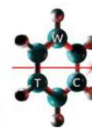




Wojskowa
Akademia
Techniczna

Wydział
Nowych Technologii i Chemii



Warszawa, dn. 28.08.2026 r.

dr hab. Krzysztof Kuśmierek, prof. WAT
Instytut Chemii, Wydział Nowych Technologii i Chemii
Wojskowa Akademia Techniczna im. Jarosława Dąbrowskiego
ul. gen. Sylwestra Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr Marty Agaty Gawel

pt.: „Zastosowanie chromatografii cieczowej sprzężonej z różnymi trybami detekcji do oznaczania wybranych małowcząsteczkowych związków siarki”

Siarka jest jednym z podstawowych pierwiastków niezbędnych do biosyntezy szeregu metabolitów oraz składników komórkowych organizmów żywych. Szczególną rolę odgrywają aminokwasy tiolowe, które biorą udział w tworzeniu struktury drugo- i trzeciorzędowej białek, ale również uczestniczą w większości ważnych przemian biochemicznych organizmu. Podwyższone stężenie tioli w tkankach i płynach ustrojowych człowieka jest powiązane z patogenezą wielu chorób cywilizacyjnych i z tego powodu związki te mogą stanowić swego rodzaju biomarker stanu zdrowotnego organizmu. Ostatnio zwrócono również baczną uwagę na inne związki siarki, m.in. tiolakton homocysteiny (HTL) czy też tiazynowe i tiazolidynowe pochodne aminokwasów tiolowych oraz endogennych aldehydów. Warto tutaj zauważyć, że pomimo prowadzonych w ostatnich latach intensywnych badań rola tych związków w organizmach żywych – ich aktywność biologiczna oraz potencjalne znaczenie diagnostyczne i patofizjologiczne – nie została jeszcze w pełni wyjaśniona. Poznanie roli małowcząsteczkowych związków siarki w organizmie jest możliwe wyłącznie przy zastosowaniu odpowiednio czułych i precyzyjnych metod analitycznych. I właśnie w tę niezwykle ważną i aktualną tematykę

badawczą wpisuje się praca doktorska Pani mgr Marty Gaweł, zrealizowana w Katedrze Chemii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego pod kierunkiem Pani Profesor Justyny Piechockiej i Pana Profesora Rafała Głowackiego.

Celem pracy było opracowanie chromatograficznych metod analitycznych do wykrywania i oznaczania małowymagających związków siarki w próbkach biologicznych – płynach ustrojowych człowieka oraz owocach. Podjęcie przez Doktorantkę takiej tematyki uważam za uzasadnione. Tego typu badania są intensywnie prowadzone na świecie, a praca doktorska stanowi istotne ich rozwinięcie i uzupełnienie.

Recenzowana rozprawa ma formę cyklu artykułów, których Pani magister jest współautorką. Opiera się na sześciu oryginalnych pracach [D1-D6] opublikowanych w polskich [D1,D2] i międzynarodowych [D3,D4] czasopismach z tzw. Listy Filadelfijskiej oraz dwóch pracach wysłanych do recenzji [D5,D6]. Dwa pierwsze artykuły opublikowane w czasopismach *Wiadomości Chemiczne* [D1] oraz *Analityka* [D2] mają charakter prac przeglądowych i stanowią niejako wstęp teoretyczny do całego cyklu. Pozycje D3–D6 to prace badawcze zawierające wyniki badań własnych Doktorantki. W tym miejscu recenzji stwierdzam z pełnym przekonaniem, że przedstawione artykuły stanowią logiczną i spójną całość, są zgodne z tematem pracy i mogą być podstawą rozprawy doktorskiej. Każda z tych publikacji, to właściwie gotowa i kompletna metoda analityczna do oznaczania:

- kwasu 2-(3-hydroksy-5-fosfonooksymetylo-2-metylo-4-pirydylo)-1,3-tiazolidyno-4 karboksylowego (HPPTCA) w osoczu krwi człowieka z wykorzystaniem techniki HPLC-MS/MS [D3];
- tiolaktonu homocysteiny w moczu człowieka techniką HPLC-UV po jego jednoczesnej hydrolizie oraz derywatyzacji z wykorzystaniem bromku 1-benzyl-2-chloropirydyniowego [D4];
- aminokwasów tiolowych (występujących w zredukowanej postaci oraz ich całkowitej zawartości) w szerokiej gamie owoców jagodowych techniką HPLC-UV po ich derywatyzacji tetrafluoroboranem 2-chloro-1-metylochinoliniowym [D5] lub z wykorzystaniem chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas [D6].

Opracowanie tych metod wiązało się z rozwiązaniem szeregu problemów badawczych związanych ze specyfiką i złożonością matryc biologicznych, niskimi stężeniami analitów w próbkach rzeczywistych oraz właściwościami fizykochemicznymi samych analitów (znaczna polarność, dobra rozpuszczalność w wodzie, niska lotność, ograniczona stabilność termiczna). W swoich pracach Doktorantka musiała poświęcić szczególną uwagę etapowi przygotowania

próbek do analizy, który, jak powszechnie wiadomo, jest etapem najtrudniejszym, najbardziej czasochłonnym i generującym największy błąd pomiarowy. Uwzględniając specyfikę badanych matryc (mocz, osocze i owoce jagodowe) przygotowanie próbek do analizy wymagało zastosowania często skomplikowanych i wieloetapowych procedur obejmujących m.in. homogenizację, ekstrakcję, odbiałczanie, redukcję wiązań disiarczkowych (w przypadku oznaczania całkowitej zawartości tioli), rozcieńczanie, filtrację czy też derywatyzację chemiczną (w przypadku detekcji spektrofotometrycznej). W kolejnych etapach Doktorantka zoptymalizowała warunki rozdzielania chromatograficznego i detekcji oznaczanych związków siarki oraz przeprowadziła kalibrację i walidację opracowanych metod, które finalnie zastosowała do oznaczania analitów w próbkach rzeczywistych. Opracowanie i optymalizacja poszczególnych etapów procesu analitycznego, a zwłaszcza etapu przygotowania próbek, wymagało dużego nakładu pracy, systematyczności, wiedzy oraz bardzo dobrej znajomości warsztatu badawczego. Doktorantka poradziła sobie z tym zadaniem. Wykazała dobre teoretyczne jak i praktyczne przygotowanie do realizacji podjętego przez Nią zadania, co świadczy o Jej dużej dojrzałości naukowej.

Wyniki badań zamieszczone w wyżej wymienionych publikacjach pozwoliły na ustalenie szeregu cennych wniosków, które zostały zamieszczone w *Podsumowaniu*. Podoba mi się przedstawiona na stronach 45–46 tabela (Tabela 2), która w sposób syntetyczny podsumowuje i porównuje opracowane metody. Wyciągnięte przez Doktorantkę wnioski końcowe są logiczne i nie budzą żadnych zastrzeżeń.

Publikacje wchodzące w skład rozprawy doktorskiej są w większości trójosobowe (Doktorantka + Promotorzy); tylko jedna praca [D3] liczy czworo współautorów. We wszystkich artykułach Pani mgr Marta Gawel figuruje na pierwszej pozycji (First Author). Świadczy to, co potwierdzają również załączone oświadczenia współautorów, że Doktorantka miała znaczący wpływ na ich przygotowanie i opracowanie. Cztery z sześciu prac wchodzących w skład cyklu przeszły już pozytywnie formalną jak i merytoryczną ocenę przez niezależnych ekspertów powołanych przez redaktorów tychże czasopism. Ja również oceniam te publikacje, jak i całą rozprawę, bardzo wysoko i nie mam do nich większych uwag. Podczas czytania przedstawionej mi do recenzji rozprawy, nasunęło mi się jednak kilka pytań, na które, mam nadzieję, Doktorantka odpowie mi podczas publicznej obrony:

- Jaki jest obecny status prac D5 i D6? W momencie pisania tej recenzji (koniec sierpnia) nie znalazłem żadnych informacji co do ich dalszych losów.
- Jak rozumie Pani sformułowanie „grand total” pojawiające się w tytule pracy D6?

- Jak wyjaśni Pani duże różnice w zawartości tioli w poszczególnych owocach uzyskane w pracach D5 (Tabela 3) i D6 (Tabela 4)? Nawet uwzględniając wartości odchylenia standardowego, uzyskane stężenia różnią się kilkukrotnie, a w skrajnym przypadku o dwa rzędy wielkości (jagoda kameczacka (haskap berry) – stężenie całkowite GSH $56.50 \pm 4.42 \mu\text{g/g}$ berry [D5] vs. $4774.62 \pm 123.52 \mu\text{g/g}$ berry [D6]). Zamieszczone w obydwu pracach rozdziały 2.4 *Sample collection* są identyczne (słowo w słowo), co sugeruje, że badaniom poddano te same partie owoców.

Rozprawa doktorska Pani mgr Marty Gawęł, oprócz kopii reprintów sześciu publikacji, zawiera również oświadczenia współautorów, dorobek naukowy Autorki oraz część opisową, którą również z obowiązku recenzenta muszę ocenić. Część ta w sposób logiczny i precyzyjny przedstawia najważniejsze zagadnienia pracy oraz przebieg i wyniki przeprowadzonych badań. Doktorantka przedstawiła cel rozprawy, dokonała streszczenia artykułów składających się na rozprawę oraz omówiła wyniki zamieszczone w poszczególnych publikacjach. Całość jest przygotowana starannie pod względem edytorskim; znalazłem tylko kilka drobnych literówek (np. „reekstrakcję” str. 5, „małaczasteczkowych” str. 9, „głównie” str. 23, „Naukowy” str. 31). W większości Doktorantka posługuje się poprawnym językiem i stosuje prawidłową terminologię. Nie podoba mi się sformułowanie na str. 28 „wytrząsać próbki przy wykorzystaniu *vortexu*”, czy też użyty na str. 36 termin „supernatant”. Przytoczone powyżej drobne niedociągnięcia nie umniejszają pracy ani nie mają istotnego wpływu na jej ocenę merytoryczną.

Podsumowując, stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr Marty Gawęł, którą stanowi spójny tematycznie cykl sześciu artykułów, dotyczy aktualnych i istotnych z praktycznego punktu widzenia zagadnień. Praca stanowi oryginalne rozwiązanie postawionego problemu naukowego i wykazuje wiele elementów nowości naukowej. W moim przekonaniu opiniowana rozprawa doktorska spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w świetle obowiązujących przepisów (art. 187 ustawy „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” z dnia 20 lipca 2018 r. (DZ. U. z 2024 r., poz. 1571)) i w związku z tym zwracam się do Komisji Uniwersytetu Łódzkiego ds. Stopni Naukowych w dyscyplinie Nauki Chemiczne z wnioskiem o jej przyjęcie i dopuszczenie Pani mgr Marty Gawęł do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora. Równocześnie wnoszę o wyróżnienie pracy.