



UNIWERSYTET W BIAŁYMSTOKU

Wydział Chemii



15-245 Białystok, ul. Ciołkowskiego 1K, ☎ (+48-85) 738-8050; e-mail: chemia@uwb.edu.pl

Białystok, 12.11.2025

Prof. dr hab. Joanna Karpińska
Wydział Chemii
Uniwersytet w Białymstoku

Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Zarębskiej pt.: „Opracowanie i zastosowanie nowych procedur analitycznych do oznaczania wybranych związków poli- i perfluoroalkilowych w próbach środowiskowych”

Wstęp

Przedstawiona do recenzji praca została wykonana w Katedrze Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej pod kierunkiem dr hab. Sylwii Bajkacz, prof. PŚ oraz opieką dr hab. Zofii Hordyjewicz-Baran reprezentującą partnera gospodarczego projektu Sieć Badawczą Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej Syntezy „Blachownia”. Praca wykonana w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy” współfinansowanego przez Ministerstwo Edukacji i Nauki (nr grantu DWD/5/0621/2021) jest komentarzem do cyklu monotematycznych publikacji, który składa się z siedmiu rozdziałów obejmujących uzasadnienie podjęcia tematyki związanej z analityką związków poli- i perfluoroalkilowych, omówienie uzyskanych wyników, opis zrealizowanych prac wdrożeniowych oraz podsumowanie i wnioski. Rozdziały osiem i dziewięć to cytowana bibliografia oraz zestawienie dorobku naukowego Doktorantki. Do pracy dołączone zostały również oryginalne prace będące podstawą przygotowania rozprawy oraz oświadczenia współautorów.

Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Tematyka rozprawy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Zarębskiej skupia się wokół zagadnień związanych z obecnością w środowisku związków poli- i perfluoroalkilowych (PFAS). Rozprawa, której celem było opracowanie czułych, selektywnych, dokładnych i wiarygodnych procedur wydzielania tych związków ze złożonych matryc środowiskowych oraz oznaczenie ich



UNIWERSYTET W BIAŁYMSTOKU

Wydział Chemii



15-245 Białystok, ul. Ciofkowskiego 1K, ☎ (+48-85) 738-8050; e-mail: chemia@uwb.edu.pl

zawartości, ma charakter aplikacyjny. Podjęte w trakcie realizacji rozprawy działania dotyczą oznaczania 25 wybranych związków z grupy PFAS, które wybrano kierując się wytycznymi Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady UE 2020/2184. Wspomniana Dyrektywa nakłada na państwa członkowskie UE obowiązek kontroli od 2026 roku obecności w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi 20 konkretnych PFAS. Oprócz 20 związków wymienionych w Dyrektywie, Doktorantka dołączyła pięć związków polifluoroalilikilowych nowej generacji, które są coraz szerzej stosowane jako alternatywa dla kwasu perfluorooktanowego (PFOA). W momencie podjęcia przez Doktorantkę w roku 2021 tematyki PFAS, jedynie jedno laboratorium w Polsce zajmowało się oznaczaniem tych związków w próbkach wody, żywności i materiałach opakowaniowych. Opracowane i zwalidowane przez mgr inż. Magdalenę Zarębską procedury są odpowiedzią na zapotrzebowanie związane z nowymi wymaganiami stawianymi przez ustawodawcę.

Zaprezentowany komentarz jest napisany w sposób zwięzły i logiczny, pozwalający na śledzenie poszczególnych etapów realizacji pracy doktorskiej. Artykuł otwierający cykl jest pracą przeglądową pokazującą osiągnięcia w zakresie analityki PFAS do roku 2021 włącznie. Przygotowanie tak obszernego przeglądu pozwoliło Doktorantce na zdefiniowanie luk w tym obszarze, szczególnie w odniesieniu do pojawiających się regulacji prawnych oraz uzasadnienie wyboru do badań właśnie tych 25-ciu związków. Do grupy 20 związków wskazanych w Dyrektywie 2020/2184 Doktorantka dołączyła jeszcze pięć związków PFAS nowej generacji.

Kolejne prace z cyklu (praca 2 i 5) dotyczyły opracowania i praktycznego wykorzystania procedury badania zawartości PFAS techniką LC-MS w próbkach wody rzecznej, ściekach i osadach dennych. Autorka przedstawia żmudny proces optymalizacji poszczególnych etapów procesu, począwszy od poboru i transportu próbek, po izolację analitów, na końcowym oznaczaniu skończywszy. W przypadku osadów proponuje ekstrakcję QuEChERS do ich wydzielenia. Starannie analizuje wpływ poszczególnych parametrów, zarówno instrumentalnych jak chemicznych na uzyskane wyniki. Na szczególne podkreślenie zasługuje analiza potencjalnych błędów jakie mogą mieć miejsce na każdym etapie procedury. Dużo miejsca poświęca doborowi parametrów pracy detektora. Oprócz typowej charakterystyki walidacyjnej przeprowadza również



UNIWERSYTET W BIAŁYMSTOKU

Wydział Chemii



15-245 Białystok, ul. Ciołkowskiego 1K, ☎ (+48-85) 738-8050; e-mail: chemia@uwb.edu.pl

ocenę profilu ekologicznego opracowanych procedur stosując cztery różne dostępne *on-line* narzędzia oceny ekologiczności. Opracowane procedury wykorzystano do oznaczenia PFAS w rzeczywistych próbkach wód powierzchniowych i osadów pobranych z rzeki Odra na odcinku od Chałupki po Brzeg Dolny. Uzyskane wyniki pozwoliły Jej na wstępną ocenę obciążenia górnego biegu Odry związkami PFAS oraz ich przestrzennego zróżnicowania, jak również wskazanie potencjalnych źródeł emisji.

W pracach 3, 4 i 6 Doktorantka pokazała inne niż środowiskowe wykorzystanie zaproponowanych przez Nią procedur. Artykuły 3 i 4 dotyczą oceny efektywności usuwania PFAS przez popularne filtry butelkowe i dzbankowe. Zakres badań przedstawiony w pracy 3 obejmował 4 PFAS, 12 wybranych farmaceutyków należących do różnych grup terapeutycznych oraz 26 pestycydów, zaś praca 4 poświęcona jest ocenie efektywności usuwania 25 PFAS. Do badań wybrano 17 różnych komercyjnie dostępnych filtrów dzbanowych i butelkowych. W artykule 6 przedstawiono wykorzystanie opracowanej procedury do badania kinetyki degradacji związku nowej generacji GenX pod wpływem procesu pogłębionej redukcji UV/S+I. Autorka wykazała, że zaproponowana przez Nią procedura pozwala na śledzenie kinetyki degradacji badanych związków oraz oceny efektywności ich usuwania. Przeprowadziła również identyfikację produktów rozpadu GenX stosując zintegrowane podejście przesiewowo-potwierdzające o charakterze półcelowym MrM-IDA-EPI.

Dodatkowo, w prezentowanym komentarzu, Doktorantka omawia nieopisane jeszcze wyniki oznaczeń PFAS w liofilizowanym materiale roślinnym. Do tego celu opracowała kolejną procedurę wykorzystującą ekstrakcję ciecz-ciało stałe wydzielenia tych związków z badanego materiału. Dobór parametrów ekstrakcji przeprowadziła stosując narzędzie chemometryczne jakim dwupoziomowy centralny plan kompozycyjny (CCD).

Ważnym aspektem prezentowanej rozprawy doktorskiej jest aplikacyjność opracowanych przez Doktorantkę procedur. Wszystkie procedury zostały już opracowane w formie kart aplikacyjnych i wdrożone w Łukasiewicz ICSO „Błachownia” wzbogacając tym samym komercyjną ofertę badań Instytutu.



UNIWERSYTET W BIAŁYMSTOKU

Wydział Chemii



15-245 Białystok, ul. Ciołkowskiego 1K, ☎ (+48-85) 738-8050; e-mail: chemia@uwb.edu.pl

Podsumowując analizę pracy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Zarębskiej pragnę podkreślić, że założone we wstępie cele badawcze zostały zrealizowane. Do najważniejszych osiągnięć Doktorantki zaliczam:

- opracowanie, zwalidowanie i ocenę aspektu ekologicznego procedur analitycznych oznaczania 25 PFAS w ciekłych i stałych matrycach rzeczywistych;
- wykorzystanie opracowanych procedur do oceny obciążenia związkami PFAS górnego odcinka Odry (oznaczenie w próbkach wód i osadów);
- pokazanie innych niż środowiskowe obszarów wykorzystania opracowanych procedur (ocena efektywności usuwania PFAS za pomocą filtrów dzbankowych i butelkowych, wykorzystanie do śledzenia kinetyki degradacji GenX;
- identyfikacja ścieżek degradacji GenX;
- włączenie opracowanych procedur do oferty usługowej Lukaszewicz ICSO „Blachownia”.

Ocena formalna pracy

Zaprezentowany komentarz do cyklu monotematycznych artykułów przedstawiono na 65 stronach i uzupełniono 89 pozycjami literaturowymi, co wraz z zamieszczonym przeglądem literaturowym (praca I) daje imponującą liczbę 268 cytowanych artykułów. Praca jest napisana bardzo ładnym polskim językiem naukowym co świadczy o swobodnym poruszaniu się Autorki w literaturze tematu, zarówno polskiej, jak też anglojęzycznej. Na podkreślenie zasługuje fakt bardzo starannej edycji komentarza, w którym nie znalazłam **żadnej** literówki. Jedynym minusem, w moim odczuciu, przedstawionej rozprawy jest rozmiar zamieszczonych ilustracji i ich zbyt mała kontrastowość.

Sposób prezentacji wyników, staranność Doktorantki w realizacji eksperymentów, szeroka analiza potencjalnych błędów oraz załączone w opublikowanych artykułach dyskusje wyników pokazują solidny warsztat analityczny Doktorantki i Jej dojrzałość naukową. O Jej doświadczeniu świadczy również załączony wykaz dorobku naukowego. W moim odczuciu zaprezentowany cykl artykułów jest przygotowany bardzo starannie i odpowiada na aktualne potrzeby rynku usług analitycznych.



UNIWERSYTET W BIAŁYMSTOKU

Wydział Chemii



15-245 Białystok, ul. Ciołkowskiego 1K, ☎ (+48-85) 738-8050; e-mail: chemia@uwb.edu.pl

Z racji pełnienia funkcji recenzenta mam obowiązek postawienia, jeśli nie krytycznych uwag, to przynajmniej pytań do dyskusji.

1. W pracy nr 2 i w komentarzu Doktorantka wspomina o ślepych próbach terenowych, podróŜnych, metodycznych i laboratoryjnych. Niestety, ani w pracy, ani w komentarzu nie znalazłam opisu na czym polegało ich przygotowanie i jaki był ich skład.
2. Jakie są przyczyny dominacji krótkołańcuchowych PFAS we wszystkich badanych próbkach wód i osadów?
3. Dlaczego do badań zawartości PFAS w materiale roślinnym wybrano morwę białą? Czy to były liście, owoce?

Wniosek końcowy

Na podstawie lektury rozprawy doktorskiej mgr inŜ. Magdaleny Zarębskiej mogę stwierdzić, Ŝe Doktorantka wykazała się szeroką wiedzą na temat problemów analitycznych związanych z izolacją i oznaczaniem mikrozanieczyszczeń organicznych jakimi są PFAS w próbkach środowiskowych. Jej rozprawa spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim (art. 13 ust. z dnia 14 marca 2003 Dz. Ustaw nr 65, poz. 595) i wnoszę o dopuszczenie mgr inŜ. Magdaleny Zarębskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoki poziom merytoryczny rozprawy, stawiam wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inŜ. Magdaleny Zarębskiej.

Podpisano odręcznie przez autora



12.11.2025

Prof. dr hab. Joanna Karpińska
Wydział Chemii
Uniwersytet w Białymstoku

Rada Dyscypliny
Nauki Chemiczne
Politechniki Śląskiej

Zwracam się z wnioskiem o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Zarębskiej przygotowanej pod kierunkiem naukowym dr hab. Inż. Sylwii Bajkacz, prof. PŚ oraz opieką ze strony przedsiębiorcy Sieć Badawczą Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej Syntezy „Blachownia” dr hab. Zofii Hordyjewicz-Baran.

Wniosek motywuję:

1. Wysokim poziomem naukowym przedstawionych badań potwierdzony publikacjami w czasopiśmie o wysokim współczynniku oddziaływania (IF).
2. Dużą starannością przeprowadzonych badań. Doktorantka, realizując każdy z etapów doktoratu, przeprowadziła bardzo staranną analizę wszystkich parametrów (zarówno instrumentalnych jak i chemicznych) oraz dyskusję ich wpływu na jakość uzyskiwanych wyników, czym potwierdziła swój solidny warsztat analityczny.
3. Praca jest odpowiedzią na wymagania ustawodawcy nakładające na instytucje kontrolne obowiązek oznaczania 20 związków z grupy PFAS oraz istniejącą w momencie podjęcia realizacji doktoratu lukę w istniejącej krajowej infrastrukturze analitycznej i brakiem aplikacyjnych procedur analitycznych izolacji i oznaczania tych związków.
4. Wynikiem realizacji doktoratu jest sześć opracowanych kart aplikacyjnych, z których dwie trafiły już do oferty komercyjnej Instytutu.

Joanna Karpińska
Podpisano odręcznie przez autora