

prof. dr hab. Renata Gadzala-Kopciuch  
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu  
Wydział Chemii  
Katedra Chemii Środowiska i Bioanalitiki  
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń

Toruń, dnia 5 czerwca 2022 r.

## Recenzja rozprawy doktorskiej

Pani mgr Klaudii Godlewskiej

z tytułu pracy „*Nanorurki węglowe jako innowacyjne sorbenty  
w ekstrakcji pasywnej mikrozanieczyszczeń środowiska wodnego*”

### *Ocena wyboru tematyki badawczej*

Recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr Klaudii Godlewskiej, realizowana pod bezpośrednim kierunkiem Pani dr hab. Moniki Paszkiewicz, prof. UG, została wykonana w Katedrze Chemii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Tematyka pracy jest ściśle związana z problematyką badań ukierunkowaną na szeroko rozumianą analitykę zanieczyszczeń, zwłaszcza farmaceutyków wstępujących w środowisku naturalnym zapoczątkowaną i od wielu lat rozwijaną przez kierownika tej Katedry przez prof. dr hab. Piotra Stepnowskiego.

Zagrożenia jakie pojawiają się w środowisku naturalnym w związku z różnego rodzaju zanieczyszczeniami występującymi na niskim poziomie stężeń, zwłaszcza związków zaburzających funkcjonowanie układu hormonalnego, stawiają przed analitykiem nie lada wyzwanie w doborze właściwej metody ich wyizolowania ze złożonej matrycy oraz odpowiedniej techniki oznaczania. Do grupy tych bioaktywnych związków chemicznych można zaliczyć leki stosowane powszechnie w medycynie, lecznictwie weterynaryjnym oraz gospodarstwach hodowlanych. Podane do organizmu farmaceutyki ulegają biotransformacji, gdzie z formy wolno wydalanej, niepolarnej i liofilowej przechodzą w formę hydrofilową i polarną, co czyni je bardziej mobilnymi w środowisku wodnym. Jednak należy pamiętać, że część z tych leków nie ulega całkowitej biotransformacji. Wydalane są one z organizmu z moczem, kałem, potem oraz innymi płynami ustrojowymi w postaci macierzystej, a następnie do sieci kanalizacyjnej. Brak właściwego sposobu oczyszczania ścieków oraz regulacji prawnych dotyczących obecności farmaceutyków w ściekach i wodach, stwarza realne zagrożenie dla człowieka, jak i organizmów zamieszkujących w naturalnych zbiornikach wodnych. Koniecznym staje się więc ciągłe monitorowanie pozostałości leków oraz ich metabolitów w środowisku wodnym w oparciu o metody pasywnego pobierania próbek. Doktorantka bardzo świadomie wybrała tematykę badawczą ukierunkowaną na poszukiwanie nowych rozwiązań w zakresie innowacyjnych sorbetów zastosowanych w urządzeniach do pasywnego pobierania próbek wyżej

wspominanych zanieczyszczeń z wód powierzchniowych. Można jednoznacznie stwierdzić, że tematyka badawcza prezentowana w recenzowanej rozprawie doktorskiej jest aktualna i niezwykle ważna zarówno z naukowego, jak praktycznego punktu widzenia.

#### *Ocena merytoryczna rozprawy*

Powierzona mi do recenzji rozprawa doktorska jest Komentarzem napisanym w języku polskim do spójnego tematycznie zbioru pięciu oryginalnych publikacji, które uzyskały pozytywną opinię w wyniku poddania ich wnikliwej ocenie przez grono ekspertów w danej dziedzinie. Artykuły zostały opublikowane w języku angielskim w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym znajdujących się w bazie *Journal Citation Reports* a oznaczane przez Doktorantkę jako:

- P1** - *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 50 (1) (2020)1-28 - Godlewska, K., Stepnowski, P., Paszkiewicz, M., *Application of the polar organic chemical integrative sampler for isolation of environmental micropollutants*,
- P2** - *Environmental Chemistry Letters*, 19 (1) (2021) 465-520 - Godlewska K., Stepnowski P., Paszkiewicz M. *Pollutant analysis using passive samplers: principles, sorbents, calibration and applications*,
- P3** - *Journal of Environmental Sciences*, 101 (2021) 413-427 - Godlewska K., Jakubus A., Stepnowski P., Paszkiewicz M. *Impact of environmental factors on the sampling rate of  $\beta$ -blockers and sulfonamides from water by a carbon nanotube-passive sampler*,
- P4** - *Microchemical Journal*, 172 (2022) 106975 - Godlewska K., Stepnowski P., Paszkiewicz M., *Carbon nanotubes, activated carbon and Oasis HLB as sorbents of passive samplers for extraction of selected micropollutants — Comparison of sampling rates and extraction efficiency*,
- P5** - *Science of the Total Environment*, 836, (2022) 155551 - Godlewska K., Stepnowski P., Paszkiewicz M., *Carbon nanotube-passive samplers as novel tools for sampling and determining micropollutants in the aquatic environment*.

Sumaryczny współczynnik oddziaływania (*Impact Factor – IF*) tych prac wynosi 33,92 zgodnie z rokiem ich opublikowania, co daje bardzo wysoki, średni IF około 6,8 dla każdej z prac. Artykuły oznaczone jako **P1** i **P2** to publikacje przeglądowe, zaś trzy pozostałe od **P3** do **P5** to wyniki prac badawczych. O wysokim poziomie merytorycznym opublikowanych artykułów i wpisaniu się tematyki w aktualne trendy badawcze świadczy uznanie przez innych naukowców w postaci 35 cytowań (26 bez autocytowań) wg bazy Scopus z dnia 10.06.2022 r. Jak na prace opublikowane w okresie od 2020 do 2022 roku jest to wynik bardzo dobry. Należy podkreślić, że we wszystkich pracach Pani mgr Klaudia Godlewska jest pierwszym autorem, a w czterech – autorem korespondencyjnym. Artykuły powstały w niewielkim składzie osobowym. W czterech z nich występuje tylko dwóch współautorów (oprócz Doktorantki) a w jednej jest ich trzech.

Komentarz do wspomnianych powyżej artykułów poprzedzony jest stroną tytułową, zestawieniem artykułów stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej, spisem

treści, wykazem stosownych skrótów oraz streszczeniem (w języku polskim i angielskim). Na końcu Komentarza Doktorantka zamieściła dorobek naukowy, gdzie umieściła informacje na temat opublikowanych artykułów z podziałem na roczniki w jakich się ukazały, udział w licznych konferencjach krajowych i międzynarodowych z wyszczególnieniem formy ich prezentacji, udział w stażach (jeden miesięczny, drugi – trzymiesięczny) oraz realizowane projekty (łącznie trzy).

Celem badawczym jaki postawiła sobie Pani mgr Klaudia Godlewska była ocena możliwości zastosowania nanorurek węglowych jako sorbentów w urządzeniach do pasywnego pobierania zanieczyszczeń obecnych w środowisku wodnym. Cel został sformułowany poprawnie i bardzo precyzyjnie. Doktorantka bardzo szczegółowo przedstawiła cele cząstkowe, które stały się podstawą do realizacji zadań badawczych.

Właściwa część rozprawy doktorskiej rozpoczyna się dość obszernym wprowadzaniem (7 stron) dotyczącym tematyki związanej z występowaniem pozostałości farmaceutyków i ich metabolitów w środowisku wodnym, ich migracji i szkodliwości oraz zastosowaniu metod pasywnego pobierania próbek celem oznaczenia wybranych do badań związków chemicznych. Potwierdzeniem bardzo dobrej znajomości podjętej tematyki badawczej są dwie prace przeglądowe, które pokazują bardzo dobrą znajomość piśmiennictwa, która znacząco przelożyła się na dojrzałą dyskusję wyników.

W kolejnym podrozdziale Doktorantka przedstawiła wybrane wyniki badań, które poparła krótką dyskusją (łącznie 21 stron). W formie tabeli przedstawia charakterystykę fizykochemiczną  $\beta$ -blokerów, sulfonamidów, tricyklicznych leków przeciwdepresyjnych, wybranych niesteroidowych leków przeciwzapalnych, leków cytostatycznych, hormonów oraz pochodnych fenolu. Kolejne tabele 2 i 3 to wyniki jakie uzyskała Pani mgr Klaudia Godlewska podczas walidacji wysokosprawnej chromatografii cieczonej z detektorem spektrofotometrycznym (HPLC-DAD) oraz chromatografii cieczonej z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS). Otrzymane rezultaty jednoznacznie potwierdzają, że zastosowane techniki jakościowego i ilościowego oznaczania badanych związków spełniają kryteria akceptacji stawiane nowo opracowanym procedurom analitycznym. W kolejnych pięciu podrozdziałach Pani mgr Klaudia Godlewska skupiła uwagę na wynikach uzyskanych z testowania nanorurek węglowych różniących się średnicą zewnętrzną, długością, powierzchnią właściwą oraz rodzajem grup funkcyjnych jako potencjalnych sorbentów do izolowania wybranych analitów. Na podstawie tych badań Doktorantka dokonała wyboru wielościennych nanorurek węglowych modyfikowanych grupami karboksylowymi. Dalsze badania polegały na doborze właściwego rozpuszczalnika do desorpcji związków z nanorurek węglowych zastosowanych jako sorbenty w próbnikach pasywnych, gdzie najwyższą efektywność desorpcji Doktorantka uzyskała stosując mieszaninę metanolu, acetonitrylu i kwasu octowego. Kolejnym etapem rozprawy doktorskiej było sprawdzenie funkcjonowania skonstruowanego próbniaka z odpowiednim sorbentem w różnych warunkach środowiskowych, między innymi zmiennego pH, stopnia

zasolenia oraz obecności rozpuszczonych kwasów humusowych. Zrealizowane w pełni badania w skali laboratoryjnej umożliwiły zastosowanie próbników w monitorowaniu wybranych zanieczyszczeń w trzech rodzajach wód powierzchniowych: Morza Bałtyckiego, rzeki Nogat oraz jeziora w Sztumskim Polu. Obiecujące są też dane nieopublikowane, gdzie Doktorantka wykazuje możliwości regenerowania użytych nanorurek węglowych i powtórnego ich wykorzystania do zatrzymania wybranych związków chemicznych. Krótkie podsumowanie jednoznacznie potwierdza realizację wytyczonych celów częściowych warunkujących osiągnięcie głównego celu.

Komentarz kończy lista odnośników do cytowanej literatury, na którą składa się tylko 37 pozycji, jednak ściśle związanych z tematyką przedmiotu rozprawy, oświadczenia współautorów dotyczących ich wkładu merytorycznego do powstałych artykułów oraz przedruk artykułów, stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej. Na podstawie analizy przedstawionych oświadczeń można jednoznacznie stwierdzić, że Doktorantka miała wiodący wkład w zaplanowanie, przeprowadzenie prac eksperymentalnych oraz interpretację uzyskanych wyników. Podkreślić należy również bardzo istotny udział Pani mgr Klaudii Godlewskiej w tworzeniu manuskryptów publikacji.

Rozprawa doktorska zawiera wyniki badań uzyskanych w trakcie realizacji projektu naukowego finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki PRELUDIUM 17 nt. *Zastosowanie nanorurek węglowych w technikach pasywnych jako innowacyjne podejście do monitorowania mikrozanieczyszczeń środowiska* (2019/33/N/ST4/01376) oraz Uniwersytet Gdański (zakładam, że finansowane przez Dziekana Wydziału Chemii) nt. *Zastosowanie nanorurek węglowych w technice pasywnego pobierania próbek do izolacji wybranej grupy leków  $\beta$ -adrenolitycznych w próbkach wodnych – kalibracja dozymetrów*.

Do najważniejszych osiągnięć omawianej rozprawy doktorskiej zaliczam skonstruowanie próbника z wykorzystaniem nanorurek węglowych do sorpcji szerokiej gamy farmaceutyków z wód powierzchniowych oraz ścieków oczyszczonych.

Podsumowując tą część mojej oceny stwierdzam, że Doktorantka w pełni zrealizowała cel pracy, dobrała właściwe metody badacze, w przemyślany sposób zinterpretowała uzyskane wyniki, a także poprawnie sformułowała wnioski. Pozwala to stwierdzić, że oceniana rozprawa wnosi istotne elementy nowości i poszerza aktualny stan wiedzy, zwłaszcza w zakresie innowacyjnych sorbentów stosowanych w metodach pasywnych do izolowania wybranych analitów bezpośrednio w miejscu ich wstępowania.

#### *Uwagi szczegółowe*

Obowiązkiem recenzenta jest wskazanie pewnych niedokładności, błędnych sformułowań oraz przede wszystkim ocena merytoryczna, która ma wskazać pewne niejasności czy sugestie. Trudno jest jednak oceniać prace, których wyniki badań przeszły

szczegółowy proces weryfikacji pod kątem stawianym pracom oryginalnym przez redakcje międzynarodowych czasopism z listy *Journal Citation Reports*, w których zostały opublikowane. Dodatkowo poddawane były one niezależnej ocenie merytorycznej przez recenzentów będących przeważnie autorytetami w dziedzinie wiedzy, w której zostały opublikowane badania. W tej sytuacji, niewdzięczną rolą recenzenta jest poszukiwanie niedociągnięć w przedstawionej do oceny rozprawie doktorskiej, co w tym przypadku jest dość trudne. Dlatego też poniższe pytania stanowią raczej przyczynek do dyskusji z Doktorantką, niż wskazują na uchybienia rozprawy. Proszę o wyjaśnienie:

- Terminu *odzysk bezwzględny* - całość *Komentarza*.
- Dlaczego jako sorbent porównawczy wybrano OASIS HLB? - str. 24
- Czym kierowała się Doktorantka podczas wyboru pH wody do modelowych badań? Co było podstawą do zaproponowania wody o pH=3 oraz pH=9? - str. 27
- Na jakiej podstawie wysnuto wniosek, że: *prawdopodobnie oddziaływania  $\pi$ - $\pi$  pomiędzy cząsteczkami tych analitów a powierzchnią 8-CNT mają istotne znaczenie w procesie zatrzymywania tych związków przez opracowany próbnik pasywny* - str. 28
- Dlaczego do badań wybrano tylko rozpuszczalne w wodzie kwasy humusowe, tym bardziej, że niektóre z wybranych farmaceutyków mają tendencję sorpcji w warunkach naturalnych na matrycy stałej, np. osadzie dennym - podrozdział 5.3.3
- Czy wyniki oznaczania zawartości metoprololu w rzece Nogat są poprawne? Otrzymano 0,22 ng/l metoprololu, zaś standardowe odchylenie SD  $\pm 0,12$  ng/l. Jaka była podstawa zaakceptowania takich wyników, przy tak wysokim SD. Jest to wartość powyżej 50% oznaczonej zawartości badanego analitu? - str. 34; Podobnie oznaczono zawartość 3,01 ng/l diklofenaku, zaś standardowe odchylenie  $\pm 0,93$  ng/l - jest to, aż 31% oznaczonej zawartości diklofenaku - str. 37.

Podsumowując uważam, że recenzowana rozprawa doktorska dotyczy ważnego, z poznawczego i praktycznego punktu widzenia, poszukiwania nowych rozwiązań w postaci innowacyjnych próbników z zastosowaniem nanorurek węglowych w celu izolowania pozostałościami leków w środowisku wodnym. Opracowane metodyki analityczne spełniają w pełni kryteria akceptacji odnośnie: zakresu pomiarowego, liniowości, granicy wykrywalności i oznaczalności, dokładności, precyzji, odzysku oraz odporności. Krytycznie podejście Doktorantki do uzyskanych wyników świadczy o dojrzałości naukowej i doskonalej znajomości zagadnień diskutowanych w pracy.

#### *Wniosek końcowy*

Rozprawa doktorska Pani mgr Klaudii Godlewskiej jest oryginalnym opracowaniem naukowym. Uzyskane wyniki badań wzbogacają wiedzę z zakresu chemii analitycznej i chemii środowiska. Doktorantka wykazała się zdolnością prowadzenia wnikliwych

studiów literaturowych (prace **D1** i **D2**), umiejętnością planowania i wykonywania eksperymentów, interpretowania otrzymanych wyników badań, krytycznej oceny faktów oraz formułowania wniosków. W moim przekonaniu Doktorantka jest dojrzałym naukowcem w pełni przygotowanym do samodzielnego prowadzenia badań.

Reasumując stwierdzam, że przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Klaudii Godlewskiej pt. *Nanorurki węglowe jako innowacyjne sorbenty w ekstrakcji pasywnej mikrozanieczyszczeń środowiska wodnego* spełnia wymogi właściwej ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym w związku z powyższym wnoszę do Wysokiej Rady Dyscypliny Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego wnioskuję o przyjęcie i dopuszczenie Pani mgr Klaudii Godlewskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy przedstawionej dysertacji oraz dorobek publikacyjny i naukowy Doktorantki, wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej. Uważam, że badania prowadzone przez Panią mgr Klaudię Godlewską są nowatorskie i wnoszą cenne rozwiązania metodologiczne. Na podkreślenie zasługuje fakt przedstawienia wyników badań uzyskanych przez Doktorantkę w pięciu publikacjach (w ograniczonym składzie autorskim), które ukazały się w bardzo dobrych czasopismach z listy *JCR* o wysokich współczynnikach oddziaływania. Doktorantka występuje we wszystkich artykułach jako pierwszy autor, zaś w czterech jako autor korespondencyjny. Jest to wyróżniający dorobek publikacyjny na tym etapie kariery naukowej. Nie bez znaczenia jest także Jej aktywny udział w konferencjach naukowych. Doktorantka zdobyła również cenne doświadczenia w trakcie staży zagranicznych, co z pewnością wpłynęło na ukształtowanie jej zainteresowań badawczych i będzie procentować w przyszłości. Dlatego też, wnoszę do Wysokiej Rady Dyscypliny Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Klaudii Godlewskiej.

*Klaudia Godlewska-Kopciuch*