

Gdańsk, 2022-06-30

Recenzja

rozprawy doktorskiej autorstwa mgr Klaudii Godlewskiej zatytułowanej „*Nanorurki węglowe jako innowacyjne sorbenty w ekstrakcji pasywnej mikrozanieczyszczeń środowiska wodnego*”

Oznaczanie wybranych mikrozanieczyszczeń w próbkach biologicznych czy środowiskowych, pomimo nieustannego rozwoju metodologii analitycznej, w dalszym ciągu stanowić może istotne wyzwanie dla analityki. Jednocześnie opracowanie odpowiednich narzędzi analitycznych do oznaczania związków aktywnych w próbkach środowiskowych, w tym również związków farmakologicznie czynnych, oraz znalezienie zależności ilościowych pomiędzy ich obecnością a stanem funkcjonalnym egzystujących w danym środowisku organizmów może stanowić istotny postęp w dążeniu do poprawy zrozumienia przyczyn i powodów pojawiających się zagrożeń i chorób. Stały wzrost konsumpcji środków farmaceutycznych, obserwowany praktycznie na całym świecie, skutkuje także wzrastającą obecnością ich pozostałości w próbkach środowiskowych. Niezbędne jest zatem dokładne monitorowanie poziomów stężeń leków czy związków endokrynie czynnie w ściekach oczyszczonych i innych matrycach oddziałujących na organizmy żywe jak również dokładne i rzetelne zbadanie wpływu tychże substancji na organizmy żywe, w tym organizm człowieka.

W ten obszar badawczy perfekcyjnie wpisuje się oceniana praca doktorska mgr Klaudii Godlewskiej wykonana pod kierunkiem dr hab. Moniki Paszkiewicz, prof. UG w Katedrze Analizy Środowiska, Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego prowadzonej przez wybitnego specjalistę w obszarze analizy środowiska prof. Piotra Stepnowskiego. Jest podsumowaniem badań nad

zastosowaniem wielościennych nanorurek węglowych w ekstrakcji pasywnej jako innowacyjnego podejścia do pobierania i monitorowania wybranych zanieczyszczeń wody. Wyniki badań Doktorantki dotyczące bezpośrednio ocenianej dysertacji opublikowane zostały w trzech artykułach oryginalnych w renomowanych czasopismach naukowych takich jak: *Science of the Total Environment*, *Microchemical Journal* i *Journal of Environmental Sciences* oraz dwóch prac poglądowych, które ukazała się w *Environmental Chemistry Letters* oraz *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. Wszystkie wyżej wymienione prace ukazały się w stosunkowo krótki przedziale czasu od 2020 do 2022 roku. Sumaryczna wartość współczynnika wpływu (*Impact Factor, IF*) tych publikacji to 33,9. We wszystkich wyżej wymienionych artykułach Pani mgr Godlewska jest pierwszym autorem co potwierdza istotną rolę oraz wiodące zaangażowanie Doktorantki w realizację badań oraz powstawanie prac. Całkowity dorobek publikacyjny Doktorantki, razem z pracami stanowiącymi podstawę osiągnięcia naukowego opisywanego w pracy doktorskiej, na dzień składania rozprawy doktorskiej, to w sumie 8 prac z czego 6 opublikowanych w prestiżowych czasopismach z listy *Journal Citation Reports (JCR)* o łącznym współczynniku wpływu 37,5. Opis wkładu pracy Doktorantki jak również oświadczenia współautorów wszystkich publikacji potwierdzają istotną rolę oraz wiodące zaangażowanie mgr Klaudii Godlewskiej w realizację badań oraz powstawanie prac. Jej zaangażowanie w badania naukowe jak i powstawanie publikacji odnoszą się zarówno do etapów koncepcyjnych i projektowania eksperymentów, ale także do pozyskiwania i analizy danych, walidacji wyników oraz ostatecznie pisania manuskryptów prac. Tak szerokie podejście jest oczywiście oczekiwane w przypadku doktorantów, ale trzeba też przyznać, że Pani mgr Godlewska wywiązała się z postawionych zadań bardzo dobrze. Wyniki badań mgr Klaudii Godlewskiej były przedstawiane podczas krajowych i międzynarodowych konferencji zarówno w postaci wystąpień ustnych jak i prezentacji plakatowych. Doktorantka była kierownikiem projektu PRELUDIUM o takim samym tytule jak tytuł niniejszej dysertacji finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki oraz w projekcie Badań Młodych Naukowców fundowanym przez Uniwersytet Gdański.

Rozprawa doktorska mgr Klaudii Godlewskiej jest napisana w języku polskim i ma charakter zbioru pięciu opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych. We wstępie obejmującym ok. 10 stron przedstawione są podstawowe informacje z zakresu mikrozanieczyszczeń występujących w środowisku wodnym i ściekach oraz źródeł ich pochodzenia. Omówiono także sposoby monitorowania oraz pobierania próbek pod kątem oznaczania stężeń pozostałości substancji leczniczych. Przedstawienie wyników badań poprzedza cel i uzasadnienie podjęcia tematu badań rozprawy doktorskiej. Wyniki badań zostały omówione na ponad 20 stronach tekstu (w tym liczne tabele i ryciny) poprzedzającego konkretne publikacje stanowiące cykl artykułów. Jest to bardzo dobre podejście, ponieważ pozwala całościowo spojrzeć na problematykę badawczą podejmowaną w badaniach a przedstawioną w publikacjach a także kompleksowo ocenić efekty i jakość realizowanych badań. Dwustronicowe podsumowanie zamyka tę część pracy a następnie jako integralny element dysertacji załączone są opublikowane prace wchodzące w skład rozprawy doktorskiej. Całość dysertacji, wraz z cyklem publikacji oraz chronologicznie przedstawionym dorobkiem naukowym to 180 stronowe dzieło. Rozprawę uzupełniają streszczenie w języku polskim i angielskim, wykaz skrótów i symboli, oraz oświadczenia współautorów.

Podstawowym celem pracy była ocena możliwości zastosowania nanorurek węglowych jako sorbentów w urządzeniach do pasywnego pobierania mikrozanieczyszczeń środowiska wodnego. Osiągnięcie tego celu możliwe było poprzez zrealizowanie kolejnych etapów polegających na opracowaniu metod analitycznych do oznaczania badanych analitów, zbadanie różnego rodzaju nanorurek węglowych jako sorbentów w próbnikach pasywnych pod kątem możliwości ich zastosowania, kalibrację próbników pasywnych w celu wyznaczenia współczynników szybkości pobierania analitów, określenie wpływu czynników środowiskowych na szybkość pobierania analitów, zastosowanie urządzeń do pasywnego pobierania próbek zawierających nanorurki węglowe do monitorowania wybranych mikrozanieczyszczeń w wodach powierzchniowych oraz finalnie zbadanie

możliwości regeneracji nanorurek węglowych w celu ich ponownego zastosowania do monitorowania analitów w wodach ściekowych

Do wymiernych efektów prowadzonych badań Doktorantki opisanych w rozprawie oraz w załączonych publikacjach stanowiących podstawę rozprawy należą:

- zdefiniowanie nanorurek węglowych modyfikowanych grupami -COOH o średnicy zewnętrznej < 8 nm jako najbardziej efektywnych w ekstrakcji beta-blokerów oraz sulfonamidów podczas gdy nanorurki węglowe niemodyfikowane o tej samej średnicy zewnętrznej były najbardziej efektywne do takich badanych zanieczyszczeń jak leki cytostatyczne, NLPZ, tricykliczne leki przeciwdepresyjne, hormonów oraz pochodnych fenolu;

- wykazanie, że najbardziej efektywnym eluentem do desorpcji badanych związków z powierzchni nanorurek węglowych jest mieszanina trzech rozpuszczalników ACN, MeOH i kwasu octowego w stosunku 1:1:1;

- zbadanie wpływu czynników środowiskowych na szybkość pobierania badanych analitów przez nanorurki węglowe i wykazanie, że jedynie w przypadku sulfonamidów wpływ na ich pobieranie miały wszystkie badane czynniki środowiskowe, czyli pH wody, zasolenie i obecność kwasów humusowych, a w przypadku beta-blokerów było to tylko zasolenie wody;

- udane zastosowanie opracowanych próbników w monitorowaniu wybranych mikrozanieczyszczeń w wodach powierzchniowych oraz w ściekach oczyszczonych a także możliwość ich prostego regenerowania umożliwiające ponowne wykorzystanie.

To ostatnie uważam za bodaj najważniejszy wniosek z wykonanych badań, ponieważ mając na uwadze tzw. „zieloną chemię” nanorurki węglowe mogą z zachowaniem wysokiej efektywności ekstrakcji być ponownie wykorzystywane w celu monitorowania środowiska wodnego. W tym miejscu zastanawia jedynie do jakiego stopnia mogą być regenerowane proponowane innowacyjne sorbenty

oparte na nanorurkach węglowych, ponieważ z umieszczonych w pracy nieopublikowanych danych wynika, że porównano jedynie nanorurki po jednorazowej regeneracji z nanorurkami niepoddanyymi regeneracji. Innymi słowy czy takie same wartości R_s zachowane będą dla materiałów wielokrotnie poddanych regeneracji. Zastanawia także niezwykle wysoka wartość C_{TWA} (średnie ważone w czasie stężenie) oznaczone w ściekach oczyszczonych dla leku karbamazepiny wynoszące 1659 ng/l i 1616 ng/l dla próbników zawierających nieregenerowane i regenerowane nanorurki węglowe (Tabela 6 na str. 39). Są to wielokrotnie wyższe poziomy stężeń od innych leków obecnych i oznaczonych w próbkach ścieków oczyszczonych jakim są diklofenak i ketoprofen. Obecność tych dwóch ostatnich na wysokich poziomach stężeń nie dziwi, ponieważ są to leki przeciwbólowe powszechnie stosowane i dostępne w aptekach bez recepty natomiast wskazania do stosowania karbamazepiny a także jej ograniczona dostępność sugerowałyby raczej jej obecność na niższym poziomie niż dwóch leków z grupy OTC. Co, zdaniem Doktorantki, tłumaczy takie wysokie wartości dla karbamazepiny i czy nie może to być błąd przy identyfikacji widma MS w trakcie oznaczeń analitycznych? Komentarza ze strony Doktorantki wymaga także wniosek dotyczący wyższości mieszaniny ACN:MeOH:CH₃COOH nad innymi testowanymi rozpuszczalnikami pod względem odzysku analizowanych związków. Czy wyniki potwierdzone analizą statystyczną upoważniają do uogólnienia stwierdzenia, iż trójskładnikowa mieszanina daje faktycznie najwyższy odzysk dla wszystkich badanych związków zarówno na niemodyfikowanych (CNT) jak i modyfikowanych nanorurkach węglowych (COOH-CNT)?

Duże uznanie budzą natomiast dwie prace pogładowe przedstawione w cyklu, które w niezwykle kompleksowy oraz krytyczny sposób przybliżają zagadnienia związane z metodami oznaczania zanieczyszczeń w próbkach środowiskowych. Widać przy tym tytaniczną pracę Doktorantki nad przeglądem i podsumowaniem literatury w opisywanym obszarze. Dość powiedzieć, że jedna z tabel w publikacji P2, umieszczona jest na 22 stronach manuskryptu i w całość opisuje dostępne piśmiennictwo na temat zastosowania polarnych sorbentów do oznaczania zanieczyszczeń.

Powyższe uwagi i pytania nie wpływają na ogólną wartość merytoryczną pracy, którą oceniam bardzo wysoko. Praca doktorska mgr Klaudii Godlewskiej ma walory nowości i oryginalności naukowej. Dysertacja potwierdza wysoką wiedzę i umiejętności Kandydatki do stopnia naukowego doktora nauk chemicznych. Zawiera także elementy wyników potencjalnie atrakcyjne do komercyjnego wykorzystania w opracowywaniu nowych, wielokrotnego użycia materiałów do zastosowania w rutynowych badaniach zanieczyszczeń środowiska wodnego. Rozprawa doktorska mgr Klaudii Godlewskiej spełnia warunki określone w art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789 ze zm.) w związku z art. 179 ust 1 Ustawy z dnia 3 lipca 2018 roku Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1669 ze zm.).

Biorąc powyższe pod uwagę wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie mgr Klaudii Godlewskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego w dyscyplinie nauki chemiczne. Jednocześnie mając na uwadze bardzo duże zaangażowanie Doktorantki w pracę badawczą wyrażone m.in. w postaci pierwszego autorstwa wszystkich prac stanowiących cykl doktoratu, wysoki potencjał komercyjny do wykorzystania użytecznych wyników badań oraz dorobek naukowy Doktorantki, wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

KIEROWNIK ZAKŁADU
Biofarmacji i Farmakokinetyki
prof. dr hab. Michał J. Maruszewski