

Toruń, dnia 23 maja 2014 r.

dr hab. Renata Gadzała-Kopciuch, prof. UMK
Uniwersytet Mikołaja Kopernika
Wydział Chemii
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń

Recenzja

rozprawy doktorskiej autorstwa mgr Elżbiety Dobrzyńskiej
pt. „*Łączone techniki chromatograficzne w modelowaniu sorpcji wybranych lotnych
ksenobiotyków organicznych na stanowiskach pracy*”

wykonanej w Zakładzie Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych Centralnego Instytutu Ochrony Pracy
–Państwowego Instytutu Badawczego w Warszawie oraz Katedrze Chemii Środowiska i Bioanalitiky Wydziału
Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu pod kierunkiem prof. dr hab. Bogusława Buszewskiego

Problematyka związana z określeniem narażenia człowieka na szkodliwe oddziaływanie różnych ksenobiotyków jest od wielu lat zagadnieniem, którym poświęca się wiele uwagi zwłaszcza w laboratoriach rutynowo zajmujących się identyfikacją zagrożeń i ilościowym oznaczaniem lotnych związków na stanowiskach pracy. Do grupy tych związków bez wątplenia można zaliczyć chloropochodne metanu, które wykazują działanie toksycznie nie tylko na środowisko (zanieczyszczenie wód, wpływ na warstwę ozonową), ale również na organizm człowieka (działanie neurotoksyczne, podejrzenie o właściwości rakotwórcze). Występujące w powietrzu na niskim poziomie stężeń ksenobiotyki, wymuszają wykorzystanie nowych rozwiązań, które umożliwią uzyskanie ilościowej informacji w toku jednego postępowania analitycznego. Dzięki ciągłemu rozwojowi aparatury analitycznej oraz dążeniu do miniaturyzacji konstruowanych układów, realizowanie tak założonej problematyki stwarza możliwości opracowania unikatowych rozwiązań we współczesnej chemii analitycznej.

Odpowiednio skonstruowane i skonfigurowane narzędzie analityczne daje możliwość dalszego udoskonalenia procedur poprzez poszukiwanie i wdrażanie jednoetapowych metodyk pobierania i przygotowania próbek. Konsekwencją jest oznaczenie poszczególnych składników zgodnie z zasadami „zielonej chemii analitycznej” z zastosowaniem tzw. technik bezrozpuszczalnikowych w rutynowej kontroli wybranych lotnych ksenobiotyków. To właśnie ta problematyka badawcza stała się przedmiotem rozważań przedłożonej do oceny rozprawy doktorskiej autorstwa Pani mgr Elżbiety Dobrzyńskiej. Chcąc sprostać wyzwaniom nowoczesnej analityki toksykologicznej Doktorantka postawiła sobie bardzo ambitny cel – opracowanie nowatorskiej metodyki izolowania związków z grupy chloropochodnych metanu na różnych materiałach sorpcyjnych oraz ich oznaczania za pomocą chromatografii gazowej połączonej

ze spektrometrem mas. Konkretnie i precyzyjnie sformułowany cel stał się prawdziwym wyzwaniem dla analityka i inżyniera. Narzędziem do jego osiągnięcia było opracowanie modelowych układów sorpcyjnych dla wybranych analitów poprzez dobór sorbentów, warunków izolowania i wzbogacania. Nie było to łatwe zadanie, ponieważ Doktorantka musiała wykazać się nie tylko znajomością podstaw teoretycznych wykorzystanych technik, ale również umiejętnościami manualnymi pozwalającymi skonstruować właściwe narzędzie analityczne, tj.: rurki sorpcyjne do termicznej desorpcji (TD), włókna do mikroekstrakcji do fazy stałej (SPME) czy złoża sorbentu w igle (NT). Wnikliwe badania i modelowanie procesów sorpcji dla wybranych lotnych związków (m.in.: dichlorometanu, trichlorometanu i tetrachlorometanu) z wykorzystaniem powyższych układów i materiałów sorpcyjnych (modyfikowane żele krzemionkowe, adsorbenty polimerowe i mieszane) umożliwiło selektywne i skuteczne izolowanie badanych analitów. Dla opracowanych metodyk pobierania próbek powietrza, ich przygotowania i chromatograficznego oznaczania wyizolowanych związków wyznaczone zostały parametry walidacyjne, które jednoznacznie podkreślają wysoką jakość uzyskanych wyników. Należy w tym miejscu podkreślić, że nowatorskie rozwiązania zaproponowane przez Panią mgr Elżbietę Dobrzyńską zostały poddane weryfikacji w warunkach analizy rzeczywistego środowiska pracy, tj.: w laboratoriach chemicznych oraz na stanowiskach związanych z usuwaniem farb i lakierów z materiałów przemysłowych.

Licząca 147 stron rozprawa doktorska posiada klasyczny układ, w skład którego wchodzi bardzo użyteczny wykaz skrótów i symboli, bardzo krótki wstęp (jedna strona), część teoretyczna (stanowiąca 38 stronnicowe opracowanie), po której zamieszczony został cel i zakres realizowanych prac, a następnie najistotniejsza część pod względem naukowym – część doświadczalna obejmująca 98 stron. W niej zostały zamieszczone niezbędne informacje dotyczące wykorzystanych materiałów, procedur analitycznych, zestawienie wyników i ich dyskusja oraz wnioski. W końcowej części Doktorantka zamieściła spis tabel, rysunków oraz literatury, który obejmuje 186 pozycji. Należy nadmienić, że oceniana rozprawa doktorska jest bogato ilustrowana. W przemyślany sposób wyniki badań zostały zaprezentowane w postaci 37 tabel oraz 50 rysunków, które w znaczący sposób zapewniają komfort czytającemu w zapoznaniu się z dużą ilością uzyskanych danych.

Część teoretyczna podzielona została na pięć rozdziałów. Pierwszy z nich poświęcony jest zagadnieniom dotyczącym charakterystyki fizykochemicznej badanych związków (chlorometan, dichlorometan, trichlorometan i tetrachlorometan) ze

szczególnym uwzględnieniem działania toksycznego na organizm człowieka. Niezbędne więc stało się określenie źródeł ich powstawania i występowania w powietrzu, zwłaszcza na stanowiskach pracy, gdzie zgodnie z obowiązującym ustawodawstwem niezbędne staje się określenie i identyfikacja czynników chemicznych stwarzających zagrożenie dla pracownika. W tym przypadku konieczne było wykazanie się znajomością aktualnych regulacji prawnych, które ujmują precyzyjnie dopuszczalne poziomy stężeń dla substancji chemicznych w powietrzu na środowisku pracy oraz wartości normatywów higienicznych. Pozostała część literaturowa prezentuje aktualne rozwiązania dotyczące wykorzystania metod przygotowania próbek gazowych opierających się głównie na zjawisku sorpcji na złożu sorbentu w igle, rurkach sorpcyjnych i wykorzystywanej w mikroekstrakcji do fazy stałej (SPME). Nie do końca zrozumiałam przesłanki jakie kierowały Doktorantką odnośnie zamieszczenia w tym rozdziale opisu klasycznej ekstrakcji membranowej, która raczej związana jest z dyfuzją. Szkoda, że mało informacji pojawiło się natomiast o ekstrakcji membranowej połączonej z mikroekstrakcją do fazy stałej, która w tym przypadku jest uzasadniona. Bardzo płynnie Pani mgr Elżbieta Dobrzyńska przeszła od metod przygotowania próbek do analizy ilościowej lotnych chloropochodnych metanu omawiając w tym rozdziale łączone techniki chromatograficzne skupiając swoją uwagę głównie na aktualnych osiągnięciach chromatografii gazowej z różnymi sposobami detekcji w tym zakresie. Zwińczeniem części literaturowej jest rozdział poświęcony charakterystyce wybranych parametrów walidacyjnych, które były niezbędne w statystycznej obróbce uzyskanych w części eksperymentalnej wyników.

Na część doświadczalną pracy składa się zwięzły opis stosowanych procedur analitycznych, zestawienie wyników z przeprowadzonych eksperymentów i obszerna ich interpretacja. Jednak, aby uzyskać te wyniki Pani mgr Elżbieta Dobrzyńska musiała przeprowadzić modelowe badania sorpcyjne niezbędne do prawidłowego przygotowania rurek sorpcyjnych do termicznej desorpcji oraz sorbentu w igle. Żmudne i czasochłonne badania związane z badaniem i modelowaniem procesów sorpcji dla wybranych związków (dichlorometanu, trichlorometanu i tetrachlorometanu) przeprowadzone na podstawie wyznaczonych izoterm adsorpcji w oparciu o niskotemperaturową adsorpcję azotu i chromatografię gazową, pozwoliły na określenie charakterystyki sorbentów. Materiały te posiadają zróżnicowane właściwości powierzchniowe i strukturalne, co w konsekwencji przekłada się na selektywność. Informacja ta była niezbędna do stworzenia kombinacji adsorbentów tzw. *modelowych układów sorpcyjnych*, które Doktorantka zaproponowała jako złożę do izolowania lotnych związków chloroorganicznych z wykorzystaniem rurek sorpcyjnych - Tenax TA/Carbopack B/Carboxen 569, w igle - Tenax TA/Carbopack

X/Carboxen 1000 i mikroekstrakcji do fazy stałej - Carboxen 1006/PDMS. Połączenie w jeden etap procedury analitycznej metody pobrania próbki, izolowania i wzbogacania oraz ilościowego oznaczenia wybranych związków pozwoliła uniknąć strat na poszczególnych jej etapach. Opracowane nowatorskie podejście analityczne poddano weryfikacji w warunkach analizy naturalnego środowiska pracy w laboratoriach analiz chemicznych oraz na stanowiskach usuwania farb i lakierów z różnych materiałów przemysłowych. Jednoznacznie można stwierdzić, że opracowane procedury analityczne spełniają kryteria walidacyjne, co daje możliwość wykorzystania ich w rutynowych analizach.

Podczas studiowania tej części pracy nasunęły mi się pewne pytania, komentarze i drobne uwagi, które chciałabym poddać dyskusji.

- Str. 66; czwarty akapit: Co należy rozumieć pod pojęciem „*izotermy wyznaczone doświadczalnie w średnim i wysokim przedziale ciśnień...*”?
- Str. 67; wiersz 6: zwrot „*ich opuszczenia*” – właściwie byłoby określić to zjawisko jako „desorpcja”.
- Str. 73: Dlaczego największą ilość analitu określono 1 μ l dla dichlorometanu, gdzie dwa ostatnie wiersze na tej stronie mówią o użyciu zupełnie innych objętości (0,2-0,7 μ l)?
- Str. 73: Niefortunne sformułowanie: „*opadającą gałęzią pików*”.
- Na stronie 83 użyto dwukrotnie terminu „*współczynnik proporcjonalności (a)*”. Czy tutaj chodzi o współczynnik kierunkowy prostej? Jaka jest istotność tego parametru, jeżeli wartości są wyznaczone w dziesiątkach tysięcy (tabela 22) o niewielkim zróżnicowaniu zwłaszcza dla trichlorometanu? Pod tabelą 22 nastąpiła pomyłka - dla trichlorometanu parametr ten jest najwyższy dla Parapacku Q i Carbopacku B, a nie jak napisano „*Tenax TA i Parapack Q*”.
- W przypadku większości wykresów przedstawionych w formie diagramów np. rys. 30; 34 naniesione są wartości standardowego odchylenia, ale w tekście nie można znaleźć ustosunkowania się do tych wartości, które w niektórych przypadkach wynoszą nawet 20 %.
- Str. 89; 10 wiersz: sformułowanie „*prawdopodobnie nastąpiło przebiecie złoża lub anality są zbyt silnie związane*” kłóci się to ze stwierdzeniem „*niższe wartości odzysku mogły być spowodowane niecałkowitą desorpcją*” na str. 90.
- Rys. 37: Czemu należy przypisać odchylenie ostatniego punktu dla zależności powierzchni pod pikiem od czasu ekstrakcji na włóknie CAR/DVB/PDMS w czasie 60 min dla tetrachlorometanu? Ponadto, w tekście poniżej tego rysunku Doktorantka stwierdzenia, że „*w takim przypadku zachodzi zależność liniowa*”. Żadna z zależności na rysunku 37 nie jest zależnością liniową.

Dokonując podsumowania całości rozprawy doktorskiej należy podkreślić, że jest ona napisana poprawnym językiem naukowym, a szata graficzna i zamieszczone tabele, rysunki i zdjęcia stanowią przejrzystą i czytelną formę prezentacji rezultatów. Drobne potknięcia językowe w żaden sposób nie wpływają na moją pozytywną ocenę merytoryczną, a przytoczone pytania i komentarze, które pozwoliłam sobie zamieścić, mogą stanowić przyczynek do dyskusji naukowej.

Wybiegając poza ramy recenzowanej rozprawy doktorskiej należy zaznaczyć, że Pani mgr Elżbieta Dobrzyńska jest współautorem siedmiu publikacji w czasopismach znajdujących się w bazie *Journal Citation Reports* (JCR) o zróżnicowanym współczynniku wpływu tzw. *Impact Factor*. Przykładem mogą być publikacje w *Journal Hazardus Materials* (IF=3,725), *Journal of Separation Sciences* (IF=2,591), *Critical Reviews in Analytical Chemistry* (IF=3,25), *Przemysle Chemicznym* (IF około 0,3), *Journal of Chemistry* czy *Polish Journal of Environmental Studies* (IF dla obydwu czasopism około 0,5). W swoim dorobku Doktorantka posiada jeszcze inne publikacje w *Chemii Analitycznej*, *Chemiku* czy miesięczniku *Bezpieczeństwo Pracy. Nauka i Praktyka* nie wyróżnione przez *Journal Citation Reports*. Zdobyte doświadczenie i wiedza zaowocowały również prezentacjami uzyskanych wyników na sympozjach i konferencjach. Jednoznacznie można powiedzieć, że realizowana problematyka nosi znamiona nowatorskie, które w części zostały zweryfikowane przez międzynarodowe gremium recenzentów wyżej wspomnianych czasopism.

Podsumowując uważam, że rozprawa doktorska autorstwa Pani mgr Elżbiety Dobrzyńskiej spełnia aktualne wymagania merytoryczne i formalne określone w *art. 16 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki* oraz *Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 22 września 2011 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz postępowaniu o nadanie tytułu profesora*. W związku z powyższym wnoszę do Rady Naukowej Centralnego Instytutu Ochrony Pracy–Państwowego Instytutu Badawczego o dopuszczenie Pani mgr Elżbiety Dobrzyńskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę dorobek Doktorantki oraz fakt, że realizowana problematyka badawcza wpisuje się w nurt aktualnych badań ogólnościowych dotyczących poszukiwań nowych rozwiązań w zakresie przygotowania próbek gazowych, a także Jej wnikliwość i rzetelność w realizacji racjonalnie zaplanowanej i przeprowadzonej pracy naukowej oraz dojrzałość w krytycznym podejściu do interpretacji uzyskanych rezultatów uważam, że recenzowana praca zasługuje na szczególne uhonorowanie. Wnioskuje więc do Rady Naukowej Centralnego Instytutu Ochrony Pracy–Państwowego Instytutu Badawczego o rozważanie mojego wniosku o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Elżbiety Dobrzyńskiej.

Renata Gadzińska-Kopciuch