



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY

Gdańsk, 27 czerwiec 2022 r.

*prof. hab. dr inż. Agata Kot-Wasik
Katedra Chemii Analitycznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska*

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Klaudii Godlewskiej

**pt.: „Nanorurki węglowe jako innowacyjne sorbenty w ekstrakcji pasywnej
mikrozanieczyszczeń środowiska wodnego”**

wykonanej w Katedrze Analizy Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego pod kierunkiem promotora pani dr hab. Moniki Paszkiewicz, prof. UG

Przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska obejmuje wszechstronnie przeprowadzone badania dotyczące możliwości zastosowania nanorurek węglowych jako sorbentu w pasywnych próbnikach. Wybór tematyki badawczej wzbudził moje uznanie i duże zainteresowanie naukowe, bowiem ta tematyka badawcza jest według mojej opinii w pełni aktualna, a zaprezentowane obszernie badania nie są opisane wcześniej w literaturze. Pod względem analitycznym cel postawiony został wysoko, tym samym moja ciekawość w sposobie jego osiągnięcia wzrosła. Następna kwestia to warsztat aparaturowy. Połączenie selektywnej wysokosprawnej chromatografii cieczowej z różną detekcją: DAD i czułą tandemową spektrometrią mas MS wymusiła optymalizację warunków rozdzielania analitów należących – z uwagi na właściwości fizyko-chemiczne i grupy funkcyjne – do różnych grup – tym są samym powodując, iż ten etap był czasochłonny i wymagał opracowania nowych metodyk badawczych. Dalej, optymalizacja warunków detekcji analitów wymagała wykonania wielu przemyślanych, obszernych, kompleksowych badań. Warsztat analityczny nie tylko nie budzi jakichkolwiek zastrzeżeń, ale wręcz przeciwnie, podziw i uznanie.

Autorka badań postawiła sobie bardzo ambitny cel – opracowanie i wykazanie możliwości zastosowania innowacyjnych sorbentów w formie nanorurek węglowych do pasywnego pobierania mikrozanieczyszczeń z grupy farmaceutyków w wód środowiskowych. Cele, jakie należało osiągnąć w ramach realizacji pracy doktorskiej to:

1. wybór przedstawicieli mikrozanieczyszczeń środowiska wodnego. Obiektami badań słusznie stały się pozostałości sulfonamidów, niesteroidowych leków przeciwzapalnych i przeciwbólowych, B-blokerów, leków cytostatycznych, hormonów i pochodnych fenolu, które to trafiają do środowiska wodnego i zagrażają życiu biologicznemu stając się nowo pojawiającymi zanieczyszczeniami wzbudzającymi obawy, częściowo nieuregulowanymi prawnie, zaburzającymi gospodarkę hormonalną, w konsekwencji zagrażającymi człowiekowi. 2. opracowanie metod analitycznych, czułych i wiarygodnych. Do badań wybrano technikę HPLC-DAD i HPLC-MS/MS. Uważam to za doskonały wybór.

3. zbadanie możliwości stosowania różnego rodzaju nanorurek węglowych i wybór optymalnego sorbentu. Dokonano tego na podstawie systematycznych, dobrze zaplanowanych eksperymentów.

4. kalibracja próbników pasywnych z użyciem innowacyjnych sorbentów, co uczyniono metodą semi-statyczną i przepływową. Pozwoliło to na wyznaczenie współczynników szybkości pobierania analitów. Co więcej, wyniki opublikowano.

5. określenie wpływu warunków środowiskowych, tj. pH wody, jej zasolenie, stężenie kwasów humusowych, mieszanie próbki, na szybkość pobierania analitów. Te wyniki również opublikowano.

6. monitoring wód powierzchniowych z użyciem próbników z innowacyjnym sorbentem w postaci nanorurek węglowych w celu określenia zanieczyszczeń tych wód przez wybrane związki. Niewiele jest badań w tym zakresie prowadzonych, tym większa wartość uzyskanych wyników.

7. określenie możliwości regeneracji i ponownego zastosowania nanorurek węglowych w próbnikach pasywnych. Zaproponowano prosty sposób regeneracji umożliwiający ponowne zastosowanie sorbentu z zachowaniem efektywności ekstrakcji. Ten element dokumentuje przyjazny dla środowiska charakter próbniaka.

Z formalnego punktu widzenia oceniana rozprawa obejmuje 180 stron maszynopisu podzielonych na szereg rozdziałów, wśród których można wymienić części typowe dla tego typu dzieł, czyli: spis treści, wykaz skrótów i oznaczeń streszczenie (w języku polskim i angielskim), wstęp (obejmujący 8 stron), cele pracy (1 strona), wyniki i dyskusja (obejmują łącznie 20 stron, w tym mamy przedstawienie metod analitycznych, możliwości zastosowania różnego rodzaju nanorurek węglowych, badanie wpływu czynników środowiskowych, kalibracja próbników, zastosowanie próbników do monitorowania wybranych mikrozanieczyszczeń w środowisku wodnym, regenerację nanorurek), podsumowanie (2 strony) i literatura (3 strony, 37 pozycji literaturowych z czego ok. 75% to prace starannie dobrane opublikowane w ostatnim dziesięcioleciu).

Efekttem prac jest pięć publikacji naukowych stanowiących zwartą całość przedłożonej do recenzji rozprawy doktorskiej, publikacji naukowych opublikowanych w renomowanych czasopismach:

- *Critical Review in Analytical Chemistry*, 2020 (IF=6.54),
- *Environmental Chemistry Letters*, 2021 (IF=9,03),
- *Journal of Environmental Sciences*, 2021 (IF=5,57),
- *Microchemical Journal*, 2022 (IF=4.82),
- *Science of the Total Environment*, 2022 (IF=7.96).

W tych wszystkich pracach pani mgr Klaudia Godlewska jest pierwszym współautorem, a oświadczenia współautorów nie budzą wątpliwości co do wiodącej roli pani Godlewskiej.

Tekst został napisany poprawnym językiem. Autorka rozprawy doktorskiej znacząco utrudniła recenzentowi zadanie doszukania się niejasności i uchybień dbając o poprawność także pod kątem gramatycznym. Doszukałam się zaledwie kilku potknięć interpunkcyjnych.

Opisy problemu badawczego, jak i sposobu jego realizacji oraz uzyskane wyniki są zaprezentowane kompleksowo i poruszają wszystkie ważne aspekty, co świadczy o dużej wiedzy Doktorantki i dobrej znajomości tematu.

W tym miejscu przedstawię najważniejsze osiągnięcia Doktorantki zaprezentowane w publikacjach:

1. „Application of the Polar Organic Chemical Integrative Sampler for Isolation of Environmental Micropollutants - A Review”, Klaudia Godlewska, Piotr Stepnowski, Monika Paszkiewicz, *Critical Review in Analytical Chemistry*, 2020, 50(1): 1-28.

W w/w pracy przeglądowej przedstawiono zastosowania próbników pasywnych typu POCIS oparte na licznych (bo aż 197) artykułach w celu oceny przydatności tych urządzeń do otrzymywania informacji nt analityki środowiskowej. W niniejszym przeglądzie zestawiono rodzaje sorbentów stosowanych w próbnikach typu POCIS, czas ekspozycji i media do pobierania próbek. W oparciu o istniejącą literaturę zwrócono uwagę zarówno na obiecujące możliwości, jak i ograniczenia metod pasywnych. Ta obszerna praca przeglądowa jest już cytowana kilkanaście razy, co dobitnie świadczy o aktualności podjętej tematyki, jak i wartościowym opracowaniu.

2. „Pollutant analysis using passive samplers: principles, sorbents, calibration and applications. A review” Klaudia Godlewska, Piotr Stepnowski, Monika Paszkiewicz, *Environmental Chemistry Letters*, 2021, 19: 465–520.

W tej pracy podsumowano techniki pasywne jako stale rozwijające się metody monitorowania zanieczyszczenia wód, pozwalające na jednoczesne pobieranie próbek i zagęszczanie wybranych związków chemicznych. Najpopularniejszymi wodnymi próbnikami pasywnymi są te, w których jako fazy odbiorcze

wykorzystywane są sorbenty, m.in.: *Polar Organic Chemical Integrative Sampler* (POCIS). Pierwotnie POCIS zawierał kopolimer poli(diwinylbenzen)-ko-N-winylopirolidon, który umożliwiał zbieranie analitów o wartości $0 \leq \log K_{ow} \leq 5$. Spowodowało to ograniczenie stosowania konwencjonalnych próbników do pobierania próbek zanieczyszczeń wody tylko o określonej polaryzacji w tym, że innowacyjne sorbenty są coraz częściej stosowane w próbnikach typu POCIS. W ostatnich latach opisano zastosowanie kilku innowacyjnych sorbentów w próbnikach typu POCIS, m.in. Jest to pierwszy przegląd, w którym zebrano i porównano przydatność klasycznych i innowacyjnych sorbentów stosowanych w zasadach technik pasywnych i wykazano, że rodzaj sorbentu może istotnie wpływać na efektywność pobierania próbek zanieczyszczeń w środowisku wodnym. Najważniejsze elementy przedstawionej pracy to: 1) zasada działania próbników pasywnych, 2) charakterystyka POCIS i sorbentów stosowanych jako fazy odbiorcze, 3) metody wzorcowania/kalibracji próbników i czynniki środowiskowe wpływające na ich działanie, 4) szczegółowy opis możliwości zastosowania konwencjonalnych i innowacyjnych sorbentów stosowanych w próbnikach typu POCIS. W niniejszym materiale widać rosnącą liczbę prac nad wykorzystaniem innowacyjnych materiałów sorpcyjnych do przewyciężenia ograniczeń pierwotnie projektowanych POCIS, zaś opublikowane wyniki pozwalają stwierdzić, że rodzaj sorbentu może być kluczowym czynnikiem zwiększającym stosowalność POCIS. Praca oparta jest na ponad 300 odnośnikach literaturowych. Ogrom pracy spoczywał więc na autorach publikacji podczas jej przygotowania.

3. „Impact of environmental factors on the sampling rate of β -blockers and sulfonamides from water by a carbon nanotube-passive sampler” Klaudia Godlewska, Aleksandra Jakubus, Piotr Stepnowski, Monika Paszkiewicz, *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 101: 413-427.

W niniejszym artykule po raz pierwszy (to sformułowanie „po raz pierwszy” chcę podkreślić, stanowi ważny element innowacyjności pracy pani K. Godlewskiej) przedstawiono wyniki kalibracji nowych pasywnych próbników z sorbentem w postaci nanorurek węglowych CNTs-PSD. Przedstawiono badania wpływu zasolenia wody – medium badawczego, pH wody oraz stężenia rozpuszczonych kwasów humusowych na szybkości pobierania analitów. Szybkości pobierania (R_s) wyznaczono dla opracowanych próbników kinetycznych. Zaobserwowano, że wpływ badanych czynników środowiskowych na wartości R_s jest ściśle uzależniony od rodzaju analitów. W przypadku β -blokerów jedynym parametrem środowiskowym wpływającym na szybkość ich pobierania było zasolenie wody. Stwierdzono pewną zależność, a mianowicie im wyższe stężenie soli w wodzie, tym niższe wartości R_s β -blokerów. W przypadku sulfonamidów zasolenie wody, pH wody w granicach 7-9 oraz stężenie DHA zmniejszyły szybkość pobierania tych związków przy zastosowaniu CNTs-PSD. Wyznaczone wartości R_s różniły się w szczególności w przypadku porównania wartości uzyskanych z doświadczeń przeprowadzonych z użyciem wód ultraczystych i wód środowiskowych.

Udokumentowano, iż kalibrację nowych próbników CNT-PSD należy przeprowadzać w warunkach fizykochemicznych fazy wodnej, które są właściwościami podobne do matrycy środowiskowej.

4. „Carbon nanotubes, activated carbon and Oasis HLB as sorbents of passive samplers for extraction of selected micropollutants - comparison of sampling rates and extraction efficiency”, Godlewska Klaudia, Stepnowski Piotr, Paszkiewicz Monika, *Microchemical Journal*, 2022, 172: 106975

Głównym celem było przedstawienie wyników dokumentujących wysoki potencjał nanorurek węglowych jako innowacyjnych sorbentów w pasywnych próbnikach do pobierania próbek dedykowanych oznaczaniu związków należących do grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych, trójpiersieniowych leków przeciwdepresyjnych, hormonów, leków cytostatycznych, pochodnych fenolu. Omówiono wpływ zasolenia wody, pH wody, stężenia kwasów humusowych rozpuszczonych w wodzie oraz ściekach oczyszczonych i nieoczyszczonych. Przedstawiono kwestię częstotliwości pobierania próbek i wydajności ekstrakcji analitów z wody. Dzięki zastosowaniu różnych sorbentów można było wykazać, że określone pobieranie próbek szybkość i wydajność ekstrakcji dla wybranych związków przy użyciu nanorurek węglowych o średnicy zewnętrznej < 8 nm w próbnikach pasywnych są niezależne od warunków środowiskowych. Uzyskane wyniki są bardzo ciekawe i ważne, ponieważ urządzenia do pasywnego pobierania analitów niezależnie od czynników zewnętrznych znacząco ułatwiają pobieranie próbek ze środowiska wodnego środowiska wodnego. Wykazano w pracy, że 8-CNT-PSD jest najlepszym wyborem (lepszym niż AC-PSD i Oasis HLB-PSD do monitorowania obecności niesteroidowych leków przeciwzapalnych, pozostałości leków przeciwdepresyjnych, hormonów, leków cytostatycznych i pochodnych fenolu w środowisku wodnym. Wyniki stanowią obiecującą podstawę do kontynuacji badań nad zastosowaniem CNT w próbnikach pasywnych i możliwość ich późniejszego wykorzystania w monitoringu wodnym.

5. „Carbon nanotube-passive samplers as novel tools for sampling and determining micropollutants in the aquatic environment” Klaudia Godlewska, Piotr Stepnowski, Monika Paszkiewicz, *Science of the Total Environment*, 2022, 836: 155551.

Pasywne pobieranie próbek to interesująca i godna uwagi strategia ilościowego określania mikrozanieczyszczeń w środowisku wodnym. W połączeniu z czułą metodą analityczną, taką jak chromatografia cieczowa sprzężona z tandemową spektrometrią masową (LC-MS/MS), zastosowanie pasywnych urządzeń do pobierania próbek (PSD) umożliwia długotrwałe i niezawodne oznaczanie szerokiej gamy substancji chemicznych. W tej publikacji przedstawiono nanorurki węglowe (CNT) jako innowacyjny (to sformułowanie „innowacyjny” chcę podkreślić, stanowi ważny element prekursorski w pracy pani K. Godlewskiej) sorbent wykorzystany w próbnikach typu POCIS. Opracowane CNTs-PSDs kalibrowano metodą przepływową, a uzyskane szybkości pobierania (R_s) analitów porównano z wcześniej uzyskanymi

wartościami Rs metodą semi-statyczną. Następnie pasywne próbki umieszczono w wodach w Morzu Bałtyckim, rzece Nogat i Jeziorze Sztumskie Pole w celu pobrania i zatężenia 28 związków chemicznych należących do grupy zanieczyszczeń wzbudzających coraz większe obawy (tzw. CEC, czyli ang. *contaminants of emerging concern*). Po raz pierwszy skuteczność czy może raczej efektywność zastosowania CNT-PSD w warunkach terenowych została udokumentowana przez oznaczenie ilościowe karbamazepiny, diklofenaku, p-nitrofenolu, bisfenolu A, 3,5-dichlorofenolu, 17- β -estradiolu, 17- α - etynyloestradiol i metoprolol w badanych wodach powierzchniowych. Uzyskane średnie ważone w czasie (TWA) stężenia analitów wahały się od $0,22 \pm 0,12$ ng/L (dla metoprololu w rzece Nogat) do $32,1 \pm 2,4$ ng/L (dla bisfenolu A w Jeziorze Sztumskie Pole). Co ważniejsze, z użyciem CNT-PSDs określono większą ilość mikrozanieczyszczeń niż pobierając próbki i stosując ekstrakcję do fazy stałej (SPE), co dowodzi przewagi pasywnego pobierania próbek nad dynamicznym pobieraniem próbek, zwłaszcza podczas monitorowania zanieczyszczeń w środowisku wodnym przy niskich stężeniach.

Z nieukrywanym zainteresowaniem zapoznałam się treścią wyżej omówionych publikacji. Ostatnią z wymienionych uważam za najcenniejszą – jest dowodem nie tylko dojrzałości naukowej pani mgr Klaudii Godlewskiej, ale naukowym potwierdzeniem słuszności podjętych badań i implementacją próbki typu CNT-PSD w badania środowiskowe – takie proste i innowacyjne rozwiązania są analitykom potrzebne.

Z uwagi na fakt, iż w/w artykuły były poddane surowej weryfikacji kilku recenzentów na etapie publikowania, czuję się zwolniona z tego elementu mojej roli jako recenzenta rozprawy doktorskiej. Nadmienię tylko, że szkoda, iż w całej pracy doktorskiej, ani w części opisowej, ani w publikacjach, nie pokazano ani jednego chromatogramu z analizy HPLC.

Po lekturze nasunęły się mi następujące pytania:

1. dlaczego ekspozycję próbników pasywnych CNT-PSD ograniczono do 14 dni? Czy próbowano wydłużyć ten okres? Czy szacowano po jakim czasie stężenie analitów osiągało stan równowagi pomiędzy fazą odbierającą (w próbniku) i wodą otaczającą próbnik?
2. czy obserwowano pojawianie się biofilmu? Jest to istotny problem obserwowany w dozymetrii pasywnej.
3. dlaczego stosowano aż 30mL rozpuszczalnika do desorpcji analitów? Czy nie kłóci się to z przyjaznym dla środowiska charakterem rozwiązania CNT-PSD?
4. czy w badaniach HPLC-MS stosowano wzorzec wewnętrzny? Jeśli tak, jaki? Jeśli nie to w jaki sposób eliminowano niestabilność w odpowiedziach detektora MS w dłuższym przedziale czasowym?
5. ile razy można poddawać regeneracji nanorurki węglowe?
6. Podczas analiz na poziomie śladowym – a na takim Pani pracowała – zawsze można popełnić błąd uzyskując wynik fałszywie pozytywny lub fałszywie negatywny. Jak Pani, podczas badań, eliminowała tego typu problemy analityczne?

Liczę na dyskusję w w/w zakresie podczas publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

Podsumowując uważam, iż badania będące przedmiotem rozprawy doktorskiej Pani mgr Klaudii Godlewskiej istotnie przyczyniają się do rozwoju nowych metod analitycznych pozwalających na kompleksową analizę zanieczyszczenia środowiska wodnego, jego monitoring z użyciem pasywnych próbników i technik chromatograficznych sprzężonych ze spektrometrią mas. Uważam, że aplikacja opracowanych metod ma ogromne znaczenie poznawcze nie tylko z naukowego punktu widzenia, ale może być z powodzeniem zastosowana do rutynowego monitoringu. Wyjątkowo dobrze sprawdzić się powinna do monitoringu zanieczyszczenia wód trudno dostępnych. Z pełnym przekonaniem stwierdzam, iż **rozprawa doktorska autorstwa mgr Klaudii Godlewskiej zatytułowana „Nanorurki węglowe jako innowacyjne sorbenty w ekstrakcji pasywnej mikrozanieczyszczeń środowiska wodnego”** wykonana w Katedrze Analizy Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego pod kierunkiem promotora pani dr hab. Moniki Paszkiewicz, prof. UG w mojej ocenie spełnia aktualne wymagania merytoryczne i formalne Ustawy o Stopniach i Tytule Naukowym, w związku z czym wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiej o dopuszczenie mgr Klaudii Godlewskiej do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

Wniosek o wyróżnienie. Jednocześnie chciałabym podkreślić, iż przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska pani mgr Klaudii Godlewskiej wpisuje się we współczesny nurt badań niezwykle istotnych i wzbudzających zainteresowanie wśród naukowców. Biorąc pod uwagę złożoność rozwiązywanego zagadnienia, obszerny zakres pracy przekraczający zwyczajowo przyjęty, dużą wnikliwość i rzetelność Doktorantki w prowadzeniu pracy naukowej popartą aktywnością i efektywnością naukową (5 publikacji w tym 3 o charakterze oryginalnym i 2 prace przeglądowe) oraz bogatym dorobkiem naukowym (sumarycznie 8 publikacji naukowych, jedna monografia, liczne uczestnictwo w konferencjach naukowych z prezentacją referatu, komunikatów i posterów, kierowanie projektami badawczymi), pozwalam sobie na postawienie wniosku o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Klaudii Godlewskiej. Wyróżnieniu w mojej opinii podlega innowacyjność zaproponowanego rozwiązania w postaci różnego rodzaju nanorurek węglowych jako nowego rodzaju próbników, opracowanie systemu kalibracyjnego, monitoring środowiskowy z użyciem próbników, regeneracja sorbentu – wszystkie te elementy pracy doktorskiej zaprezentowane zostały w literaturze po raz pierwszy.

Prof. dr hab. inż. Agata Kot-Wasik