

Toruń, dnia 15 listopada 2017 r.

dr hab. Renata Gadzala-Kopciuch, prof. UMK
Uniwersytet Mikołaja Kopernika
Wydział Chemii
ul. Gagarina 7
87-100 Toruń

Recenzja

rozprawy doktorskiej autorstwa mgr. Macieja Baryckiego
pt. „*Modelowanie rozprzestrzeniania się wybranych cieczy jonowych w środowisku wodnym*”
wykonanej w Pracowni Chemometrii Środowiska Katedry Chemii i Radiochemii Środowiska
Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego

Ocena wyboru tematyki badawczej, celu i tematyki badawczej

Powszechność dostępu do informacji oraz stale rosnąca świadomość człowieka związana z ochroną środowiska naturalnego oraz jego oddziaływaniem na zdrowie ludzi i zwierząt stała się niewątpliwie siłą napędową poszukiwania bezpiecznych i mniej toksycznych substancji wykorzystywanych w wielu dziedzinach życia. W ostatnich latach obserwuje się postęp w rozwoju nowych technologii mających na celu pozyskiwanie, między innymi, rozpuszczalników, które będą charakteryzowały się niską toksycznością oraz unikalnymi właściwościami fizyko-chemicznymi. Do tej grupy rozpuszczalników zalicza się ciecze jonowe, które spełniają jednak tylko niektóre z dwunastu zasad *zielonej chemii*. Zaletą tych związków jest możliwość doboru obu składowych – kationu i anionu, w celu uzyskania pożądaných właściwości użytkowych.

Początkowy zachwyty, jaki wynikał z właściwości tej grupy związków oraz możliwości ich zastosowania w różnych gałęziach przemysłu okazał się zwodniczy, chociażby ze względu na ich wielokierunkową aktywność biologiczną. Może się ona przekładać na zagrożenie dla poszczególnych ekosystemów, a w konsekwencji - dla zdrowia i życia człowieka. Bardzo istotnym czynnikiem określającym wpływ cieczy jonowych na środowisko jest ich degradacja, a zwłaszcza biodegradacja. Dogłębne poznanie tych procesów daje możliwość ustalenia wielkości ekspozycji organizmów żywych na oddziaływanie tych związków, co w efekcie końcowym pozwala na kompleksową ocenę ryzyka. Istotnym elementem jest ocena narażenia na ciecze jonowe z wykorzystaniem odpowiednio dobranych narzędzi chemometrycznych. Jednym z nich, niezwykle pożytecznym, może być wykorzystanie modeli predykcyjnych do pozyskania danych niezbędnych do zapewnienia prawidłowego funkcjonowania modelu wielokomponentowego (z ang. *Multimedia mass-balance models - MM*). Ta właśnie tematyka stała się motywem przewodnim rozprawy doktorskiej Pana mgr. Macieja Baryckiego. Jest to praca w pewnym sensie interdyscyplinarna, z pogranicza informatyki, chemii oraz

ekotoksykologii, zrealizowana pod bezpośrednią opieką dr hab. Tomasza Puzyra, prof. UG oraz dr inż. Anity Sosnowskiej, jako promotora pomocniczego. Grupa naukowa, w której znalazł się Doktorant rozpoznawana jest jako jednostka poszukująca możliwości zastosowania technik modelowania komputerowego i metod statystycznych do oceny ryzyka związanego z wprowadzeniem do środowiska nowych związków chemicznych.

Opiniowana rozprawa doktorska jest pracą podejmującą złożony problem ukierunkowany na poszukiwanie odpowiedniego narzędzia umożliwiającego ocenę zagrożenia, jakie niosą dla środowiska ciecze jonowe. Podstawowym celem przedstawionych w niej badań było stworzenie wiarygodnego i efektywnego modelu wielokomponentowego, połączonego z szeregiem modeli predykcyjnych, pozwalającego na symulację micelizacji, migracji, degradacji i bioakumulacji cieczy jonowych w środowisku wodnym.

Badania zrealizowane przez Pana mgr Macieja Baryckiego obejmowały skonstruowanie nowych modeli, ich weryfikację i walidację. Wykorzystując modele predykcyjne bazujące na podobieństwie strukturalnym Doktorant pozyskał niezbędne informacje dotyczące właściwości fizykochemicznych cieczy jonowych, które w dalszym etapie wykorzystał do symulacji i przewidywania losów tych związków w środowisku (modele deterministyczne). Kandydat musiał tu wykazać się umiejętnościami koniecznymi do połączenia zaawansowanej wiedzy z zakresu chemii badanych związków, teorii modelowania matematycznego oraz metod symulacji komputerowej, programowania i budowy efektywnych algorytmów obliczeniowych.

Tematyka badawcza, która stała się inspiracją dla Pana mgr Macieja Baryckiego posiada bardzo ważny aspekt aplikacyjny. Uzyskana na podstawie powyższych modeli charakterystyka cech strukturalnych cieczy jonowych może przyczynić się do opracowania metod świadomego ich projektowania oraz syntezy na podstawie wiedzy o mechanizmach rządzących procesami zachodzącymi pod wpływem tych związków, a w konsekwencji - do przewidywania ich migracji w środowisku.

Biorąc pod uwagę powyższe argumenty, z pełnym przekonaniem stwierdzam, że Doktorant postawił sobie ambitne hipotezy i cele, które poprzez złożone badania systematycznie realizował. Uważam, że tematyka tych badań ma charakter rozwojowy oraz aplikacyjny, co jest zgodne ze współczesnymi ogólnoswiatowymi trendami.

Ocena merytoryczna rozprawy

Przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska liczy 198 stron, z czego 42 strony obejmują spis treści, wstęp oraz część teoretyczną. Należy zwrócić uwagę, że rozdział określony jako „*Wstęp*” powinien koncentrować się na ogólnym wprowadzeniu do problemu rozpatrywanego w pracy, a nie na opisie z jakich elementów składa się rozprawa i co w nich możemy napotkać. Taki wstęp nie sprzyja zachęceniu osoby czytającej to dzieło. Pozostała część rozprawy - 156 stron, przedstawia hipotezy wraz z celem pracy, metodykę badań, wyniki i ich dyskusję oraz zawiera wnioski, obszerny spis

literatury (23 strony; 268 cytowanych artykułów) oraz dodatek, gdzie zestawione zostały dane, na bazie których opracowano poszczególne modele matematyczne. Uważam, że wydzielenie tego rozdziału zwiększyło przejrzystość pracy i czytelność prezentowanych wyników. Rozprawa kończy się rozdziałem podsumowującym dorobek naukowy Doktoranta.

Część teoretyczną Pan mgr Maciej Barycki poświęcił opisaniu i wyjaśnieniu zagadnień, które stanowiły niezbędny element do późniejszego omówienia i interpretacji wyników. Pomimo niekiedy zwartego opisu poszczególnych aspektów tematyki badawczej, można zauważyć, że Autor starał się poruszyć problematykę dotyczącą wiedzy ogólnej związanej z budową, klasyfikacją i właściwościami cieczy jonowych (rozdział 2.1) oraz zagadnienia dotyczące bezpieczeństwa w świetle uregulowań prawnych w odniesieniu do tych chemikaliów (rozdział 2.3). Niewątpliwie cenne byłoby uzupełnienie tego ostatniego podrozdziału o dane dotyczące oddziaływania cieczy jonowych na poszczególne komponenty środowiska. Wartościowe byłoby także odniesienie się do aktywności biologicznej, która wynika ze struktury danego związku, chociażby z punktu widzenia przewidywania oraz oceny zagrożenia środowiska powiązanego z występowaniem tego typu substancji zwłaszcza w ekosystemie wodnym, gdzie należy rozważyć procesy bioakumulacji.

Rozdział wieńczący część teoretyczną poświęcony został omówieniu aktualnego stanu wiedzy i rozwoju chemometrii w kierunku określenia oceny zagrożenia spowodowanego obecnością cieczy jonowych w środowisku wodnym. W mojej opinii na wysoką ocenę zasługują rozważania dotyczące oceny zagrożenia i narażenia na oddziaływanie cieczy jonowych oraz zasygnalizowanie, jakie problemy można napotkać podczas pozyskiwania danych, żeby wykorzystać je do obliczeń za pomocą różnych technik komputerowych.

Bardzo dobrze oceniam część teoretyczną rozprawy doktorskiej, w której logicznie i racjonalnie zaplanowano kolejność i treści poszczególnych rozdziałów. Większość z poruszanych w niej zagadnień omówionych zostało w sposób bardzo skondensowany, co zapewne wynika z celowego przeniesienia ciężaru rozważań na bardzo drobiazgowy opis metodyki badawczej (rozdział czwarty). W tej części Autor wyjaśnia bardzo szczegółowo, w jaki sposób pozyskał dane do obliczeń matematycznych i przyjął założenia, że wszystkie dane powinny pochodzić tylko i wyłącznie z pomiarów eksperymentalnych oraz że dane, które mają opisywać zmienną modelową będą pochodzić z eksperymentów przeprowadzonych w ramach jednej serii pomiarów. Do optymalizacji geometrii struktur badanych związków Doktorant bardzo rozsądnie wybrał metodę półempiryczną PM7, która ma nieznaczny wpływ na wartości deskryptorów, co bezpośrednio przekłada się na jakość modelu. Niewątpliwie zastosowanie tej uproszczonej metody zapewniło powtarzalność otrzymanych wyników w znacznie krótszym czasie niż stosowana standardowo metoda *ab initio* czy metody oparte na teorii funkcjonału gęstości elektronowej (DFT). Kolejnym wyzwaniem, któremu musiał sprostać Autor było obliczenie deskryptorów struktury chemicznej, czyli pozyskanie w postaci numerycznej struktury położenia atomów oraz wiązań łączących je w cząsteczkę. W celu

zaklasyfikowania danych do zbioru uczącego i testującego użyto dwóch algorytmów: metodę Z:1 oraz algorytm Kennarda-Stone'a. Do budowy modeli regresyjnych (QSPR) wykorzystano odpowiednią metodę kalibracji modelu (regresja liniowa, wielokrotna regresja liniowa), zaś do oceny jakości tych modeli regresyjnych zastosowano walidację wewnętrzną i zewnętrzną. Na tym etapie niezbędna stała się selekcja zmiennych objaśniających za pomocą algorytmów genetycznych. Właściwy dobór metod chemometrycznych, metod chemii komputerowej oraz wiedzy z zakresu programowania umożliwił uzyskanie wyników, które pozwoliły w pełni na realizację wytyczonych celów pracy oraz udowodnienie sformułowanych hipotez badawczych. Opracowany model wielokomponentowy z powodzeniem może być wykorzystany do oceny narażenia dla wybranej grupy cieczy jonowych.

Wysoko należy ocenić staranną redakcję rozprawy, jej poprawność językową a zwłaszcza doskonałą stronę graficzną i przemyślany układ. Jednak w tak obszernej pracy Autor nie uchronił się przed popełnieniem drobnych błędów edytorskich, a zwłaszcza „oszczędnego” stosowania znaków interpunkcyjnych, co przy wielokrotnie złożonych zdaniach nastęrcza pewnych kłopotów czytającemu.

Przytoczone powyżej uwagi, w niczym nie umniejszają wartości merytorycznej pracy, lecz mają w większości charakter pomocniczy i mogą być przyczynkiem do ewentualnej dyskusji.

Podsumowując, za najważniejsze osiągnięcia przedłożonej do oceny rozprawy doktorskiej uważam:

- skrupulatne opracowanie metodologiczne,
- dobór reprezentatywnych obiektów badawczych,
- systematyczne opracowanie wyników pomiarów prowadzące do:
 - opracowania modelu MM po raz pierwszy dla cieczy jonowych,
 - zastosowania do oszacowania biodegradacji cieczy jonowych dwóch modeli QSPR wraz z połączonym z nimi modelem klasyfikacyjnym,
 - nietypowego zastosowania indeksu opisującego parametry glebowe w modelu predykcyjnym służącym do przewidywania wartości KD, co wykracza poza standardowy schemat budowy modeli QSPR. Bardzo istotne podejście, które uwzględnia wpływ środowiska na właściwości substancji.

Uwagi krytyczne

Niewdzięczną rolą recenzenta jest poszukiwanie słabych stron przedłożonej do oceny pracy. W przypadku dysertacji Pana mgr. Maciej Baryckiego nie jest to proste. Doktorant sam odniósł się krytycznie do niektórych uzyskanych wyników, co świadczy o Jego dużej dojrzałości naukowej i doskonałej znajomości zagadnień poruszanych w pracy. Z obowiązku recenzenta odnotowałam kilka drobnych uwag głównie o charakterze redakcyjnym czy stylistycznym:

- Str. 7 – Co oznacza „*zastany stan wiedzy*”?
- Str. 88 – Na rysunku 5-8 - na wykresie Insubria umożliwiającym przewidywanie wartości K_{ow} dwa obiekty ze zbioru uczącego przyjmują wartość odpowiadającą y_{min} i y_{max} .

- Str. 107 – „*strukturalne odstępstwo*” – Od czego? Czy próbowano pozyskać dane dla innej cieczy jonowej zbudowanej z anionu o niskiej masie cząsteczkowej z wbudowanym atomem azotu? Trudno na podstawie tylko jednego obiektu wysnuć takie wnioski.
- Str. 46 – „*użycie tych samych technik i urządzeń pomiarowych*” - Czy pozyskane dane były dzielone ze względu na ich różnorodność?
- Str. 47 - „*...struktura chemiczna cząstek*” – czy termin cząstka jest tutaj uzasadniony?
- Brak jednolitości stosowanych skrótów: (Q)SPR oraz QSPR; np. str. 45 i 59, 82, 89, itd.
- Nie do końca rozumiem styl cytowania literatury. Autor stosuje kropkę przed nawiasem kwadratowym zawierającym numer cytowanej pozycji. Czy literatura cytowana jest na początku zdania czy na jego końcu?

Ogólna ocena rozprawy i wnioski końcowe

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. Macieja Baryckiego prezentuje wysoki poziom merytoryczny, dlatego też oceniam ją pozytywnie. Autor przedstawił szeroki materiał badawczy, w którym wykorzystał literaturowe dane eksperymentalne i wyniki własnych obliczeń do opracowania modelu wielokomponentowego, zdolnego do przewidywania losów cieczy jonowych w środowisku w oparciu o ich strukturę. Rozprawa stanowi wartościowy, poznawczy wkład do aktualnego stanu wiedzy z zakresu chemometrii oraz projektowania nowych cieczy jonowych. Doktorant bardzo dobrze orientuje się w tej problematyce, a treści merytoryczne zawarte w pracy świadczą o dużej dojrzałości naukowej oraz dystansie i krytycznym podejściu do własnych wyników. Obszerne studia literaturowe, właściwy wybór metod, determinacja, zaangażowanie w realizację wytyczonych celów pozwalających potwierdzić postawione hipotezy, a także poprawnie sformułowane wnioski pozwalają stwierdzić, że recenzowana rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu badawczego w dziedzinie chemii a szczególnie chemometrii.

Biorąc powyższe pod uwagę, stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska Pana mgr. Macieja Baryckiego spełnia wymagania sformułowane w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami) i wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie Pana mgr. Macieja Baryckiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, z uwagi na wysoką wartość poznawczą przeprowadzonych badań, uzyskanie nowych, unikalnych na skalę światową wyników, poszerzającą wiedzę na temat biodegradacji cieczy jonowych, a także ich dużą wartość aplikacyjną w odniesieniu do chemii środowiskowej oraz syntezy nowych cieczy jonowych, wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej. Na podkreślenie zasługuje, dorobek naukowy Doktoranta, który jest bardzo dobry (9 artykułów o łącznym IF=37,697) i ściśle koreluje z tematyką badawczą realizowaną w ramach rozprawy doktorskiej.

Renata Gładzińska-Kopciuch