnie przyjęte reguły i zalecenia ujęte w Zarządzeniu Nr. 3/2021 Dziekana Wydziału Chemii UAM. Biorąc pod uwagę wymagania stawiane tego typu rozprawom z pełnym przekonaniem wnoszę do Rady Dyscypliny Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza o jej **wyróżnienie**.

Stary Toruń 31grudzień 2021 r/1 styczeń 2022 r.

NIEROWNIK
Katedry Chemii Środowiska i Bioanalitik


prof. dr hab. Bogusław Buszewski

