

Gdańsk, dnia 20 lipca 2023 roku

### Ocena dorobku naukowego dr Justyny Werner

ze szczególnym uwzględnieniem osiągnięcia naukowego opisanego w cyklu prac stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego pt. „Nowe rozwiązania w technikach izolacji i wzbogacania śladowych ilości zanieczyszczeń środowiska”

Dr Justyna Werner ukończyła kierunek studiów Chemia środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu w 2001 roku. Na tym samym wydziale osiem lat później obroniła rozprawę doktorską pod tytułem „Synteza i właściwości fizykochemiczne pochodnych alkilotriamin wykazujących aktywność przeciw-drobnoustrojową”, którą wykonała pod kierunkiem Pana prof. dr hab. Bogumiła Bryckiego. W 2014 roku została zatrudniona na stanowisku adiunkta w Zakładzie Chemii Ogólnej i Analitycznej na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej.

Kandydatka do stopnia naukowego jest autorką i współautorką 23 artykułów naukowych w czasopismach znajdujących się w bazie *JCR* o łącznym współczynniku wpływu *IF* 83,6. W swoim dorobku ma także 6 rozdziałów w monografiach. Publikacje jej autorstwa osiągnęły 320 cytowań niezależnych (*Scopus*), a aktualny indeks Hirscha wynosi 11, co należy uznać za dobrą rozpoznawalność jej badań w środowisku naukowym. Dr Werner wygłosiła także 3 referaty konferencyjne.

Osiągnięcie naukowe stanowiące podstawę postępowania habilitacyjnego pod tytułem „Nowe rozwiązania w technikach izolacji i wzbogacania śladowych ilości zanieczyszczeń środowiska” składa się z 11 artykułów oryginalnych i 1 pracy przeglądowej. Co warto podkreślić, aż 4 z nich to prace jednoautorskie, co obecnie jest niezwykle rzadkie w naukach przyrodniczych i zwykle świadczy o dużej samodzielności i dojrzałości naukowej autora. Wszystkie prace zostały opublikowane w periodykach z bazy *JCR*. Większość z nich to czasopisma o wysokiej renomie światowej, wśród których najważniejsze to: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (*IF*=3,3), *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* (*IF*=3,6), *Talanta* (*IF*=4,2) czy *Trends in Analytical Chemistry* (*IF*=7,0).

Oceniane osiągnięcie naukowe dotyczy opracowania i skutecznego zastosowania nowatorskich metodyk ekstrakcyjnych z użyciem technik dyspersyjnej mikroekstrakcji ciecz-ciecz (DLLME) oraz mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej (SPME) do wyodrębniania i zatężania wybranych zanieczyszczeń środowiskowych (aminy aromatyczne, metale ciężkie, parabeny, herbicydy). W przypadku techniki DLLME użyto cieczy jonowych oraz coraz częściej zastępujących je mieszanin głęboko eutektycznych jako skutecznych kompleksujących ekstrahentów wybranych metali. Proces ekstrakcji prowadzony był z użyciem sondy ultradźwiękowej wspomagającej proces dyspersji ekstrahenta w układzie. Z kolei modyfikując metodyki SPME Kandydatka zaproponowała wykorzystanie zaprojektowanych mieszanin głęboko eutektycznych jako alternatywnych sorbentów nanoszonych metodą zanurzeniową na nośniki siatkowe.

W przeprowadzonych badaniach Kandydatka odnosi się nie tylko do celów utylitarnych opracowywanych metodyk, ale także do wyzwań stawianych przez tzw. „zieloną chemię analityczną”.

To bardzo modny (i pewnie czasem nadużywany) trend badań, który ma wprowadzać do praktyki analitycznej procedury ograniczające zużycie toksycznych odczynników czy minimalizowanie powstawania odpadów. Niejednokrotnie oceniając prace badawcze odwołujące się do tej właśnie perspektywy mam wątpliwości, na ile faktycznie te cele są osiągnięte i czy ostateczny bilans oddziaływania środowiskowego procesu wypada korzystnie. Uważam, że ostatecznie najważniejsza jest ocena poziomu naukowego założeń badawczych i weryfikacja rzeczywistej użyteczności opracowanych procedur. Można stwierdzić, iż z tego punktu widzenia oceniany cykl stanowi bardzo wartościowy materiał naukowy, a zaproponowane przez habilitantkę rozwiązania stanowią istotny wkład w rozwój nowoczesnych technik ekstrakcyjnych w analityce zanieczyszczeń środowiska.

Pierwsze trzy prace cyklu [H1-H3] powstały we współautorstwie z dr hab. inż. Ewą Staniszą, habilitację której miałem także przyjemność recenzować. Udział obu autorek w tych pracach był podobnie znaczący dlatego uważam, że dobrze się stało, iż obie mogły skorzystać z tych wyników badań w swoich osiągnięciach habilitacyjnych.

Pierwsza praca cyklu [H1] opisuje badania nad zastosowaniem tiosalicylanu metylotrioktyloamoniowego (TOMATS) w technice DLLME do wyodrębniania  $Hg^{2+}$  i  $CH_3Hg^+$ . Badania polegały na doborze optymalnych parametrów ekstrakcyjnych takich jak objętość fazy odbierającej, pH, czas wydajnego dyspergowania układu i in., oraz pomyślnym zastosowaniu do oznaczeń rtęci próbkach tkanek zwierzęcych i w wodach naturalnych. Tak jak to także napisałem w recenzji osiągnięcia dr hab. inż. Staniszy, za istotną część tej publikacji uważam wzięcie pod uwagę wpływu dziewięciu jonów metali o wysokim potencjale koekstrakcji z Hg, jako potencjalnych interferentów procesu, tym bardziej że jest to często pomijane w optymalizacji nowo opracowywanych metod przygotowania próbek do analizy.

Kolejna praca oznaczona jako [H2] wykorzystuje także TOMATS, tyle że jako ekstrahenta w technice SPME, gdzie zastosowano włókna politetrafluoroetylenowe impregnowane tą cieczą jonową. Opracowany układ zastosowany był do izolowania i wzbogacania Hg z próbek gleby, wcześniej roztworzonej w systemie mikrofalowym, a sama mikroekstrakcja prowadzona była do fazy stacjonarnej poprzez bezpośrednie zanurzenie w roztworze próbki. W pracy zoptymalizowano objętość osadzonej na włóknie cieczy jonowej oraz czas ekstrakcji, uzyskując bardzo dobre parametry analityczne (granice oznaczalności, precyzję, współczynnik wzbogacenia, poprawność). Przy okazji recenzji tej samej publikacji w osiągnięciu dr hab. inż. Staniszy pozwoliłem sobie dopełnić rekomendację dalszej eksploracji tego obszaru badawczego, przede wszystkim poprzez projektowanie układów ekstrakcyjnych „na miarę”. Cieszę się, że w obecnie ocenianym osiągnięciu znalazło się tyle nowych propozycji nie tylko cieczy jonowych, ale także mieszanin głęboko eutektycznych, które znajdują swoje wysoce selektywne zastosowania w projektowanych procedurach.

Praca cyklu oznaczona jako [H3] to przegląd literaturowy dotychczasowych zastosowań zdyspergowanej fazy cieczy jonowej jako ekstrahenta w technikach mikroekstrakcyjnych (dyspersyjnej typu ciecz-ciecz, do pojedynczej kropli, poprzez membranę do fazy ciekłej). Każdorazowo oceniając osiągnięcia habilitacyjne mam wątpliwości, czy takie publikacje powinny stanowić część cyklu, który ze swej natury powinien prezentować prace oryginalne. Wyłączenie tej pracy z osiągnięcia w żadnej mierze nie obniżyłoby jego wysokiego poziomu naukowego.

W publikacji [H4] również podjęto próbę zastosowania TOMATS jako ekstrahenta w technice DLLME, tym razem do wyodrębniania jonów  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  i  $Pb^{2+}$  w próbkach herbat, które następnie oznaczano w formie kompleksów techniką HPLC-UV. Uzyskano bardzo dobre chromatograficzne rozdzielanie analizowanych kompleksów w czasie krótszym niż 6 min. Oprócz uzyskania bardzo dobrych parametrów analitycznych, oraz potwierdzenia poprawności metody z użyciem certyfikowanych

materiałów odniesienia, należy przede wszystkim docenić uniwersalne wykorzystanie zastosowanej cieczy jonowej jako nie tylko ekstrahenta, ale także czynnika kompleksującego, co umożliwiło wykonanie bezpośredniego oznaczenia końcowego. Daje to bardzo duży potencjał temu rozwiązaniu analitycznemu, zwłaszcza w zakresie zwiększenia liczby jednocześnie oznaczanych analitów. Do tego jednak potrzebne byłoby przeprowadzenie bardziej wnikliwych badań nad obserwowaną zmiennością odzysku względem różnego pH czy czasu sonikacji.

Praca oznaczona jako [H5] przedstawia wyniki badań nad zastosowaniem fosfoniowej cieczy jonowej - bis(2,4,4-trimetylopentylofosfinianu triheksylo(tetradecylo)fosfoniowego w technice DLLME wspomaganą ultradźwiękami, do wyodrębniania i wzbogacania  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ . Przed oznaczeniem końcowym z użyciem HPLC-UV, wyekstrahowane metale kompleksowano 1-pirolidynokarboditionianem amonowym. Kandydatka wykorzystywała przy tym fakt niższej temperatury krzepnięcia cieczy względem wody, co po wymrożeniu próbki umożliwiało łatwe pobranie niezestalonej kropli ekstrahenta, minimalizując ewentualną stratę na tym etapie procedury. Również i tu otrzymano bardzo niskie granice oznaczalności i dobre odzyski (97-102%), a sama metoda została z powodzeniem zastosowana do analiz próbek rzeczywistych. Przy okazji, odnosząc się do „zielonej” perspektywy opracowywanych metod, muszę dodać, iż fosfoniowe cieczy jonowe należą do jednych z najbardziej toksycznych połączeń tej klasy związków chemicznych (sic!).

W publikacji [H6] przedstawiono rezultaty prac nad otrzymaniem mieszanin głęboko eutektycznych na bazie chlorku triheksylo(tetradecylo)fosfoniowego (THTDPCI) oraz dekanolu i dodekanolu i ich zastosowania do ekstrakcji 2-chloroaniliny, 4-chloroaniliny oraz 1-naftyloaminy w próbkach wodnych metodą DLLME wspomaganą ultradźwiękami. Parametry analityczne tej metody były zadowalające. Podobnie jak w pracy [H5], wykorzystano możliwość łatwego oddzielenia ekstrahenta od wymrożonej próbki wodnej oraz zastosowania relatywnie krótkiego czasu sonikacji. Dalszy rozwój procedur według tego modelu postępowania (do czego Kandydatkę zachęcam) bądź to z użyciem fosfoniowych DESów, bądź też cieczy jonowych, wymagać będzie rozszerzenia analizowanych zmiennych procesu, co powinno umożliwić powiązanie obserwowanych zmienności ze strukturą chemiczną ekstrahenta.

Te samo założenie tworzenia DESu zastosowano w pracy [H7], w której jako akceptor pozostawiono THTDPCI, natomiast donorami wiązania wodorowego były indywidualne zawierające grupę -SH (tiobisbenzenotiol i kwas tiosalicylowy), co zwiększa potencjał właściwości ekstrakcyjnych i kompleksujących metale otrzymanych układów. Stosując podobne procedury jak we wcześniej omówionych pracach, wykorzystano uzyskane mieszaniny do selektywnej ekstrakcji  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$ . Właściwy dobór warunków i optymalizacja procedury umożliwiła pomyślne oznaczenie metali w postaci kompleksów z ekstrahentem w próbkach wodnych z zadowalającą precyzją, dobrym odzyskiem oraz przy niskich granicach oznaczalności. Profil zmienności odzysku wraz ze zmianą pH jest zgodny z oczekiwaniem. O ile niższe wartości w silnie kwaśnym środowisku są oczywiste, o tyle postulowaną hydrolizę kompleksów w wyższych wartościach pH warto by potwierdzić eksperymentalnie, w celu lepszego zrozumienia mechanizmów oddziaływań DES-metal.

Cykl kolejnych 4 publikacji [H8-H11] przedstawia wyniki badań nad wyodrębnianiem i zateżaniem parabenów i chlorofenoksykwasów z użyciem techniki SPME, w której zastosowano stały rozpuszczalnik głęboko eutektyczny lub materiał hybrydowy DES z polidimetylosiloksanem. Schemat metodologiczny tych prac jest bardzo podobny. Użyte DESy składały się z chlorku triheksylo(tetradecylo)fosfoniowego lub chlorku benzylodimetyloheksyloamoniowego z dokozanolem, kwasem laurynowym lub kwasem stearynowym, a oznaczane w wodach powierzchniowych anality to metyloparaben, etyloparaben, propyloparaben, kwas 3,6-dichloro-2-metoksybenzoowy, kwas 2-

metylo-4-chlorofenoksyoctowy czy 2-metylo-4-chlorofenoksypropionowy. Należy uznać, że we wszystkich czterech pracach widoczny jest istotny postęp w rozwoju naukowym Kandydatki w eksperymencie. Zawarto tam nie tylko pełną charakterystykę uzyskanych materiałów i parametrów analitycznych, ale przeprowadzono także pogłębioną dyskusję naukową. Można powiedzieć, że dzięki tym pracom cyklu habilitantka potwierdza swoją ekspercką obecność w obiegu informacji naukowej na świecie, jako naukowiec wyspecjalizowany w alternatywnych materiałach ekstrakcyjnych w technice SPME. Zwieńczeniem tej serii prac i całego cyklu habilitacyjnego jest ostatnia publikacja Kandydatki, oznaczona jako [H12], gdzie do ekstrakcji śladowych ilości wybranych chlorofenoksykwasów w próbkach wód z rowów melioracyjnych zastosowano DESy oparte na tej samej strukturze akceptora, w których dodatkowo, jako donory wiązania wodorowego przetestowano kwasy ferulowy, protokatechowy i kwas synapowy. Przy doborze warunków procesu wykorzystano także statystyczną metodologię CCD do jednoczesnego zoptymalizowania najbardziej istotnych zmiennych, tj. objętości ekstrahentu, stężenia NaCl, czasu wirowania, czasu sonikacji i pH próbki.

Wśród pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych kandydatki można znaleźć prace także wpisujące się w główny nurt osiągnięcia habilitacyjnego, dotyczące oznaczania parabenów w różnych materiałach technikami chromatograficznymi, ekstrakcji i oznaczania kobaltu techniką DLLME - ASA, ale też oznaczanie kapsaicyny i dihydrokapsaicyny w suplementach diety czy prace nad fotokatalityczną degradacją zanieczyszczeń z udziałem  $TiO_2$  modyfikowanego atomami srebra.

Kandydatka nie odbyła do tej pory ani jednego stażu naukowego. Choć nie jest to wymóg formalny to stoję na stanowisku, że to poważne ograniczenie dla osoby aspirującej do samodzielności naukowej. Dr Werner kierowała jednym grantem NCN (Miniatura) i była wykonawcą w dwóch innych grantach finansowanych przez Centrum. Za swoją działalność naukową otrzymała czterokrotnie nagrodę zespołową Rektora Politechniki Poznańskiej. Pełniła też funkcję redaktora gościnnego wydania specjalnego w czasopiśmie *Processes*.

W ramach działalności dydaktycznej prowadziła wykłady (w tym w języku angielskim) i zajęcia laboratoryjne z chemii ogólnej, nieorganicznej, analitycznej i żywności oraz prawnych aspektów ochrony środowiska na kierunkach Inżynieria Chemiczna i Procesowa, Inżynieria Farmaceutyczna, Technologie Obiegu Zamkniętego oraz Technologia Ochrony Środowiska. Pod jej opieką wykonano 19 prac magisterskich oraz 35 prac inżynierskich.

Podsumowując uważam, że Kandydatka zyskała uznanie międzynarodowej społeczności naukowej przez publikowanie prac w periodykach o zasięgu międzynarodowym. Jest aktywnym naukowcem, a prace jej autorstwa zyskały wielokrotne cytowania. Wobec mojej pozytywnej oceny osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego przedstawionego w cyklu prac oraz pozostałych osiągnięć, a także spełnieniem wszystkich wymogów ustawowych, popieram wniosek o nadanie dr Justynie Werner stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne.