

Prof. dr hab. Irena Staneczko-Baranowska
Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej
i Elektrochemii, Wydział Chemiczny,
Politechnika Śląska, Gliwice

Gliwice, 19.04.2021

WNIOSEK

o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Justyny Wojcieszek pt. „Badania nanocząstek metali/tlenków metali i ich przemian w roślinach z użyciem technik spektrometrii mas”

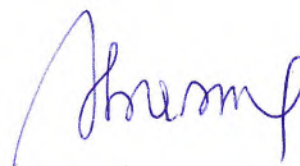
Recenzowana rozprawa doktorska z naddatkiem spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim, wykonywanym w obszarze analityki chemicznej. Wyniki badań opublikowano w czasopismach z listy filadelfijskiej, o łącznym **IF = 20,62**. Opracowane procedury, stwarzają możliwość wyboru konkretnych postępowań, doboru najbardziej odpowiedniej techniki analitycznej, stosownie do rodzajów i form NPs, występujących w glebie i poszczególnych elementach rośliny.

W pracy uwagę zwraca duże doświadczenie Doktorantki, nietypowe na tym etapie kariery zawodowej. Z łatwością posługuje się zaawansowanymi technikami analitycznymi, posiada umiejętność interpretacji otrzymanych danych i formułowania wniosków w sposób ostrożny i wyważony. Przypuszczam, że z jednej strony praca w wyróżniającym się zespole pod kierunkiem Pana Profesora Macieja Jarosza, a z drugiej strony nabyte umiejętności podczas pobytów naukowych w ośrodkach wiodących w zakresie technik spektrometrii mas (Pau, Francja; Oviedo, Hiszpania) i z pewnością duża pracowitość, pozwoliły uzyskać taką dobrą pozycję w środowisku analityków.

Imponujący jest dorobek Pani mgr inż. Justyny Wojcieszek, oprócz publikacji wchodzących w skład rozprawy, posiada jeszcze inne liczne prace. Łącznie opublikowała **14 artykułów** w czasopismach z listy filadelfijskiej, o **IF = 54,84** i **2 rozdziały** w monografiach. W 14 pracach jest pierwszym lub korespondencyjnym autorem. Wyniki prac prezentowała na **31 konferencjach naukowych, w tym na 20 międzynarodowych**.

Jest kierownikiem grantu finansowanego przez NCN i wykonawcą w 2 projektach.

Wg. mojej opinii praca w pełni zasługuje na wyróżnienie, zarówno ze względu na wysoki poziom merytoryczny, jak i sposób opracowania i prezentacji wyników, w liczących się czasopismach naukowych.



RECENZJA

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Justyny Wojcieszek**, z Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej, pt. „**Badania nanocząstek metali/ tlenków metali i ich przemian w roślinach z użyciem technik spektrometrii mas**”,

wykonanej pod kierunkiem **Pana prof. dr hab. inż. Macieja Jarosza i Pani dr hab. inż. Leny Ruzik, profesora uczelni**, jako promotora pomocniczego.

1. Wybór tematyki pracy

Wraz z rozwojem różnych dziedzin nanotechnologii rośnie zapotrzebowanie na metale i tlenki metali o strukturach nanometrycznych. Zwiększa się również obszar ich zastosowań – w przemyśle, medycynie, bioinżynierii, rolnictwie i życiu codziennym, a to z kolei skutkuje niekontrolowaną ich emisją do środowiska przyrodniczego. Sprzyja temu duża szybkość transportowania nanocząstek przez powietrze, wodę i glebę.

Nanocząstki są grupą niejednorodną pod względem potencjalnego zagrożenia, generalnie przypisuje im się zdolność działania toksycznego, a narażenie może odbywać się różnymi drogami. Powstaje nawet nowy kierunek badań, nanotoksykologia, który powinien wypracować nowe metody przeciwdziałania negatywnym skutkom wpływu nanocząstek na środowisko. To oddziaływanie na ekosystem zależy od ich właściwości i interakcji z komórkami/ tkankami roślin, zwierząt i ludzi. Mogą być również nośnikami innych substancji toksycznych.

Problematyka oddziaływań nanocząstek na różne elementy środowiska przyrodniczego jest aktualna i wymaga szerokich badań interdyscyplinarnych. Stan wiedzy nt. oddziaływań nanocząstek metali/tlenków metali jest stosunkowo nieduży, stąd podjęcie tej tematyki badań uważam za w pełni uzasadnione i ważne.

Rozprawa doktorska przysłana do recenzji przedstawiona jest w formie 5 publikacji w bardzo dobrych czasopismach naukowych, opatrzone opisem poszczególnych osiągnięć, nie ma więc tradycyjnej formy prac doktorskich. Pani mgr inż. J. Wojcieszek przedstawiła swoje dokonania w następującej kolejności:

Cel pracy, wstęp teoretyczny, przewodnik po publikacjach, podsumowanie, bibliografia, kopie 5 publikacji, oświadczenia współautorów publikacji.

2. Cel pracy

W jasno sformułowanym celu pracy przedstawiono potrzebę określenia biodostępności wybranych nanocząstek metali i tlenków metali i ich ewentualnych przemian, na przykładzie roślin jadalnych (rzeżuchy, gorczyca, rzodkiewka, sałaty). Zaplanowano i systematycznie zrealizowano badania stabilności chemicznej i fizycznej NPs, ustalenie lokalizacji badanych analitów w tkankach roślin, charakterystykę fizykochemiczną form nanocząstek pobranych przez roślinę oraz identyfikację związków powstałych w roślinach, wskutek oddziaływania z badanymi indywiduami.

Aby zrealizować poszczególne etapy ambitnego celu, należało również opracować metody wydzielenia/ ekstrakcji badanych NPs, bez zakłócenia ich form występowania i zaproponować metodologię analityczną do ich oznaczania, za pomocą nowoczesnych technik analitycznych.

Interesująca i aktualna jest celowość zrealizowanej pracy, gdyż te powszechnie akceptowane produkty przemysłu mogą być akumulowane nie tylko przez rośliny, lecz drogą łańcucha pokarmowego dostawać się do organizmów ludzi.

3. Ocena merytoryczna pracy

Rosnące wymagania stawiane chemikom analitykom, a dotyczące nowych materiałów sprawiają, że uzyskanie wiarygodnych wyników badań wymaga stosowania w rozwiązywaniu danego zadania kilku technik analitycznych lub tak zwanych technik sprzężonych. Określenie stężeń badanych zanieczyszczeń w organizmach żywych wymaga uwzględnienia zmienności poszczególnych okazów, współistniejących dysfunkcji, czy różnego stopnia narażenia środowiskowego.

W każdej publikacji, zamieszczonej w rozprawie uwagę zwraca obszerna bibliografia. Doktorantka przeprowadziła staranne studia literaturowe, a przez to własne dokonania Pani mgr inż. J. Wojcieszek są łatwe do oceny, na tle stanu wiedzy na świecie.

Przedmiotem badań były: NPsPt, NPsCeO₂, NPsTiO₂ i NPsZnO. Badane nanocząstki są grupą substancji o zróżnicowanych właściwościach chemicznych i fizycznych co przekłada się na ich różne zastosowania. Badania prowadzone w trakcie upraw konkretnych roślin, umożliwiły śledzenie przemian nanocząstek od momentu pobrania z pożywki poprzez transport do różnych części roślin. Pozwala to ocenić mobilność i bioakumulację obiektów badań. Prowadzone eksperymenty z udziałem różnych roślin wymagały badań podstawowych nt. ewentualnego wpływu środowiska upraw na przyswajanie NPs i wymagały wydzielenia badanych NPs z tkanek roślinnych. Opracowana procedura trawienia enzymatycznego okazała się przydatną w całej procedurze analitycznej. Dodatkowo, za pomocą techniki SP-

ICP-MS, tzn. w trybie pomiarowym pojedynczej cząstki wykazano, że zastosowanie enzymów nie powodowało zmian w charakterystyce NPs.

– W badaniach z NPsPt stwierdzono ich akumulację i agregację w rzeźusze i gorczyca białej, chociaż w różnym stopniu, nie stwierdzono takich zmian w roztworze stanowiącym podłoże do upraw. W wyniku wydajnej ekstrakcji NPsPt z tkanek roślinnych, wykazano, że Pt nie jest uwalniana w formie jonowej.

Zakładam, że Doktorantka spodziewała się takiego wyniku badań?

– W badaniach z NPsCeO₂ jako modelową roślinę jadalną zastosowano rzodkiewkę. W pierwszym etapie badań zwrócono szczególną uwagę na efektywność jonizacji NPsCeO₂. Doktorantka pisze, że efektywność jonizacji zależy od natury NPs i powinna być określana indywidualnie dla każdego rodzaju NPs.

Jak określić efektywność jonizacji w przypadku, gdy w badanym materiale znajduje się mieszanina różnych NPs?

W ramach starannych badań stwierdzono zjawisko aglomeracji NPsCeO₂ już w roztworze stanowiącym podłoże dla uprawy, a do korzenia i liści transportowane były małe agregaty, gdzie kolejno ulegały aglomeracji w niewielkim stopniu. W trakcie analiz zaobserwowano głównie lokalizację tych nanocząstek w korzeniu rzodkiewki, a za pomocą LA-ICP-MS określono stopień penetracji w głąb korzenia.

– Po badaniach cząstek o dużej stabilności (NPsPt i NPs CeO₂) przeprowadzono badania z udziałem NPsZnO, które znajdowały się w roztworze do uprawy sałaty. Równolegle przeprowadzono badania z ZnCl₂, dla porównania mechanizmu pobierania, transportu i akumulacji cynku. Stwierdzono szybkie rozpuszczanie NPsZnO w pożywce i transport cynku do tkanek rośliny w formie jonowej, w takim samym stopniu jak w przypadku zastosowania ZnCl₂. Są to ciekawe badania, zważywszy na powszechną obecność Zn i jego związków w środowisku. Na tym etapie badań podjęto się wyjątkowo trudnego zagadnienia oznaczenia kompleksów cynku w tkankach sałaty. Niskie koncentracje badanych analitów, konieczność ich separacji, przed wprowadzeniem do detektorów wymagały zastosowania technik łączonych, dodatkowo doboru odpowiednich sorbentów. Zastosowanie metod chromatograficznych z sorbentami SEC i HILIC oraz z detekcją za pomocą ICP-MS jak również możliwość pracy z układem ESI-qTOF-MS/ESI –Orbitrap MS umożliwiło rejestrację szeregu kompleksów cynku, wśród których dominującym był kompleks z nikotianaminą (ZnNA).

– W trakcie nabywania umiejętności w posługiwaniu się coraz bardziej zaawansowanymi technikami analitycznymi, Doktorantka podjęła się badań dotyczących wpływu różnych rozmiarów NPs, na ich pobieranie, transport i akumulację w roślinach. Badała NPsTiO₂, z wykorzystaniem ICP-MS z potrójnym analizatorem kwadrupolowym, pracującym w trybie pojedynczej cząstki (SP-CP-QQQ-MS). Monitorowano najbardziej rozpowszechniony izotop ⁴⁸Ti, pozbywając się przeszkadzającego jonu ⁴⁸Ca, poprzez

utworzenie odpowiedniego adduktu. Analiza roztworów wzorcowych NPs TiO_2 za pomocą SP-ICP-MS wykazała polidispersyjność próbki i obecność NPs o większych średnicach niż podał producent, co potwierdzono dodatkowo techniką obrazowania –SEM.

Jak widać w badaniach konieczne było stosowanie coraz większego spektrum zaawansowanych technik analitycznych, w tym głównie z zakresu spektrometrii mas. W ramach tych badań określono rodzaj pobieranych NPs i sposób transportu w roślinie.

– Oryginalnym pomysłem było przygotowanie przewodnika metodologii badań, dotyczącego oddziaływań pomiędzy NPs znajdującymi się w środowisku a roślinami, co przedstawiono w postaci publikacji, zamykającej rozprawę. W pracy tej zamieszczono wskazówki odnośnie przygotowania przedmiotu badań, wskazania polecanych technik analitycznych, konieczność monitorowania poszczególnych indywiduów, eliminowanie interferencji i poszukiwanie możliwych, innych analitów, ze szczególnym uwzględnieniem specjacji .

Ciekawy materiał i wyniki analiz świadczą o dużym nakładzie pracy eksperymentalnej oraz bardzo dobrym przygotowaniu teoretycznym, do rozwiązania konkretnych wyzwań. Dokonania Pani mgr inż., Justyny Wojcieszek przyniosły bogaty i profesjonalnie opracowany materiał, który znalazł odzwierciedlenie w 5 bardzo dobrych publikacjach.

Korzystając z prawa recenzenta proszę o dodatkowe informacje:

– praktycznie dla wszystkich badanych NPs określiła Pani stabilność chemiczną i fizyczną. Czy wiadomo, być może z literatury, jak zachowują się badane NPs podczas obróbki termicznej materiału roślinnego?

– czym kierowano się podczas doboru materiału roślinnego? W oparciu o tak przygotowaną starannie metodologię, można w przyszłości sprawdzić jak w danej, jednej konkretnej roślinie zachowują się wszystkie badane przez Panią NPs.

Podsumowanie i wniosek końcowy.

Z całego obszaru badań Doktorantki powstały nowe, ciekawe rozwiązania, które znalazły odbicie w postaci 5 publikacji o łącznym współczynniku oddziaływania **IF=20,62**, a wcześniej poddane były recenzjom, przez specjalistów z danych dziedzin. **Wg. mojej opinii rozprawa stanowi liczący się wkład w badania zanieczyszczeń środowiska przyrodniczego nanocząstkami platyny/ tlenków metali i ich migracji oraz przemian w wybranych roślinach jadalnych. Zawiera istotne elementy nowości naukowych, pokazano możliwości zastosowania różnych technik spektrometrii mas i technik łączonych, w zastosowaniu do stosunkowo nowych typów analitów ,tj. NPs, w próbkach rzeczywistych. Chciałabym zwrócić uwagę, że oceniana praca wpisuje się w nową jakość realizowanych prac**

doktorskich, gdzie tematyka obejmuje cały proces analityczny, a nie jedynie konkretny fragment badań.

Stwierdzam, że przedłożona do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Justyny Wojcieszek pt. „Badania nanocząstek metali/ tlenków metali i ich przemian w roślinach z użyciem technik spektrometrii mas” spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim, określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach naukowych i tytule w zakresie sztuki wnioskuję o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Równocześnie wnioskuję o wyróżnienie pracy. Uzasadnienie wniosku w załączeniu.

