



Prof. dr hab. Ewa Bulska
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
Pasteura 1, 02 093 Warszawa
e-mail: ebulska@chem.uw.edu.pl

Warszawa, 25 sierpnia 2023 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. Adriana Gołębiowskiego
pt. „Układy koloidalne oraz ich oddziaływania z wybranymi metalami
ciężkimi”, wykonanej w Katedrze Chemii Środowiskowej i Bioanalityki
Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu
pod kierunkiem prof. zw. dr. hab. Bogusława Bruszewskiego.

Trudno jest przecenić znaczenie układów koloidalnych nie tylko w przyrodzie, ale również w wielu zastosowaniach do celów medycznych czy też przemysłowych. Z tego powodu doceniam wysiłek doktoranta poświęcony badaniu układów koloidalnych i ich wybiórczych oddziaływań z jonami wybranych metali. Doceniam opisane badania podstawowe pozwalające na charakterystykę pektyn, beta-laktoglobulin czy alfa-laktoalbuminy oraz na ocenę rodzaju wzajemnych oddziaływań, doceniam zastosowanie nowatorskich układów pomiarowych pozwalających na pozyskanie komplementarnych informacji o badanych układach, jak również doceniam próby oceny właściwości biologicznych wybranych układów, szczególnie w połączeniu z jonami metali. Takie podejście niewątpliwie świadczy o dojrzałości badawczej doktoranta, a przede wszystkim zaowocowało ciekawymi wynikami naukowymi.

Nie mam wątpliwości, że praca doktorska, zrealizowana przez magistra Adriana Gołębiowskiego, na temat układów koloidalnych oraz ich oddziaływania z wybranymi metalami ciężkimi dotyczy niezwykle ważnej i aktualnej tematyki. Opisane badania poświęcone są układom koloidalnym w obecności jonów miedzi, kadmu, cynku lub srebra. Doktorant wykorzystał przy tym kilka, dobrze dobranych technik pomiarowych, co zaowocowało zebraniem komplementarnych informacji wspomagających poznanie procesów zachodzących nie tylko na powierzchni cząstek koloidalnych ale również na poznanie wewnętrznych (wewnątrz układu koloidalnego)

i zewnętrznych (między cząstkami koloidalnymi) oddziaływań. Jednym z elementów prowadzonych badań były oddziaływania z jonami wybranych metali. Uzyskane wyniki są nowatorskie i z pewnością rzucają nowe światło na poznanie zachowania się układów koloidalnych.

Praca doktorska została wykonana na w grupie badawczej prof. zw. dr hab. Bogusław Buszewskiego, grupie która niewątpliwie posiada długoletnią tradycję w prowadzeniu nowatorskich badań, często o charakterze przełomowym, nie tylko wykorzystując dostępne, zaawansowane techniki pomiarowe, ale również modyfikując procedury badawcze tak aby możliwe było uzyskiwanie wielowymiarowych informacji. Autor rozprawy niewątpliwie wykorzystał możliwość pracy w silnym zespole naukowym, co zaowocowało bardzo dobrym dorobkiem naukowym Doktoranta.

Rozprawa doktorska magistra Adriana Gołębiowskiego ma formę spójnego tematycznie zbioru pięciu artykułów opublikowanych w latach 2020 – 2023, w czasopiśmie z bazy JCR. Pierwsza z wymienionych na liście prac [P1] ma charakter przeglądowy, w której doktorant wraz z promotorem przedstawili kompendium na temat układów koloidalnych, a pozostałe są artykułami naukowymi z badań własnych. Z przedstawionego cyklu prac tytułowe badania nad oddziaływaniami koloidalnymi z jonami metali są opisane w pracach P2, (Cu oraz Cd), P4 (Zn) oraz P5 (Ag).

Zgodnie z wymaganiami do rozprawy dołączone zostały (ostatnie 12 stron rozprawy) oświadczenia współautorów publikacji, z których wynika, że wkład Doktoranta w ich powstanie był znaczący i polegała na opracowaniu, wraz z pozostałymi współautorami, koncepcji badań, wykonaniu prac eksperymentalnych, opracowaniu i analizie wyników oraz przygotowanie tekstów prac. Warty podkreślenia jest to, że we wszystkich publikacjach Doktorant jest pierwszym autorem.

Rozprawa doktorska liczy 167 stron, w tym na stronach 7 – 41 przedstawione są ogólne założenia prowadzonych badań. We Wstępie przedstawione jest uzasadnienie ważności podjętej tematyki badawczej. W tym miejscu chciałabym podzielić się uwagą na temat określenia „*metale ciężkie*”, określenia również występującego w tytule rozprawy. Autor zauważa (str. 11), że termin ten nie jest precyzyjnie zdefiniowany i w rzeczywistości nie jest to termin jednoznacznie odnoszący się do wybranej cechy chemicznej czy fizycznej danego metalu. Zgadając się w pełni z komentarzem Autora, byłam zdziwiona, że taki termin został zastosowany w tytule. Z pewnością określenie „... z *jonami wybranych metali*” spełniałby wymagania ścisłości naukowej. W tej części Autor wymienia szereg pierwiastków (metali), w tym selen, który wprawdzie w dużych dawkach może być toksyczny, ale z pewnością nie jest „*metalem ciężkim*”. Następnie Autor opisuje zwięźle działanie cynku, srebra, kadmu i miedzi (pierwiastków wykorzystywanych w opisanych badaniach), natomiast nie znalazłam jednoznacznego uzasadnienia, dlaczego właśnie te pierwiastki zostały



wykorzystane w badaniach wybranych układów koloidalnych. Chętnie poznam uzasadnienie takiego wyboru.

W kolejnym rozdziale opisane są cele badawcze pracy, doceniam czytelne przedstawienie podjętej tematyki badawczej w formie graficznej, uzupełnione szczegółowym opisem poszczególnych celów. Po zapoznaniu się z przygotowaną rozprawą, z uwzględnieniem załączonych publikacji naukowych z przyjemnością potwierdzam, że założone przez Doktoranta cele badawcze zostały z sukcesem zrealizowane. Doktorant przeprowadził kompleksowe badania dla pektyn, beta-laktoglobuliny i alfa-laktoalbuminy, w tym szczególnie odnośnie ich oddziaływań z jonami wybranych pierwiastków (kadm, miedź, cynk i srebro). Ważnym osiągnięciem są systematyczne badania pozwalające na charakterystykę badanych układów, co zaowocowało poznaniem zjawisk występujących w obecności jonów wymienionych metali. Doktorant zaproponował połączenie AF4 z wielowymiarową detekcją wykorzystując do tego UV, MALS oraz ICP-MS. Ciekawym wynikiem tych badań było zaobserwowanie różnych efektów oddziaływań jonów kadmu i miedzi. W pierwszym przypadku zachodzi sieciowanie struktury pektyn, natomiast w drugim przypadku widoczne jest zmniejszenie wewnątrzcząsteczkowego odpychania elektrostatycznego.

Oczywiste jest więc, że opisywane efekty wynikają z oddziaływania z jonami. W pracy nie znalazłam jednoznacznej informacji odnośnie tego, w formie jakiej soli wprowadzane były jony do danego układu koloidalnego. Stąd ciekawa jest opinii doktoranta, czy rodzaj przeciw-jonu (anionu) obecnego w roztworze koloidalnym może wpływać na wzajemną interakcję danego jonu metalu z badanymi cząsteczkami w układzie koloidalnym.

Na kolejnych stronach, 17 – 41 Autor opisuje w sposób zwięzły najważniejsze założenia prac badawczych opisanych w załączonych publikacjach, stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej. Doceniam szczególnie eleganckie przedstawienie tematyki poszczególnych publikacji oraz informacje na temat wkładu własnego Doktoranta. To według mnie ważna część rozprawy, gdyż pozwala na poznanie motywacji Doktoranta wraz z zespołem współautorów do podejmowania kolejnych wyzwań.

Praca [P1] jest pracą przeglądową, której celem było zebranie najważniejszych informacji oraz oceną stanu wiedzy na temat układów koloidalnych. Autorzy zebrali najważniejsze informacje w kilku częściach, po pierwsze przedstawili krytyczne omówienie technik pomiarowych, które wspomagają badania układów koloidalnych. Część druga poświęcona jest znaczeniu i wyznaczeniu parametru zeta, jednego z podstawowych parametrów oceny badanych układów. W trzeciej części omówione zostały potencjalne mechanizmy oddziaływań układów koloidalnych z jonami metali,



czyli odnieśli się do głównej tematyki niniejszej rozprawy. Prace kończy rozdział poświęcony metodom przygotowania próbek do badań.

Praca [P2] opisuje badania pektyn, w tym charakterystykę fizykochemiczną, ocenę procesu żelowania oraz procesy żelowania w obecności jonów kadmu i miedzi. Istotnym wkładem tej publikacji jest wykorzystanie nowego układu pomiarowego, w którym wykorzystano różne detektory (w tym, MALS oraz ICP-MS) połączone z techniką asymetrycznego frakcjonowania w polu sił przepływu (AF4), co pozwoliło na ocenę udziału jonów metali w procesie żelowania. Podobnie jak wcześniej, chętnie poznam opinię Doktoranta na temat tego, czy obecność różnych anionów może wpływać na efektywność oddziaływania jonu danego metalu z pektynami, a tym samym zmieniać proces żelowania.

Praca [P3] dotyczy wyłącznie badań nad układami koloidowymi, w tym przypadku beta-laktoglobuliny, w różnym otoczeniu chemicznym (zmiana pH czy obecność różnych soli). W tej pracy nie ma informacji o ewentualnych oddziaływaniach z jonami metali, stąd chętnie poznam opinię Doktoranta, jak wyniki przedstawione w pracy [P3] wspomagają lub mogą wspomóc badania poświęcone potencjalnym oddziaływaniom z jonami metali.

Kolejne dwie prace, [P4] i [P5] poświęcone są już jednoznacznie oddziaływaniom jednego białka, alfa-laktoalbuminy z jonami metali. Praca [P4] poświęcona jest oddziaływaniom z jonami cynku, natomiast praca [P5] poświęcona jest oddziaływaniom z jonami srebra. Doktorant uzasadnia wybór takiego właśnie układu, przede wszystkim zainteresowaniem przemysłu spożywczego i farmaceutycznego. Efektem badań opisanych w pracy [P4] jest ocena efektywności i kinetyki wiązania cynku przez białko, ocena rodzaju wiązania oraz stabilności enzymatycznej uzyskanych połączeń. Efektem badań opisanych w pracy [P5] jest również ocena efektywności i kinetyki wiązania srebra przez białko jak również dyskusja na temat oddziaływań grup funkcyjnych z jonami srebra. W podsumowaniu osiągnięć opisanych w pracach [P4 – P5] Doktorant stwierdza, że na podstawie uzyskanych wyników możliwe jest określenie dalszych kierunków badań aplikacyjnych. Bardzo jestem ciekawa, jakie to są kierunki badań.

Podsumowując, z uznaniem oceniam przedstawioną przez Doktoranta rozprawę, Autor umiejętny i bardzo klarowny sposób przedstawił zarówno stan wiedzy w zakresie układów koloidalnych jak i własny udział w badania poświęconych rozwojowi nowych układów pomiarowych, podejmując przy tym często trudne wyzwania metodyczne. Wiodącym aspektem prowadzonych badań są próby wyjaśnienia oddziaływań koloidów z jonami metali. Badania prowadzone były w sposób przemyślany, z dużą konsekwencją i obejmowały charakterystykę fizykochemiczną układów koloidowych pektyn i dwóch białek oraz badanie różnych oddziaływań.

Doktorant dużo wysiłku włożył w badania różnych układów koloidalnych a przy tym udoskonalił procedury pomiarowe umożliwiające uzyskiwanie komplementarnych informacji o składzie, strukturze i oddziaływaniach w wybranych grup związków: pektyny, beta-laktoglobuliny, alfa-laktoglobuliny.

Podsumowanie recenzji

Podsumowując ocenę rozprawy uważam, że przedstawione badania stanowią oryginalny i niezmiernie ważny wkład Autora w rozwiązywanie problemów związanych z poznawaniem układów koloidalnych o potencjalnym znaczeniu aplikacyjnym. Wszystkie prace wchodzące w skład rozprawy doktorskiej zostały opublikowane w specjalistycznych czasopismach o obiegu międzynarodowym z tzw. listy JCR i MEiN.

Po zapoznaniu się z rozprawą stwierdzam, że spełnia ona wymagania stawiane pracom doktorskim określone w Ustawie (Ustawa z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce.; Dz.U. z 2021 r. poz. 742 z późn. zm.). **Tym samym wnoszę o dopuszczenie mgr. Adriana Gołębiowskiego o dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Jak wspomniałam wcześniej, przedstawiona do recenzji praca poświęcona została niezmiernie ważnym problemom, a opisane przez Doktoranta badania dotyczą zarówno zagadnień podstawowych, jak i aplikacyjnych. Tak ambitne podejście do tematyki badawczej, pozwoliło na wyjaśnienie wielu nieznanych wcześniej oddziaływań w układach koloidalnych, co stanowi bardzo cenny i oryginalny wkład w rozwój wiedzy. *Biorąc pod uwagę wymagania stawiane tego typu rozprawom z pełnym przekonaniem wnoszę do Rady Dyscypliny Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika o jej wyróżnienie.* Uzasadnienie wniosku przedstawiam w oddzielnym piśmie.



KIEROWNIK PRACOWNI
Teoretycznych Podstaw Chemii Analitycznej
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
prof. dr hab. Ewa Bulska



Prof. dr hab. Ewa Bulska
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
Pasteura 1, 02 093 Warszawa
e-mail: ebulska@chem.uw.edu.pl

Warszawa, 25 sierpnia 2023 r.

Prof. dr hab. Iwona Łakomska
Dziekan Wydziału Chemii
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
ul. Gagarina 7
87-100 Toruń

Szanowno Pani Profesor,

W uzupełnieniu przygotowanej recenzji rozprawy doktorskiej magistra Adriana Gołębiowskiego „Układy koloidalne oraz ich oddziaływania z wybranymi metalami ciężkimi” wykonanej w Katedrze Chemii Środowiskowej i Bioanalitiky Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, pod kierunkiem prof. dr. hab. Bogusława Buszewskiego.

pragnę przekazać wniosek o jej wyróżnienie.

Tak jak przedstawiłam to w recenzji, rozprawa doktorska magistra Adriana Gołębiowskiego stanowi istotny wkład do badań związanych z poznaniem układów koloidalnych. Doceniam opisane badania podstawowe pozwalające charakteryzować pektyn, beta-laktoglobulin czy alfa-laktoalbuminy oraz na ocenę rodzaju wzajemnych oddziaływań, doceniam zastosowanie nowatorskich układów pomiarowych pozwalających na pozyskanie komplementarnych informacji o badanych układach, jak również doceniam próby oceny właściwości biologicznych wybranych układów, szczególnie w połączeniu z jonami metali. Badania prowadzone były w sposób przemyślany, z dużą konsekwencją i obejmowały charakteryzację fizykochemiczną układów koloidowych pektyn i dwóch białek oraz badanie różnych oddziaływań. Według mojej oceny Doktorant uzyskał szereg niezmiernie ciekawych wyników, które z pewnością poszerzają istotnie wiedzę na temat układów koloidalnych.

Doceniam opisane w rozprawie wyniki, natomiast do najważniejszych i wyróżniających się osiągnięć Doktoranta zaliczam:

- opracowanie nowatorskiego protokołu badawczego sprzęgającego technikę AF4 z detektorami UV, MALS i ICP-MS, co pozwoliło na uzyskanie komplementarnych informacji wspomagających charakteryzację badanych układów. Zaproponowany protokół badawczy z pewnością będzie mógł być wykorzystywany w dalszych badaniach;
- uzyskanie danych eksperymentalnych pozwalających na wyjaśnienie mechanizmów oddziaływania jonów kadmu i miedzi z pektynami, w tym wykazanie, że mechanizmy te są różne, co stanowi duży wkład do badań nad układami koloidalnymi;
- opracowanie nowatorskich protokołów syntezy kompleksów alfa-laktoalbuminy z jonami cynku i srebra oraz zidentyfikowanie grup funkcyjnych, które wiążą te jony.

Biorąc pod uwagę wyróżniające się osiągnięcia naukowe magistra Adriana Gołębiowskiego, z pełnym przekonaniem wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o **wyróżnienie** ocenianej rozprawy doktorskiej.

Wpłynęło dnia 31.08.2023

Kierownik
Dziekanatu Wydziału Chemii
Podpis: *[Signature]*

mgr Anna Piętrzak