

RECENZJA

osiągnięcia habilitacyjnego pt.

„Zastosowanie wielościennych nanorurek węglowych i innych alternatywnych materiałów sorpcyjnych w oczyszczaniu wody oraz ekstrakcji i zatężaniu analitów o zróżnicowanej polarności”
oraz dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego dr Moniki Paszkiewicz

Pani Monika Paszkiewicz jest absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Pracę magisterską wykonała pod kierunkiem prof. Ewy Siedleckiej. Doktorat zatytułowany: *„Badania strukturalne antygenów somatycznych bakterii Salmonella Uccle O:3,53 i Salmonella Uccle O:3 oraz Salmonella Dahlem O:48”* Kandydatka wykonała w tej samej uczelni pod kierunkiem prof. dr hab. Janusza Szafranka a recenzentami tej dysertacji byli prof. dr hab. Osman Achmatowicz i prof. dr hab. inż. Zbigniew Maćkiewicz. Stopień naukowy doktora Kandydatka zdobyła we październiku 2008 r. W latach 2008-2009 pracuje jako st. referent techniczny a od 2009 jest adiunktem na swoim macierzystym Wydziale. W okresie od listopada 2012 do końca października 2013 dr M. Paszkiewicz odbyła roczny staż naukowy w Interdisciplinary Center for Nanotoxicity, Jackson State University, USA, W marcu 2019 roku wystąpiła do Centralnej Komisji ds. Stopni i Tytułów z pismem o wszczęcie procedury habilitacyjnej. Centralna Komisja powołała Komisję habilitacyjną w dniu 6 czerwca 2019.

Ocena osiągnięcia habilitacyjnego.

Pani dr Monika Paszkiewicz przedstawiła swoje osiągnięcie habilitacyjne w formie 12 tematycznie powiązanych publikacji, które ukazały się w latach 2016-2019. Dziesięć z tych publikacji dotyczy wielościennych nanorurek węglowych, dwie innych materiałów ekstrakcyjnych. Tytuł osiągnięcia habilitacyjnego jest nieprecyzyjny. Żadna praca w sensie *stricto* nie dotyczy oczyszczania wody (ani ścieków), a więc tytuł powinien brzmieć raczej *„Zastosowanie wielościennych do ekstrakcji niektórych zanieczyszczeń wody ...”*.

[H1] A. Białk-Bielińska, J. Kumirska, M. Borecka, M. Caban, **M. Paszkiewicz**, K. Pazdro, P. Stepnowski, Selected analytical challenges in the determination of pharmaceuticals in drinking/marine waters and soil/sediment samples, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* (2016) 121, 271–296,

[H2] A. Jakubus, **M. Paszkiewicz***, P. Stepnowski, Carbon nanotubes application in the extraction techniques of pesticides: A Review, *Critical Review in Analytical Chemistry* (2017) 47, 76–91,

[H3] **M. Paszkiewicz***, A. Jakubus, M. Tyma, P. Stepnowski, Recent applications of carbon nanotubes as sorbents for the extraction of pharmaceutical residues, *Current Analytical Chemistry* (2016) 12, 268–279,

[H4] M. Toński, J. Dożonek, **M. Paszkiewicz**, J. Wojsławski, P. Stepnowski A. Białk- Bielińska, Preliminary evaluation of the application of carbon nanotubes as potential adsorbents for the elimination of selected

anticancer drugs from water matrices, *Chemosphere* (2018) 201, 32–40,

[H5] J. Wojstowski, A. Białk-Bielińska, **M. Paszkiewicz**, M. Toński, P. Stepnowski, J. Dołżonek, Evaluation of the sorption mechanism of ionic liquids onto multi-walled carbon nanotubes, *Chemosphere* (2018) 190, 280–286,

[H6] **M. Paszkiewicz***, M. Caban, A. Bielicka-Gieldoń, P. Stepnowski, Optimization of a procedure for the simultaneous extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and metal ions by functionalized and non-functionalized carbon nanotubes as effective sorbents, *Talanta* (2017) 165, 405–411,

[H7] **M. Paszkiewicz***, C. Sikorska, D. Leszczyńska, P. Stepnowski, Helical multi-walled carbon nanotubes as an efficient material for the dispersive solid-phase extraction of low and high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons from water samples: theoretical study, *Water, Air and Soil Pollution* (2018) 229, 253,

[H8] A. Jakubus, M. Gromelski, K. Jagiello, T. Puzyn, P. Stepnowski, **M. Paszkiewicz***, Dispersive solid-phase extraction using multi-walled carbon nanotubes combined with liquid chromatography–mass spectrometry for the analysis of β -blockers: Experimental and theoretical studies, *Microchemical Journal*, (2019) 146, 258–269,

[H9] A. Jakubus, K. Godlewska, M. Gromelski, K. Jagiello, T. Puzyn, P. Stepnowski, **M. Paszkiewicz***, The possibility to use multi-walled carbon nanotubes as a sorbent for dispersive solid-liquid extraction of selected pharmaceuticals and their metabolites: effect of extraction condition, *Microchemical Journal*, (2019) 146, 1113–1125,

[H10] A. Jakubus, M. Tyma, P. Stepnowski, **M. Paszkiewicz***, Application of passive sampling devices based on multi-walled carbon nanotubes for the isolation of selected pharmaceuticals and phenolic compounds in water samples – possibilities and limitations, *Talanta*, (2017) 164, 700–707,

[H11] D. Wirkus, A. Jakubus, R. Owczuk, P. Stepnowski, **M. Paszkiewicz***, Development and application of novelty pretreatment method for the concurrent quantitation of eleven water-soluble B vitamins in ultrafiltrates after renal replacement therapy, *Journal of Chromatography B*, (2017) 1043, 228–234,

[H12] R. Owczuk, A. Dylczyk-Sommer, J. Wojciechowski, **M. Paszkiewicz**, M. Wujtewicz, P. Stepnowski, P. Twardowski, W. Sawicka, M. Domżałski, M.A. Wujtewicz, The influence of epidural blockade on gut permeability in patients undergoing open surgical repair of abdominal aortic aneurysm, *Anaesthesiology Intensive Therapy* (2016) 48, 122–127

Prace wchodzące w skład osiągnięcia habilitacyjnego opublikowano w czasopiśmie, których współczynniki wpływu mieszczą się między 1,306 a 4,427 oprócz jednej publikacji, która ukazała się w polskim czasopiśmie *Anestezjologia, Intensywna Terapia* nie posiadającym IF. Wszystkie prace są wieloautorskie: od 3 do 10-ciu autorów. Zgodnie z podawanym przez Kandydatkę procentowym udziałem w tych publikacjach Jej wyliczony udział w sumarycznym współczynniku IF wynosiłby ok. 51,7%. W ośmiu z 12 publikacji p. dr M. Paszkiewicz jest autorem korespondencyjnym. We wszystkich publikacjach współautorem jest prof. P. Stepnowski. Publikacje H1-H12 nie są ponumerowane chronologicznie. Pierwsze trzy prace cyklu habilitacyjnego [H1-H3] to prace przeglądowe. Prace przeglądowe znakomicie potwierdzają znajomość literatury przedmiotu ale jednak w zestawie prac wchodzących w skład osiągnięcia habilitacyjnego oczekuje się raczej prac badawczych, potwierdzających zdolność habilitanta do prowadzenia samodzielnej pracy

badawczej. Praca [H1] wykorzystana już została przez główną jej autorkę (dr hab. A. Białk-Bielińską) jako jedna z prac Jej osiągnięcia habilitacyjnego. Praca [H3] jest najbardziej tematycznie zbliżona do całego zestawu prac osiągnięcia habilitacyjnego dlatego zapoznałem się z nią bardziej szczegółowo ale jeśli porównać wnioski z tej pracy z wnioskami z publikacji Ravelo-Perez (J.Chrom. A. 2010) kilka lat wcześniejszej, to właściwie niewiele się zmieniło, rozważania o cenie nanorurek jako adsorbentów do SPE, oczekiwania komercjalizacji pozostały te same. Moje zdziwienie budził także brak jakiegokolwiek wzmianki o wpływie adsorpcji naturalnej materii organicznej na rurkach węglowych i jej wpływie na wyniki ekstrakcji w SPE, chociaż od lat wiadomo, że i kwasy fulwowe i huminowe ulegają adsorpcji na takich powierzchniach.

Pierwsza publikacja badawcza cyklu to praca H4 dotycząca adsorpcji niektórych leków antynowotworowych na kilku rodzajach nanorurek węglowych. Według autorów najwyższą pojemnością adsorpcyjną charakteryzuje się materiał o najwyższej powierzchni właściwej co nie jest chyba rezultatem niespodziewanym. Materiał ten wg. Kandydatki charakteryzuje się wartością pH_{pzc} 2,7. Moim zdaniem brakuje mi trochę wyjaśnienia czym spowodowana jest tak niska wartość tego parametru, jakie grupy potencjalotwórcze stoją za tą wartością? Warto zauważyć, że nawet wprowadzenie grup karboksylowych na powierzchnię rurek nie obniża tak mocno wartości pH_{pzc} . Relatywna niezależność adsorpcji trzech badanych leków od pH sugeruje, że to oddziaływania hydrofobowe są odpowiedzialne za adsorpcję, chociaż współczynniki podziału tych leków wskazują na niewielką hydrofobowość ich cząsteczek. Zbadano także zależność adsorpcji od siły jonowej i tu także brak jest istotnej zależności co potwierdza oddziaływania hydrofobowe jako odpowiedzialne za adsorpcję. Ale jeśli tak to chyba należałoby zbadać wpływ innych substancji hydrofobowych a występujących powszechnie w wodach i ściekach tj. naturalnej materii organicznej na tą adsorpcję. Dlatego też wcale nie uważam, że udowodniono, iż MWCNT mogą zostać wykorzystane jako adsorbenty badanych leków z różnych matryc wodnych (tzn. wykorzystane do oczyszczania wody) jak to napisano we wnioskach z tej pracy. W kolejnej publikacji [H5] przedmiotem badań jest sorpcja kilku cieczy jonowych z wody na tych samych czterech typach nanorurek węglowych. Ale te same materiały zmieniły, o dziwo, niektóre parametry, kiedy autorzy pracy pomierzyli powierzchnie właściwe a wartość pH_{pzc} dla funkcjonalizowanych grupami karboksylowymi nanorurek zwiększyła się z wartości 4,7 [H4] do wartości 5,3 [H5]. Autorzy tej pracy interpretują otrzymane rezultaty adsorpcji cieczy jonowych na nanorurkach w dość dziwny sposób: kolejne wartości K_d [L kg^{-1}] wzrastają w nieproporcjonalny sposób dla IM 14 Cl, IM 16 Cl i IM 18 Cl: 355,98; 379,77 i 1303,6 odpowiednio a za ok. trzykrotny wzrost wartości K_d między dwoma pierwszymi związkami a ostatnim odpowiedzialny ma być wzrost hydrofobowości związku! Przecież między pierwszym a drugim związkiem jest taka sama różnica hydrofobowości jak między drugim a trzecim (- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$)! Dlaczego autorzy nie oznaczyli ilości grup karboksylowych na powierzchniach nanorurek? Dalej, można było przecież oszacować za jaką część adsorpcji odpowiadają oddziaływania elektrostatyczne a za jaką hydrofobowe. W konkluzji tej pracy rurki węglowe uznają autorzy za obiecujący materiał do uzdatniania wody z cieczy jonowych. Jakiej wody? Bo zanim materiał zostanie zastosowany do uzdatniania wody to musi przejść długotrwałe testy na stacjach uzdatniania, testy sanitarne a w wodach jest znacznie więcej substancji niż tylko leki czy ciecze jonowe. Zapowiadanie zastosowania nanorurek węglowych do uzdatniania wody po adsorpcji każdego badanego związku świadczy właściwie o braku wiedzy w tej dziedzinie.

Szosta z kolei praca w cyklu habilitacyjnym [H6] dotyczy jednoczesnej ekstrakcji z wody zarówno niektórych metali (Pb, Cd i Cr) oraz WWA poprzez wykorzystanie dyspersyjnej SPE na nanorurkach węglowych. Autorzy tej publikacji oszacowali także wpływ matrycy na efektywność ekstrakcji analitów. Praca H6 wskazuje na interesujące możliwości dyspersyjnej SPE na nanorurkach węglowych choć stężenia użytych WWA były znacznie większe niż stężenia tych związków w wodach naturalnych co niewątpliwie miało efekt na

obserwowany wpływ matrycy. Ta praca wydaje mi się być najlepsza z całego cyklu habilitacyjnego. Autorzy jednak zauważają słabszy odzysk zaadsorbowanych cięższych WWA z nanorurek i to staje się przedmiotem następnej publikacji [H7]. Wykazują, że WWA zawierające więcej niż 4 pierścienie aromatyczne oddziałują słabiej ze spiralnymi formami nanorurek niż z innymi a to przyczynia się do lepszego odzysku WWA. Teoretyczne obliczenia oddziaływań potwierdzają obserwowane wcześniej fakty eksperymentalne. Mnie jednak zastanawia konieczność stosowania polarnych eluentów do ekstrakcji WWA co sugeruje występowanie oprócz typowych oddziaływań hydrofobowych także innych interakcji z bardziej polarnymi indywiduami na powierzchniach nanorurek. Dlaczego autorzy nigdy nie pomierzyli ani ilości tlenu na powierzchniach stosowanych nanorurek ani zawartości grup COOH na niemodyfikowanych powierzchniach sorbentów wykorzystywanych w tych badaniach? Autorzy polegają wyłącznie na danych producenta, chociaż już w przypadku powierzchni właściwych takie dane nie okazały się wiarygodne. Producent podaje zawartość popiołu ok. 1,5% a ile jest faktycznie? Z czego składa się ten popiół? Kolejna publikacja [H8] również dotyczy wykorzystania nanorurek węglowych w dyspersyjnej SPE tym razem do ekstrakcji β -blokerów z wody. Do tego celu Kandydatka wykorzystuje przede wszystkim MWCNT o zewnętrznej średnicy 8 nm (inne typy CNT również silnie adsorbują β -blokerów ale ustalanie równowagi trwa znacznie dłużej). W dyskusji dr M. Paszkiewicz twierdzi, że słabsze oddziaływania np. atenololu z powierzchnią MWNCT o większej średnicy spowodowane są inną geometrią struktury cząsteczek; dlaczego te różnice miałyby właśnie uwidaczniać się na MWNCT o dużych średnicach a nie odwrotnie na MWNCT o mniejszych średnicach zewnętrznych? Dlaczego tym razem Kandydatka nie dyskutuje oddziaływań elektrostatycznych choć w innych pracach stwierdziła, że wartość $pH_{pzc} = 2.7$ dla MWNCT o śr. zewn. ok. 8 nm a więc w normalnym pH powierzchnia tych nanorurek powinna nosić ładunek ujemny, podczas gdy wszystkie badane β -blokerów będą występowały jako kationy. O istotności oddziaływań elektrostatycznych β -blokerów z powierzchnią nanorurek węglowych świadczy metoda elucji tych związków po adsorpcji, która zakłada wykorzystanie alkalizowanego amoniakiem rozpuszczalnika organicznego. Z kolei o spiralnych nanorurkach Kandydatka pisze w tej publikacji, iż charakteryzują się najmniejszą powierzchnią właściwą, mimo, iż w pracy H5 (wcześniej opublikowanej) wykazała, że powierzchnia HMWCNT wynosi ponad 100 m²/g a nie ok. 30 m²/g jak to podawał producent (podobnie powierzchnia właściwa najszerzej dyskutowanych MWCNT wynosi w tej pracy > 500m²/g choć w [H5] powierzchnia ta wynosiła 437 m²/g). Kolejna praca [H9] jest kontynuacją wcześniejszej i również dotyczy wykorzystania nanorurek węglowych jako sorbentów do dyspersyjnej SPE kilku innych farmaceutyków i ich wybranych metabolitów. Efektem tej pracy jest podobnie jak w poprzedniej opracowanie pełnej procedury dSPE służącej do ekstrakcji analitów z wód wraz z oceną efektu matrycy, który dla niektórych wód okazuje się być bardzo istotny. Efekt ten mierzono dla stosunkowo wysokich stężeń farmaceutyków (10 μ g/l). Elucja niektórych farmaceutyków z powierzchni nanorurek stwarza jednak problemy zapewne ze względu na skomplikowane mechanizmy adsorpcji tych związków. Publikacja ta jest dość niestarannie przygotowana: ponownie wielkości fizyczne nanorurek (powierzchnia właściwa) podawane są za producentem, pH_{pzc} nanorurek o średnicy zewn. ok. 8 nm podawane jest jako <2 choć poprzednio raportowano [H5] wartość 2,7; w tekście wartość pK_a metronidazolu podaje się jako 2,58 podczas gdy w Tab.2 ta wartość wynosi 2,4. To są może drobne błędy ale niestaranność przygotowania manuskryptu u osoby ubiegającej się o stopień doktora habilitowanego, o samodzielność w prowadzeniu prac naukowych jednak budzi zdumienie. Wykorzystanie nanorurek węglowych w dozymetrach pasywnych to tematyka kolejnej publikacji [H10]. Tu największą nadzieję na zastosowanie budzi wysoka szybkość ekstrakcji z wody (znacznie wyższa niż dla innych wykorzystywanych w dozymetrach sorbentów). Jednak moją wątpliwość wzbudzają bardzo wysokie stężenia analitów roztworach wykorzystywanych do oznaczenia tej szybkości: 2mg/l to stężenia co najmniej 1000x wyższe niż występujące faktycznie w ściekach, oczyszczonych ściekach czy wodach powierzchniowych. Inną wątpliwość wzbudzają też opisane w tej pracy efekty wpływu matrycy

wodnej. Publikacja [H10] kończy cykl prac dotyczący nanorurek węglowych. Prace te niewątpliwie pokazują możliwości jakie się rysują przed tymi materiałami jako sorbentami w dSPE czy w urządzeniach pasywnych. Wszystkie jednak dotychczasowe pomiary wykonywane były na czystych roztworach kilkunastu substancji modelowych, pomierzono też w niektórych przypadkach efekty matrycy ale nigdy nie zastosowano ani dSPE, ani dozownika pasywnego zawierającego nanorurki węglowe do rzeczywistych pomiarów stężeń badanych substancji w rzeczywistych wodach.

Kolejne publikacje cyklu habilitacyjnego nie dotyczą już nanorurek węglowych a metod przygotowania próbek do analizy rozpuszczalnych w wodzie witamin z grupy B w ultrafiltratach z dializy. W założeniu opracowanie tej metody winno pomóc w ocenie stopnia utraty witamin B u dializowanych pacjentów po wstrząsie septycznym. Opracowano i metodę ekstrakcji witamin z ultrafiltratu i metodę oznaczania witamin HPLC-MS/MS. Pozwoliło to na śledzenie utraty witamin z grupy B u pacjentów poddawanych dializie; najbardziej narażona na utratę tą drogą jest witamina B1. Całą procedurę wraz z konieczną walidacją metody opisano w publikacji oznaczonej H11. Następną pracą [H12] trudno uznać za osiągnięcie chociaż metoda opisana w tam w kilku zdaniach posłużyła do oznaczania cukrów w moczu 70 pacjentów, brak jednak jakichkolwiek wyników z opracowywania tej metody.

Jaka jest więc moja sumaryczna ocena osiągnięcia habilitacyjnego? Składa się z 12 publikacji, w tym 3 prace przeglądowe, 10 prac dotyczy nanorurek węglowych, 2 zupełnie innych sorbentów – powoduje to pewną niespójność tematyczną. Publikację [H12] należałoby całkowicie wykluczyć z tego cyklu. Widać, że raczej tytuł osiągnięcia dopasowywano do istniejących prac niż pracowano nad rozwiązywaniem konkretnego problemu. Wszystkie prace są wieloautorskie, lakoniczne oświadczenia innych autorów nie pomagają w ocenie naukowego przywództwa Habilitantki, które nawet w samoocenie zainteresowanej ledwo przekracza 50%. Jak wykazałem wyżej w kilku pracach Habilitantka posługuje się różnymi danymi dla tych samych sorbentów co sprawia niedobre wrażenie ponieważ mówimy o pracach naukowych. Moja ocena jest więc bardzo umiarkowanie pozytywna, doceniam, że publikacje te uplasowano w dobrych i bardzo dobrych czasopismach naukowych. Prace te niosą ładunek nowości naukowej szczególnie w dSPE, choć byłoby niewątpliwie zgrabniej, gdyby Kandydatka pokazała ich faktyczne wykorzystanie do oznaczania zanieczyszczeń np. farmaceutycznych w konkretnych wodach czy ściekach.

Ocena pozostałego dorobku naukowego.

Dr M. Paszkiewicz ma swoim dorobku ponad 40 publikacji w czasopismach z listy filadelfijskiej. Wszystkie te publikacje są wieloautorskie a współautorem niemal wszystkich prac jest prof. P. Stepnowski. Jednocześnie trzeba zauważyć, że publikacje Kandydatki dotyczą bardzo zróżnicowanej tematyki i bardzo nieraz dalekiej od tematyki cyklu habilitacyjnego. Z jednej strony jest to wynikiem bardzo szerokiego spektrum prac prowadzonych w zespole prof. P. Stepnowskiego a drugiej także historii naukowej dr M. Paszkiewicz. Otwartość na zróżnicowane pytania naukowe to zdecydowanie pozytywna cecha. Oprócz tych wyżej wymienionych publikacji dr M. Paszkiewicz jest współautorem 13 innych zamieszczonych w różnych monografiach (w tym aż sześciu prac w monografii „Kierunki rozwoju patologii owadów w Polsce”). Sumaryczny IF czasopism w których Kandydatka publikowała swoje prace wynosi 94,061, w tym po uzyskaniu stopnia doktora 88,52. Według Web of Science wszystkie publikacje Kandydatki cytowano 320 razy (w tym 300 bez autocytowań). Indeks Hirsha Habilitantki wynosi 11 (wg. WoS). Dr M. Paszkiewicz była kierownikiem jednego projektu badawczego finansowanego przez NCN. Projekt ten dotyczył entomopatogenicznego grzyba.

W innym, podobnym tematycznie projekcie była wykonawcą. Oprócz tego była wykonawcą w dwóch innych projektach badawczych dotyczących farmaceutyków w środowisku (jeden finansowany przez MNIŚZW a drugi przez NCN). Kandydatka może się także pochwalić udziałem w wielu konferencjach naukowych na których prezentowała wyniki swoich badań. Powyższy opis świadczy, że Habilitantka jest doświadczonym pracownikiem naukowym.

Wnioski końcowe.

Dr M. Paszkiewicz jest doświadczonym pracownikiem ze sporym dorobkiem naukowym. Publikacje Kandydatki charakteryzują się sporą różnorodnością tematyczną co wskazuje na szerokość Jej zainteresowań naukowych. Dorobek ten niewątpliwie uprawniał Habilitantkę do wystąpienia o wszczęcie postępowania habilitacyjnego. Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia habilitacyjnego dotyczą głównie wykorzystania wielościennych nanorurek węglowych do adsorpcji i ekstrakcji różnorodnych zanieczyszczeń wód i ścieków. Trzy publikacje z cyklu habilitacyjnego to prace przeglądowe. Dwie prace [H11] i [H12] dotyczą ekstrakcji do innych sorbentów niż nanorurki węglowe i, moim zdaniem, niezbyt pasują do pozostałych. Prace badawcze zaprezentowane w cyklu habilitacyjnym prezentują dobry poziom naukowy, wskazując nie tylko na eksperymentalne wyniki ale także poszukując teoretycznych uzasadnień dla otrzymywanych rezultatów. Za szczególnie ciekawe uważam publikacje wskazujące na możliwość wykorzystania nanorurek jako sorbentów w dSPE. Z obowiązku recenzenta dodałbym także, że od samodzielnego pracownika naukowego wymagałbym bardziej starannego przygotowania publikacji do druku, większej dbałości o szczegóły i umiejętności nieco szerszego spojrzenia na cykl prac. W sumie moja ocena biorąca pod uwagę recenzję osiągnięcia habilitacyjnego oraz ogólny dorobek naukowy Kandydatki jest umiarkowanie pozytywna.

Torrox, 9 sierpnia 2019

