

Prof. Dr hab. Hanna Radecka

Pracownia Bioelektroanalizy

Instytut Rozrodu Zwierząt i Badań Żywności

Polskiej Akademii Nauk w Olsztynie

**Recenzja rozprawy doktorskiej Mgr Sylwii Dramińskiej**

**pt:**

**„Sensory zasilane bioogniwem”**

wykonanej w Pracowni Teorii i Zastosowań Elektrood Zakładu Chemii Nieorganicznej  
i Analitycznej Uniwersytetu Warszawskiego  
pod kierunkiem Prof. Dr hab. Renaty Bilewicz

Rozprawa doktorska Pani Mgr Sylwii Dramińskiej pt: **„Sensory zasilane bioogniwem”** ma charakter badań podstawowych z jednoczesnym silnym podkreśleniem aspektów aplikacyjnych obejmujących rozwój nowoczesnych bioczuźników, które mogą znaleźć szerokie zastosowanie w diagnostyce medycznej, czy monitoringu środowiska.

Autorka podjęła się opracowania czuźników enzymatycznych przeznaczonych do oznaczania  $H_2O_2$ ,  $O_2$  oraz katecholu. Czujniki zostały zsynchronizowane z pełnym lub hybrydowym ogniwem, które spełniało rolę źródła zasilania.

Część literaturowa została bardzo starannie przygotowana. Autorka przedstawiła wszystkie ważne aspekty związane z czuźnikami enzymatycznymi takimi jak struktura i działanie wybranych enzymów oraz ich unieruchamianie na powierzchni elektrod, a także procesy bezpośredniego i mediowanego przeniesienia elektronów z centrów redoks aktywnych enzymów do powierzchni elektrody. Starannie zostały również przedstawione bioogniwa paliwowe. Na stronie 25 Autorka stwierdza, że „Wiązanie substratu modyfikuje kształt miejsca aktywnego powodując nieznaczne zmiany konformacyjne w obrębie enzymu”. Chciałabym zaprosić Autorkę do dyskusji, jak ten proces wpływa na potencjał redoks centrum enzymatycznego.

Opracowując czujnik do oznaczania  $H_2O_2$ , Autorka zastosowała dwa enzymy: katalazę oraz lakazę lub oksydazę bilirubinową. Katalaza katalizuje rozkład nadtlenu wodoru do tlenu. Natomiast lakaza jest odpowiedzialna za redukcję tlenu bezpośrednio do wody. Zastosowanie dwu enzymów pozwoliło na wyznaczenie całkowitego stężenia nadtlenu wodoru z wyeliminowaniem problemów wynikających z samoistnego rozpadu  $H_2O_2$  do tlenu. To osiągnięcie Autorki zostało opublikowane w renomowanym czasopiśmie *Sensors and Actuators B. Chemical*. Jest to artykuł dwu-autorski, a Pani Mgr Sylwia Dramińska jest pierwszym autorem. Świadczy to o jej istotnym wkładzie w przygotowaniu tej publikacji.

Do skonstruowania czujnika przeznaczonego do oznaczania **katecholu**, Autorka zastosowała elektrodę z węgla szklanego pokrytego nanorurkami węglowymi zmodyfikowanymi grupami naftylowymi. Na tak przygotowanej powierzchni unieruchamiano lakazę *Cerrena unicolor*. Stężenie katecholu monitorowano metodą chronoamperometryczną. Na uwagę zasługuje fakt dobrej zgodności wyników otrzymanych przy pomocy klasycznego potencjostatu (Autolab) z wynikami uzyskanymi przy pomocy minipotencjostatu.

W bioczujniku do detekcji **tlenu** Autorka zastosowała w roli anody elektrodę CP z porowatą matrycą nanocelulozowo-polipirołową zawierającą enzym dehydrogenazę fruktozową. Natomiast elektroda CP pokryta wielościennymi nanorurkami węglowymi oraz fosforanem dinukleotydu nikotynoamidoadenidowego wraz unieruchomioną lakazą *Trametes versicolor*, spełniała rolę katody. Do oznaczania stężenia tlenu stosowano chronoamperometrię. W przypadku tego czujnika, opis uzyskiwania określonego stężenia tlenu w roztworze buforowym jest niewystarczający.

Autorka opracowała również miniaturowy układ do detekcji poziomu **katecholu** zasilany bioogniwem hybrydowym składającym się z elektrody cynkowej pokrytej warstwą hopeitu spełniającej rolę anody oraz z katody składającej się z krążków CP zmodyfikowanych wielościennymi nanorurkami węglowymi z zaadsorbowaną oksydazą bilirubinową. Za wykrywanie katecholu była odpowiedzialna „elektroda BVT z grafitową elektrodą pracującą”. Ten fragment wymaga sprecyzowania. Autorka nie umieściła w spisie skrótów BVT a także CP.

W przypadku czujnika do oznaczania stężenia **tlenu** zastosowano elektrodę typu DropSens. Ciekawym byłoby porównanie elektrody typu „BVT” z elektrodą typu „DropSens”.

Miniaturowy układ do spersonalizowanej detekcji **katecholu i tlenu** został szczegółowo opisany w zgłoszeniu patentowym nr P-414079 „Samozasilający układ pomiarowy, urządzenie elektroniczne oraz sposób działania hybrydowego ogniwa biopaliwowego”.

Połączenie czujnika ze źródłem zasilania stanowi wysoki potencjał aplikacyjny. Zatem, Praca Autorki została zwieńczona niewątpliwym sukcesem.

W kolejnym czujniku przeznaczonym do detekcji **tlenu** Autorka zastosowała „lasy” nanorurek węglowych zmodyfikowanych grupami naftylowymi. Zostały one osadzone na podłożu stałym metodą chemiczną z fazy gazowej. Wzrost nanorurek węglowych był katalizowany przy pomocy Ni lub Fe. Nie zaobserwowano różnic. Dlaczego? Autorka postuluje, że (strona 117) „grupa naftylowa przyłączona do nanorurek tworzących las, posiadająca dwa pierścienie aromatyczne dociera z łatwością do kieszeni hydrofobowej enzymu”. Chciałabym zaprosić Autorkę do uzasadnienia tego postulatu. Natężenie prądu katalitycznego było rejestrowane w funkcji czasu dla różnych stężeń tlenu przy potencjale 0.2 V. Jak wybrano ten potencjał?

Podsumowując, stwierdzam, że cel rozprawy doktorskiej został przez Panią Mgr Sylwię Dramińską osiągnięty. Połączenie czujników enzymatycznych z pełnym lub hybrydowym ogniwem, które spełniało rolę źródła zasilania stanowi wysoki potencjał aplikacyjny. Jednocześnie, chciałabym podkreślić, że Autorka wykazała się umiejętnością współpracy. Skonstruowanie biobaterii zostało wykonane przez Dr Dominikę Majdecką, a skonstruowanie pełnego bioogniwa przez Mgr Michała Kizlinga.

#### *Ocena edytorska*

Rozprawa jest przygotowana bardzo starannie. Wstęp teoretyczny jest dobrze udokumentowany licznymi (264 pozycje) i aktualnymi pracami naukowymi o międzynarodowym zasięgu. Na pozytywną uwagę zasługuje staranny spis stosowanych skrótów.

Cel rozprawy został przedstawiony zbyt syntetycznie. Zabrakło w nim podkreślenia nowości podejmowanych badań w świetle aktualnego stanu wiedzy.

Część eksperymentalna, włącznie ze stosowanymi technikami została opisana jasno i syntetycznie. W rozdziale „Wyniki badań” Autorka szczegółowo opisuje opracowane czujniki. W streszczeniu znajdują się krótkie charakterystyki poszczególnych rozdziałów rozprawy. Zabrakło w tej części syntetycznego opisu głównych osiągnięć.

#### *Uwagi:*

W podpisie rysunku 3.5 B. – brak określenia linii czerwonej

W podpisie rysunku 3.21. – brak określenia A, B, C, D

Na rysunku 4.23 A brak krzywej ilustrującej stężenie 1.4 mM

Strona 61 – brak opisu elektrody „byckypaper”.

Strona 66 - chciałbym poprosić Autorkę o sprecyzowanie pojęcia „penetrowalność” warstwy receptorowej.

Na stronie 81 Autorka stwierdza, że „wartość natężenia prądu katalitycznego jest proporcjonalna do szybkości obrotów białka” – chciałbym poprosić o bardziej szczegółowy opis tego zjawiska.

Do syntezy nanorurek węglowych zastosowano  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Dlaczego nie wybrano siarczynu  $\text{Fe(III)}$ ?

#### *Ocena dorobku*

Pani Mgr Sylwia Dramińska jest współautorką 6 publikacji, które ukazały się w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym takich jak: Sensors and Actuators B. Chemical, Biosensors and Bioelectronics, ECS Transactions, Journal of the Electrochemical Society oraz Bioelectrochemistry.

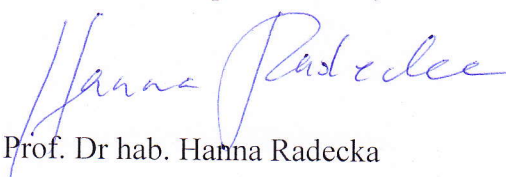
Są to czasopisma o szerokim zasięgu, o czym świadczą wysokie wartości współczynników oddziaływania.

Jest również współautorką artykułu przeglądowego opublikowanego w czasopiśmie Wiadomości Chemiczne oraz patentu nr P-414079 „Samozasilający układ pomiarowy, urządzenie elektroniczne oraz sposób działania hybrydowego ogniwa biopaliwowego”.

#### *Podsumowanie*

W podsumowaniu, stwierdzam, rozprawa doktorska pt: „Sensory zasilane bioogniwem” autorstwa Pani Mgr Sylwii Dramińskiej spełnia wszystkie wymagania określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki stawiane rozprawom doktorskim. Zatem, zwracam się do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego z wnioskiem o dopuszczenie Pani Mgr Sylwii Dramińskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z poważaniem,

  
Prof. Dr hab. Hanna Radecka