

Gliwice, 15.08.2026 r.

Recenzja

Rozprawy doktorskiej mgr Dominiki Rapacz-Kinas pt.: " Molekularnie wdrukowywane polimery jako sensory selektywne wobec S-metolachloru"

Przedłożona do recenzji rozprawa została wykonana Katedrze Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem Pani dr hab. Joanny Wolskiej, prof. PWr jako promotora i Pani dr hab. Katarzyny Smolińskiej-Kempisty, prof. PWr jako promotora pomocniczego, specjalistek w zakresie syntezy i modyfikacji polimerów, otrzymywania membran i procesów oczyszczania wód.

Podjęcie tematu pracy doktorskiej związanej z syntezą i charakterystyką inteligentnych polimerów z odciskiem molekularnym selektywnych wobec powszechnie stosowanego herbicydu (S-metolachloru) w celu ułatwienia jego oznaczania w wodach naturalnych, uważam za niezwykle istotne biorąc pod uwagę bezpieczeństwo ludzi, zwierząt i środowiska. Zastąpienie w syntezie rozpuszczalników organicznych wodą oraz prowadzenie reakcji w łagodnych warunkach jest zgodne z koncepcją „zielonej chemii” i również bardzo istotne z punktu widzenia dbałości o środowisko naturalne.

S-metolachlor to substancja czynna należąca do grupy chloroacetanilidów, wykazująca działanie dogłębne i używana jako selektywny herbicyd. Działa poprzez hamowanie wzrostu siewek i syntezy kwasów tłuszczowych w chwastach (głównie jednoliściennych, takich jak chwastnica jednostronna, oraz niektórych dwuliściennych). Przez wiele lat był jednym z najpopularniejszych i najczęściej stosowanych herbicydów dogłębowych na świecie oraz w Unii Europejskiej. Stosuje się go masowo przede wszystkim w uprawach kukurydzy, a także w słoneczniku, soi, burakach czy w warzywnictwie. Z powodu powszechności stosowania substancja ta oraz jej metabolity stały się jednymi z najczęściej wykrywanych zanieczyszczeń w glebach oraz zasobach wodnych. Ze względu na zagrożenie toksykologiczne i środowiskowe, Komisja Europejska

podjęta decyzję o nieodnowieniu zatwierdzenia S-metolachloru, co doprowadziło do całkowitego wycofania środków zawierających tę substancję ze sprzedaży i użycia w Unii Europejskiej w 2024 roku. Woda jest głównym elementem środowiska zagrożonym przez S-metolachlor ze względu na wysoki potencjał substancji i jej metabolitów do wymywania do wód gruntowych i powierzchniowych. W Unii Europejskiej i Polsce obowiązują rygorystyczne normy: dla wody pitnej, zgodnie z unijną Dyrektywą w sprawie jakości wody pitnej, limit dla pojedynczego pestycydu (w tym S-metolachloru) wynosi 0,1 µg/l, a łączna suma wszystkich pestycydów nie może przekraczać 0,5 µg/l. Biorąc pod uwagę konieczność kontrolowania stosowania się do obowiązującego prawa w UE oraz fakt dopuszczenia wspomnianego herbicydu w innych krajach specjalizujących się w uprawach wielkoobszarowych (m.in. USA, Kanada, Brazylia, Argentyna, Australia, kraje Azji i Afryki) podjęte przez Doktorantkę próby opracowania prostej i szybkiej metody analizy tej substancji są celowe i szczególnie ważne z aplikacyjnego punktu widzenia. Wykorzystanie do tego celu nowoczesnych inteligentnych polimerów syntezowanych w łagodnych warunkach i przy użyciu wody jako rozpuszczalnika jest zgodnie z zasadami zielonej chemii i wzmacnia potencjał aplikacyjny prowadzonych badań.

Przedstawiona do oceny praca doktorska jest oparta na 7 publikacjach, które Doktorantka opatrzyła wprowadzeniem zawierającym informacje o problemie oznaczania mikrozanieczyszczeń w wodzie, technice SPE, molekularnie wdrukowywanych polimerach oraz badanym herbicydzie - S-metolachlorze; celem i zakresem pracy; komentarzami przed każdą załączoną publikacją oraz podsumowaniem w formie dyskusji wyników. Dodatkowo praca zawiera streszczenie w języku polskim i angielskim, życiorys oraz dorobek naukowy Doktorantki, wykaz stosowanych skrótów a także wykaz literatury (50 pozycji). Przyszan, że taki niekonwencjonalny układ wkomponowania publikacji w autoreferat stanowi w tym przypadku bardzo przejrzystą całość i ułatwia recenzję. Było to możliwe dzięki temu, że każda kolejna publikacja jest logiczną kontynuacją poprzedniej – od wstępu literaturowego wprowadzającego w zagadnienie oznaczania mikrozanieczyszczeń w próbkach środowiskowych i wykorzystania do tego celu polimerów wdrukowanych molekularnie (P1) poprzez syntezę i charakterystykę fizykochemiczną i sorpcyjną 4 rodzajów materiałów (P2-P6) aż po próbę zastosowania wybranego materiału jako wypełnienia kolumnienki SPE do oznaczania metolachloru w wodach naturalnych (P7). To bardzo duży sukces Doktorantki, że w stosunkowo krótkim czasie wykonywania pracy doktorskiej (4 lata) udało się jej przeprowadzić badania i opublikować je aż w 7 artykułach w znaczących periodykach naukowych. Do pracy nie dołączono osobnych oświadczeń współautorów, ale na podstawie oświadczeń zawartych na końcu każdej publikacji i składu osobowego autorów przedstawionych publikacji (w 6 przypadkach tylko Doktorant, Promotor i Promotor pomocniczy, w ostatniej publikacji jedna dodatkowa osoba) bez wątplenia można stwierdzić, że Pani Dominika Rapacz-Kinas jest głównym autorem tych prac, tym bardziej, że jest ona także autorem korespondencyjnym wszystkich 7 publikacji. Dlatego też sposób przedstawienia pracy doktorskiej w formie cyklu publikacji jest jak najbardziej właściwy.

Prezentowane prace opublikowane zostały w wysokopunktowanych czasopismach z listy JCR o łącznym IF równym 38,4, co jest bardzo dużym osiągnięciem. Na dodatkową uwagę zasługuje fakt, że prace te, choć ukazały się w ostatnich dwóch latach mają już 40 cytowań (baza Scopus, 15.08.2026), co świadczy o ich znaczącym wkładzie w prezentowany obszar nauki. Doktorantka jest także współautorką 3 innych publikacji naukowych o wysokim IF, 4 zgłoszeń patentowych dotyczących rozwiązań prezentowanych w rozprawie doktorskiej oraz współautorem 15 komunikatów i posterów konferencyjnych (w tym wystąpień ustnych na konferencjach międzynarodowych). Dodatkowym dużym atutem dorobku naukowego Doktorantki jest zagraniczna krótkoterminowa (5-11 dniowa) mobilność naukowa w Austrii i Wielkiej Brytanii, prawie trzyletni wolontariat naukowy w Wielkopolskim Centrum Zaawansowanych Technologii w Poznaniu a także współpraca naukowa z krajowymi i zagranicznymi ośrodkami badawczymi oraz udział w kilku grantach badawczych, w tym w jednym, finansowanym przez MNiSW jako kierownik. Doktorantka jest też laureatką licznych nagród dla doktorantów.

Celem recenzowanej pracy było opracowanie i charakterystyka inteligentnych, zgodnych z zasadami zielonej chemii sorbentów polimerowych (typu MIP w wersji blokowej oraz rdzeń–otoczka) reagujących na zmianę temperatury lub pH i selektywnych wobec S–metolachloru, zbadanie ich właściwości fizykochemicznych oraz ustalenie najkorzystniejszych warunków procesów sorpcji i desorpcji (w tym w kolumnienkach SPE) a także podjęcie próby zastosowania wybranego materiału do oznaczania stężenia badanego herbicydu w próbkach rzeczywistych.

W pierwszej publikacji (P1) która jest przeglądem literaturowym opartym na 90 pozycjach literaturowych Autorka dokonała skrupulatnego przeglądu dotyczącego syntezy polimerów wdrukowanych molekularnie selektywnych wobec różnych herbicydów oraz wykazała przydatność tych materiałów w rozwiązywaniu problemów związanych z oznaczaniem mikrozanieczyszczeń w wodach. MIPy były otrzymywane głównie z wykorzystaniem rozpuszczalników organicznych lub mieszanych organiczno-nieorganicznych, istniały tylko 4 prace opisujące syntezę wdrukowanych polimerów z zastosowaniem samej wody jako rozpuszczalnika. W konkluzjach przeglądu Doktorantka wykazała lukę w dotychczasowych badaniach, polegającą na braku publikacji dotyczących syntezy w środowisku wodnym polimeru z odciskiem molekularnym selektywnego wobec szeroko stosowanego w rolnictwie S–metolachloru. W ten sposób Doktorantka z sukcesem wytypowała interesujący naukowo i aplikacyjnie obszar swoich dalszych badań.

W ramach pracy Autorka zsyntezowała cztery rodzaje materiałów sorpcyjnych selektywnych wobec S–metolachloru: polimery blokowe z odciskiem molekularnym (MIP) oraz sorbenty typu rdzeń–otoczka (CS–MIP) z otoczką polimerową naniesioną na zmodyfikowane ziarna PVC (poddane dehydrochlorowaniu i aminowaniu), przy czym oba typy materiałów otrzymano w wariantach reagujących na zmianę temperatury lub pH. Do syntezy polimerów blokowych wykorzystano substraty przyjazne środowisku (zgodnie z zasadami zielonej chemii), stosując wodę jako porofor

i rozpuszczalnik oraz nadsiarczan amonu i N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiaminę jako układ inicjujący reakcję w temperaturze otoczenia. W przypadku polimerów termowrażliwych (P2) jako monomery funkcyjne zastosowano N-izopropylakrylamid, kwas akrylowy oraz akryloamid, a jako środek sieciujący N, N'-metylenobis(akrylamid) (MBAA). Z kolei dla polimerów pH-wrażliwych (P4) monomery funkcyjne stanowiły kwas akrylowy i akryloamid (usieciowane również za pomocą MBAA). Na podstawie badań właściwości sorpcyjnych wybrano najkorzystniejsze składniki mieszanin reakcyjnych, a tym samym wykazano możliwość otrzymywania nowych MIPów z odciskiem molekularnym S-metolachloru w środowisku wodnym, pomimo trudności związanych z nienajlepszą rozpuszczalnością badanego herbicydu w wodzie.

Bazując na mieszaninach reakcyjnych wykorzystywanych przy syntezie sorbentów blokowych Doktorantka otrzymała także sorbenty typu rdzeń-otoczka, stwierdzając, że w przypadku obu otrzymanych materiałów (termo i pH-wrażliwych) najbardziej efektywne – pod względem wartości współczynnika wdrukowania (IF), zużycia reagentów i czasu syntezy – jest naniesienie pojedynczej warstwy polimeru z wykorzystaniem środowiska wodnego, co bardzo dobrze wpisywało się w założone cele – syntezę zgodną z zasadami zielonej chemii. Zgadzam się z jednocześnie z Doktorantką, że otrzymywanie sorbentów typu rdzeń-otoczka wymaga modyfikacji cząstek PVC, obejmującej reakcję dehydrochlorowania i aminowania, oraz oczyszczania produktów po każdym etapie a także zastosowania alkoholu do desorpcji herbicydu, co sprawia, że polimery blokowe wydają się być bardziej „zielone”.

Wartym uwagi jest fakt, że każdorazowo Doktorantka otrzymywała odpowiadający danemu MIPowi polimer bez odcisku molekularnego (NIP), stosując takie same warunki syntezy. Dzięki temu możliwe było porównanie obu materiałów i wykazanie selektywności MIPów wobec metolachloru.

Wszystkie otrzymane przez Doktorantkę materiały zostały wnikliwie scharakteryzowane fizykochemicznie. Wykorzystano spektroskopię w podczerwieni (IR), skaningową mikroskopię elektronową (SEM), wyznaczanie stopnia pęcznienia a także analizę termogravimetryczną (TGA), technikę dynamicznego rozpraszania światła (DLS) i metodę BET (wyznaczanie powierzchni właściwej) w przypadku MIPu pH-wrażliwego typu rdzeń-otoczka. Przeprowadzone badania potwierdziły umiejętność charakteryzowania materiałów przez Doktorantkę. Przykładowo, badania IR wykazały taką samą budowę chemiczną odpowiednich polimerów blokowych MIP i NIP, a także udowodniły pomyślne naniesienie warstwy MIP i NIP na rdzeń PCV. Obecność naniesionej warstwy polimeru na rdzeń PCV potwierdzono także analizą SEM, możliwe było także oszacowanie grubości tej warstwy. Analiza SEM wykazała też nieregularną strukturę powierzchni zarówno dla MIPu, jak i NIPu, a także zwiększoną porowatość powierzchni dla polimeru z odciskiem molekularnym. W przeciwieństwie do blokowych polimerów termowrażliwych MIPy i NIPy pH-wrażliwe różniły się od siebie porowatością w całym zakresie pH.

Otrzymane przez Doktorantkę materiały zostały scharakteryzowane także pod kątem ich zdolności sorpcyjnych i selektywności wobec S-metolachloru. Doktorantka przeprowadziła szerokie badania sorpcji badanego herbicydu w układzie statycznym, stosując do ich opisu 3 lub 4 modele izoterm (Langmuira, Freundlicha, Dubinina-Radushkevicha, Scatcharda), co wykracza ponad standardowe metody opisu sorpcji w literaturze. W badaniach nad kinetyką procesu Autorka wyznaczyła parametry kinetyczne, stosując dwa podstawowe modele kinetyczne: pseudo-pierwszego rzędu (PFO), pseudo-drugiego rzędu (PSO) oraz w niektórych przypadkach dodatkowo model dyfuzji wewnątrzcząstkowej Webera-Morrisa oraz model dyfuzji wg. Prawa Ficka. Doktorantka na ogół sprawnie poradziła sobie z wyznaczeniem parametrów sorpcji stosując prawidłowe wzory i jednostki (w tym pojemności sorpcyjnej, dopasowania wyników do modeli izoterm oraz modeli kinetycznych). Na podstawie wyznaczonych pojemności sorpcyjnych m.in. wytypowała najlepsze otrzymane materiały do dalszych badań i w niektórych przypadkach potwierdziła wyższe pojemności sorpcyjne dla polimerów z odciskiem molekularnym niż dla odpowiadających im NIPów. Wskazuje to na duży sukces i osiągnięcie zakładanego celu pracy. Doktorantka szeroko omówiła dopasowanie danych doświadczalnych do stosowanych modeli izoterm i kinetycznych podkreślając złożoność procesów zachodzących na badanych materiałach. W tym miejscu nieco brakuje mi nawiązania tych rozważań do docelowego wykorzystania otrzymanych polimerów (np. powiązania kinetyki sorpcji z wyznaczanym później najkorzystniejszym czasem inkubacji na kolumnie SPE, a tym samym kontaktu analitu z sorbentem). Wyniki te można natomiast potraktować jako wartościowy aspekt naukowo-poznawczy pracy. Spośród wielu zaprezentowanych wyników, poprawność zaledwie kilku budzi moje wątpliwości, które mam nadzieję, zostaną wyjaśnione podczas obrony.

W celu sprawdzenia możliwości zastosowania otrzymanych materiałów jako wypełnień kolumnienek SPE do selektywnego zatężania S-metolachloru i jego oznaczania metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej Doktorantka przeprowadziła także bardzo istotne badania w układzie dynamicznym. W początkowej fazie badań (P3) Doktorantka wytypowała najlepsze techniczne rozwiązanie kolumnienki SPE polegające na zastąpieniu dolnego spieku utrzymującego materiał w kolumnie warstwami waty i bibuły, które nie były blokowane polimerem i nie utrudniały wypływu cieczy z kolumny – wypływ sterowany był podciśnieniem utrzymywanym przez pompę próżniową, aczkolwiek prędkość przepływu czy też czas kontaktu analitu z sorbentem nie zostały tu podane. W dalszych badaniach (P4-P7) na kolumnienkach SPE wypełnionych badanymi materiałami Doktorantka badała jak czas inkubacji (różne zakresy dla różnych materiałów, generalnie 1 min – 5 h), czyli czas kontaktu porcji roztworu (a tym samym analitu) z sorbentem, wpływa na pojemność sorpcyjną zastosowanego wypełnienia, tym samym zmieniając tryb tego procesu z przepływowego na okresowy. Najbardziej korzystny czas inkubacji dla polimeru blokowego pH-wrażliwego wynosił 4 h. Dla MIPu rdzeń-otoczka termowrażliwego skrócił się do 30 minut a dla pH-wrażliwego do 10 minut.

Kolejnym ważnym krokiem było wykonanie badań desorpcji badanego analitu z wytworzonych materiałów, co było niezbędne do osiągnięcia celu pracy. Badania prowadzono na kolumnkach SPE wypełnionych badanymi sorbentami z zasorbowanym metolachlorem, stosując jako eluent wodę o różnym pH i temperaturze a także mieszaniny woda – etanol w różnym stosunku. Podobnie jak w przypadku badań sorpcji, desorpcję badano w układzie okresowym z czasem inkubacji wynoszącym 15-75 minut. Najlepsze warunki desorpcji wyznaczano także w oparciu o selektywność wymywania innych herbicydów ze złoża (P5, P7). Do opisu desorpcji wyznaczano jasno zdefiniowany wskaźnik RF (współczynnik regeneracji), będący stosunkiem masy herbicydu wymytego z kolumny do masy herbicydu zasorbowanego na kolumnie wyrażonym w procentach oraz wielkość nazwaną desorpcją.

W ramach badań sorpcji-desorpcji Autorka ustaliła, że w zależności od rodzaju sorbentu, kolumnkę SPE z badanymi wypełnieniami można użyć do 3 razy bez starty jej efektywności, przy czym w przypadku materiałów typu rdzeń–otoczka z warstwą molekularnie wdrukowanego polimeru, regeneracja złoża po takim cyklu wymagała czterokrotnego odmycia jej etanolem, przypuszczalnie, jak słusznie zauważyła Doktorantka, ze względu na silne wiązanie metolachloru z podłożem – modyfikowanym PVC.

W celu oszacowania selektywności przygotowanych sorbentów wobec metolachloru, Doktorantka przeprowadziła badania sorpcji także dla innych herbicydów (atrazyny, glifosatu, fenoksaprop–P–etylu, 2,4-D, mezotrionu) i na ich podstawie wyznaczyła kolejno: współczynnik podziału sorbent/roztwór (K) dla herbicydu na sorbencie z odciskiem molekularnym i na odpowiadającym mu sorbencie bez odcisku, wskaźnik wdrukowania (IF) będący stosunkiem współczynnika podziału wyznaczonego dla MIPu i NIPu oraz finalnie wskaźnik selektywności będący stosunkiem wskaźnika wdrukowania dla metolachloru i porównywanego herbicydu. Wskaźnik selektywności, w zależności od rodzaju sorbentu, sposobu prowadzenia sorpcji (badania równowagowe oraz w kolumnie SPE) oraz herbicydu względem którego go wyznaczono, wahały się w granicach 1,7 – 33. Zdefiniowany w ten sposób wskaźnik selektywności obrazuje na ile wdrukowanie molekularnego odcisku polepszyło sorpcję metolachloru na danym sorbencie względem sorbentu bez odcisku w porównaniu do innych herbicydów i tym faktycznie można udowodnić istnienie odcisku molekularnego. Jednocześnie według mnie wielkość ta nie jest najlepszym wskaźnikiem przesądzającym o selektywności tego danego MIPu względem metolachloru, szczególnie jeśli jego odpowiednik NIP ma duże powinowactwo do innego herbicydu. Jest to dobrze widoczne na przykładzie wyników z publikacji P4 zawartych w tabeli 7 (str. 65). Współczynnik podziału sorbent/roztwór (K) na MIPie wynosi 8,8 i 11,3 odpowiednio dla metolachloru i atrazyny. Oznacza to, że na sorbencie, w tych samych warunkach, zatrzymało się więcej atrazyny niż metolachloru a tym samym sorbent nie będzie preferencyjnie zatrzymywał metolachloru, choć obliczony wskaźnik selektywności wynosi 2,7.

Właściwości sorpcyjne poszczególnych MIPów i NIPów Autorka przetestowała również na symulowanych próbkach rzeczywistych, sporządzonych na matrycy wody wodociągowej z dodatkiem metolachloru (najczęściej 30 mg/l), przeprowadzając proces sorpcji zarówno w trybie równowagowym jak i w kolumnach SPE. Wyniki w większości przypadków były zbliżone do tych otrzymanych bez matrycy. Bezspornym jest, że wykonane badania przybliżyły możliwość wykorzystania badanych materiałów w praktyce.

W ostatniej publikacji Doktorantka przedstawiła badania, w których podjęła próbę oznaczenia metolachloru w próbkach rzeczywistych – wodzie z rzeki Stobrawy i ze stawu znajdujących się w pobliżu upraw kukurydzy. Biorąc pod uwagę spodziewane stężenie herbicydu (np. na podstawie informacji we wstępie do publikacji 4, gdzie maksymalne zawartości herbicydu oznaczone w wodach powierzchniowych w Stanie Minesota były równe 37,9 µg/l) oraz limity wykrywalności i oznaczalności dla stosowanej metody analitycznej HPLC, odpowiednio 113 i 142 µg/l (P5 str. 80 i P6 str. 94), oraz fakt braku możliwości załadowania analitu w zastosowanej metodyce (inkubowano 2 ml roztworu wyjściowego w kolumnie SPE i w zależności od wersji wymywano 2-4 porcjami eluentu (nie podano ich objętości), więc mogło tu dochodzić nawet do rozcieńczenia analitu) wynik eksperymentu nie był raczej zaskakujący. Podjęta próba załadowania w układzie przepływowym nie przyniosła także oczekiwanego rezultatu, choć w mojej opinii mogłaby, gdyby przepuszczono przez kolumnkę więcej niż 50 ml próbki (np. 1000 krotnie załadowanie) i odpowiednio kontrolowano prędkość przepływu, a tym samym czas kontaktu analitu z sorbentem (Autorka nie wspomina o tych parametrach). Oczywiście próbka mogła w ogóle nie zawierać badanego herbicydu. Uważam natomiast, że wykonany następnie eksperyment z dodatkiem metolachloru (30 mg/l) do wód naturalnych (z rzeki i stawu) jeszcze lepiej wykazałby potencjał otrzymanych sorbentów, gdyby dodatek analitu odpowiadał jego prawdopodobnej zawartości (poziom µg/l). W ramach tego eksperymentu zbadano pojemność sorpcyjną kolumnki SPE w trybie okresowym z inkubowaniem przygotowanego roztworu, a następnie z sukcesem udało się zdesorbować ponad 90% zatrzymanego na kolumnie metolachloru poprzez jego elucję trzema porcjami 100% etanolu. Dodatkowo sprawdzono jak przygotowanie wstępne badanych wód powierzchniowych, tj. mikrofiltracja i ultrafiltracja wpływają na otrzymane wyniki. W konkluzjach uznano takie przygotowanie wstępne za zbędne, co pozwoliło uniknąć skomplikowania metody oznaczania metolachloru z użyciem wytworzonych kolumnek SPE. I choć Doktorantka zadeklarowała, że „otrzymane materiały mogą być wykorzystywane w procesie monitorowania stężenia oraz oznaczania zawartości herbicydu S–metolachloru w wodach powierzchniowych, a także w wodzie pitnej czy wodach pochodzących z oczyszczalni ścieków” to trochę zabrakło mi tu zaprezentowania na badanym przykładzie, jak miałyby wyglądać kompletna analiza metolachloru z wykorzystaniem kolumnki SPE, bazując na otrzymanych wynikach sorpcji i desorpcji.

Przedstawione przez Doktorantkę wyniki badań nad syntezą i charakterystyką „inteligentnych” polimerów z odciskiem molekularnym selektywnych wobec powszechnie

stosowanego herbicydu (S–metolachloru) w celu ułatwienia jego oznaczania w wodach naturalnych oraz ich interpretacja są nie tylko cenne z poznawczego punktu widzenia i dla rozwoju dyscypliny naukowej, ale wskazują na potencjał otrzymanych materiałów do zastosowania w praktyce. Autorka opracowała metodykę syntezy materiałów sorpcyjnych w łagodnych warunkach i przy użyciu wody jako rozpuszczalnika co jest zgodnie z zasadami zielonej chemii i zasługuje na uznanie. Otrzymane wyniki zachęcają do dalszych prac zbliżających otrzymane materiały do wykorzystania w praktyce, takich jak badania na roztworach rzeczywistych, także w układzie przepływowym oraz szerzej zakrojone badania obejmujące opracowanie kompletnych procedur analitycznych do oznaczania śladowych ilości metolachloru w wodach naturalnych.

Mimo że wszystkie wchodzące w skład cyklu publikacje podlegały już recenzjom na etapie wydawniczym – co mogłoby sugerować, że rola obecnego recenzenta sprowadza się głównie do wskazania istotnych osiągnięć naukowych – to jednak do moich obowiązków należy również podjęcie naukowej polemiki z Autorką. Poniżej przedstawiam pytania i komentarze, które nasunęły mi się podczas analizy rozprawy. Mam nadzieję, że część z nich posłuży Doktorantce jako pomocne wskazówki w jej dalszej pracy naukowej.

1. W pracy pojawiają się określenia, które są według mnie niepoprawne, a niektóre z nich są niestety nagminnie stosowane w różnych pracach naukowych i potem powielane przez młodych naukowców:

- optymalizacja – termin ten jest w recenzowanej pracy używany przy każdej okazji wyboru warunków, a nigdzie w pracy nie spotkałam się z opisem, jak została ona przeprowadzona. Optymalizacja wymaga podania kryterium optymalizacji (np. minimalnej albo maksymalnej wartości do której dążymy) i użycia narzędzia do optymalizacji, które wskaże nam na podstawie modelu matematycznego przy jakich parametrach tę wartość osiągamy. Bez tego stosujemy po prostu racjonalny wybór najkorzystniejszych czy najlepszych (a nie optymalnych czy najbardziej optymalnych) parametrów i tak powinno być to nazywane;

- metodologia (str. 70, 74, 75, 76, 87, 118) – używana zamiast metodyka (lub metodology vs method), metodologia może opisywać strategię badań czy podejście do nich, natomiast metodyka to opis narzędzi, kroków czy technik według których wykonujemy dany eksperyment;

- w pracy zamiennie stosowane są pojęcia adsorpcja i absorpcja (adsorption i absorption) (np. str. 15, 36, 39, 40, 48, 63, 76, 77, 87, 89, 94, 112, 113, 118), wygląda to na literówkę, ale bardzo istotną, sama absorpcja jest tu terminem niepoprawnym, a ogólnie przy złożonych procesach lepiej stosować pojęcie sorpcja;

- w pracy zamiennie stosowane jest intraparticle diffusion i interparticle diffusion (str. 50), wygląda na przejęzyczenie, ale istotne;

- „zaprojektowanie warunków sorpcji herbicydu na wszystkich rodzajach sorbentu” (str. 17) – to modne ostatnio określenie, ale tu niepoprawne, możemy ewentualnie zaprojektować budowę cząsteczki, która będzie miała dane właściwości, natomiast możemy zbadać lub wyznaczyć parametry sorpcji i na tej podstawie wybrać np. najlepsze warunki do jej prowadzenia;

- str. 106: jest sulfur (VI) zamiast sulphate(VI);

- str. 97: jest dyfuzja filmowa (dosłowne tłumaczenie z języka angielskiego – film diffusion) zamiast dyfuzja w warstwie granicznej;

- str. 66, 75: jest reals samples, powinno być real samples.

2. W pracy Autorka wyznaczała współczynnik podziału K dla danego herbicydu i sorbentu, definiując go różnie w różnych publikacjach:

P2 (str. 38): jako stosunek ilości metolachloru zasorbowanego na 1 g polimeru i ilości metolachloru w równowadze w 1 ml roztworu, stosując wzór: $K=(q \times p)/C_e$

gdzie: p – gęstość roztworu metolachloru (g/l), C_e – stężenie równowagowe metolachloru (mg/l), q – pojemność sorpcyjna (mg/g);

P3 (str. 54): jako wielkość ukazującą różnicę pomiędzy stężeniem herbicydu w roztworze przed i po sorpcji, stosując wzór: $K=((C - C_e) \times p)/C_e$

gdzie: p – gęstość roztworu herbicydu (g/l), C – stężenie początkowe herbicydu (mg/l), C_e – stężenie równowagowe herbicydu (mg/l);

P4, P5 (str. 62, 78): jako wielkość ukazującą różnicę pomiędzy stężeniem herbicydu w roztworze przed i po sorpcji, stosując wzór: $K=(q \times p)/C_e$

gdzie: p – gęstość roztworu (g/l), C_e – stężenie równowagowe herbicydu (P4: $\mu\text{mol/l}$ i P5: $\mu\text{g/l}$), q – pojemność sorpcyjna (P4: $\mu\text{mol/g}$, P5: $\mu\text{g/g}$);

Która z tych definicji i który ze wzorów jest poprawny?

3. W publikacji P2 podane w tabeli 4 (str. 39) pojemności sorpcyjne uzyskane wg. opisu (str. 37) dla stężenia początkowego metolachloru 30 mg/l różnią się znacząco (prawie 10-krotnie) od pojemności sorpcyjnych uzyskanych w tych samych warunkach (0,2 g sorbentu i 20 ml roztworu) dla podobnych stężeń przedstawionych na wykresie izoterm adsorpcji (wykres 1, str. 40). Z czego wynika ta różnica?

4. Dlaczego do użycia kolumnienek SPE zastosowano podejście polegające na inkubacji przez określony czas niewielkiej ilości próbki w kolumnie, zamiast klasycznego przepuszczania przez kolumnkę dużych objętości roztworów (nawet 1 litra) w celu załadowania i wyodrębnienia analitu z matrycy a następnie wymyciu go niewielką objętością eluentu? Jak w takim układzie miałyby wyglądać załadowanie analitu, czy np. polegałoby to na kontaktowaniu wielu małych porcji roztworu przez określony czas na tej samej kolumnie w celu otrzymania pożądanego (powyżej LOQ metody HPLC) stężenia analitu w roztworze po desorpcji?

5. W tabeli 1 na stronie 61 (P4) przy stosowanych składach mieszanin polimeryzacyjnych (podane są tam stosunki poszczególnych reagentów względem siebie i rodzaj rozpuszczalnika) podane są odnośniki literaturowe, czy to oznacza, że w tym przypadku skład podstawowego polimeru (NIPu pH-wrażliwego) był zaczerpnięty z literatury, a w pozostałych przypadkach (polimer blokowy termowrażliwy i sorbenty rdzeń-otoczka) były to autorskie kompozycje?

6. W publikacji P5, na wykresie 2 (str. 77) oprócz izoterm adsorpcji wyznaczonych w układzie statycznym po 24 godzinach kontaktu pojawiają się „izotermy adsorpcji” wyznaczone po 10, 30 i 60 minutach inkubacji na kolumnie SPE. Z opisu i analizy danych na wykresach 3 - 5 (str. 77-78) wynika, że do wyznaczania parametrów dla poszczególnych modeli izoterm (Langmuira, Freundlicha oraz Dubinina–Radushkevicha) użyto wyników uzyskanych po 10 minutach. Na jakiej podstawie uznano, że po tym czasie układ osiągnął równowagę? Podobnie w publikacji P7 z opisu metodyki wynika, że parametry modeli izoterm zostały wyznaczone z danych uzyskanych na kolumnienkach SPE uzyskanych w różnym czasie i pytanie czy one były równowagowe?

7. W publikacjach P4 (str. 62) i P7 (str. 110) - do kolumnienki SPE o pojemności 1 ml wprowadzano sorbent, aktywowano go wodą, a następnie inkubowano go z 2 ml roztworu herbicydu. Czy robiono to etapowo?

8. W publikacji P4 i P5 pojawia się wielkość nazwana desorpcją, wyrażona wzorem $D = (C_{i(j)} \cdot V) / m$, gdzie: $C_{i(j)}$ (mg/l) to stężenie herbicydu (i – metolachlor, j – inne herbicydy), V (ml) (P4) lub (l) (P5) to objętość roztworu użytego do desorpcji, m (g) – masa sorbentu. Bez podania o jakie stężenie chodzi, jej sens fizyczny jest niejasny, tym bardziej, że w publikacji P4 na wykresach 3 i 4 (str. 66) występuje ona w procentach, a w publikacji P5 w ogóle nie ma wyników dotyczących tej wielkości (są tylko wyniki RF (%)). Co to za wielkość i do czego służy?

9. W artykule 5 (str. 71 i 79) Doktorantka opracowała empiryczne równanie, na podstawie, którego można obliczyć stężenie metolachloru w próbce (C) : $C = 6,66 \times D_{H_2O}$

gdzie: D_{H_2O} - suma stężeń metolachloru w dwóch procesach desorpcji wodą o temperaturze 4°C. Uwzględniono tu, że współczynnik regeneracji w tych warunkach wynosi 15% (stąd współczynnik 6,66). Z opisu eksperymentu wynika, że przed desorpcją metolachloru wodą, zastosowano 10%

roztwór etanolu, który wymył większość innych herbicydów i 23% metolachloru. Czy uwzględniono tę wartość w opracowanym wzorze i jakie inne przesłanki w całej procedurze muszą zachodzić aby równanie dawało poprawne wyniki?

10. W ostatniej pracy (P7), zaprezentowano próbę oznaczenia metolachloru w próbkach rzeczywistych wody z rzeki i jeziora z użyciem kolumnienki SPE wypełnionej opracowanym materiałem. Ze względu na zbyt niskie stężenie analitu, nawet po przepuszczeniu 50 ml próbki przez kolumnkę SPE (klasyczne podejście do SPE) nie udało się oznaczyć metolachloru w próbkach. Proszę powiedzieć, co przesądziło o przepuszczeniu tylko 50 ml a nie np. 1 litra próbek przez sorbent, skoro spodziewane stężenia analitu były raczej niskie i czy kontrolowana była prędkość przepływu próbki przez kolumnę a tym samym czas kontaktu analitu z sorbentem?

11. W pracy (P7) do rzeczywistych próbek wód powierzchniowych dodano określoną ilość metolachloru i zbadano jego ilość zasorbowaną na kolumnie SPE, obliczając jednocześnie jej pojemność sorpcyjną, a także wyznaczono współczynnik regeneracji. Jakie następne kroki należałoby wykonać aby faktycznie opracować metodę oznaczania metolachloru z użyciem przygotowanej kolumnienki SPE i sprawdzić jej poprawność (informacje o walidacji metody HPLC znalazłam w artykułach P5 str. 80 i P6 str. 94, ale dotyczyły one samej używanej w badaniach metody HPLC bez wstępnego przygotowania SPE).

12. Dlaczego w analizie wód powierzchniowych (P7, str. 106) spośród kationów oznaczono tylko sód i potas a nie uwzględniono jonów wapnia i magnezu?

13. W pracy pojawia się wiele stwierdzeń dotyczących porównania jakiś wartości między sobą (np. pojemności sorpcyjnej uzyskanej na MIPie i NIPie, odzysku przy desorpcji uzyskanej w różnych temperaturach czy też po zastosowaniu różnych eluentów). Dobrą praktyką jest stosowanie w takich przypadkach testu statystycznego do oceny istotności różnic uzyskanych wartości średnich. W ten sposób można bezspornie stwierdzić czy uzyskane wartości średnie różnią się od siebie istotnie czy nie przy założonym poziomie istotności. Czy takie testy były stosowane w pracy?

14. W przyszłych badaniach zachęcam do zwrócenia większej uwagi na liczbę miejsc znaczących (szczególnie przy uprawianiu nauki w dziedzinie inżynierjno-technicznej), powinna być ona dostosowana do precyzji z jaką wyznaczona jest dana wielkość. Przykładowo w tekście na stronie 39 podano wartość $0,931 \pm 0,263$ lub $0,463 \pm 0,281$, na stronie 42 (tabela 7) podano wartości 2,5751; 2,2085; -11030,1556; -19744,6610, na stronie 65 (tabela 7) podano wartości 11,286; 19,410 itd.

Powyższe uwagi nie zmniejszają wysokiej wartości poznawczej ocenianej pracy a także jej wkładu do dyscypliny inżynieria chemiczna i dyscyplin pokrewnych. Zaprezentowane przez Doktorantkę wyniki badań oraz ich interpretacja stanowią oryginalny, istotny wkład w rozwój nauki dotyczący syntezy i charakterystyki „inteligentnych” polimerów z odciskiem molekularnym

selektywnych wobec S–metolachloru, a tym samym potwierdzają jej umiejętności w zakresie prowadzenia badań naukowych oraz wiedzę teoretyczną z zakresu dyscypliny inżynieria chemiczna. Recenzowana praca stanowi zbiór 7 opatrzonych komentarzem powiązanych tematycznie artykułów naukowych, które zostały opublikowane w czasopismach o dużym współczynniku oddziaływania tj. Journal of Environmental Chemical Engineering (IF=7,2), Talanta (IF=6,1), Scientific Reports (IF=3,9), Journal of Water Process Engineering (IF=6,7), Analytica Chimica Acta (IF=6,0), Molecules (IF=4,6), co bezspornie potwierdza oryginalność prowadzonych badań i zasługuje na duże uznanie.

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr Dominiki Rapacz–Kinas spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim określonym w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z dnia 2024 r. poz. 1571 z późn. zm.). W związku z powyższym zwracam się do Wysokiej Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie recenzowanej pracy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.