



Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Weroniki Kińskiej

„Wpływ emisji platynowców na środowisko”

Zastosowanie metali z grupy platynowców (PGE) w wielu dziedzinach gospodarki spowodowało wzrost emisji tych metali do środowiska naturalnego. Najważniejszym źródłem emisji platyny, palladu i rodu są katalizatory stosowane w układach wydechowych pojazdów samochodowych, służące do oczyszczania spalin. Platynowce emitowane są z nich do środowiska w postaci nanocząstek osadzonych na mikrocząstkach nośnika katalizatora. W najbliższym otoczeniu dróg depozycji ulegają przeważnie większe cząstki, natomiast drobne cząstki mogą być transportowane przez wiatr na znaczne odległości, a wraz ze spływami powierzchniowymi akumulowane w osadach dennych zbiorników wodnych. Znaczącym źródłem emisji platyny do ścieków miejskich są szpitale, w których stosowane są związki platyny wykazujące działanie antynowotworowe: cisplatyna oraz jej pochodne. Wiadomo, że biodostępność oraz toksyczność emitowanych metali zależą od ich formy chemicznej oraz stężenia. Niewiele jednak do tej pory wiadomo na temat transformacji, jakim PGE ulegają pod wpływem czynników środowiskowych. Szczególnie mało poznane są zagadnienia dotyczące ich pobierania i transportu do różnych części roślin, a także mechanizmy obronne roślin uruchamiane w warunkach stresu na zwiększone stężenia platynowców.

Znaczną trudność w prowadzeniu takich badań stanowią problemy metodyczne oznaczania metali z grupy platynowców w próbkach środowiskowych i roślinnych technikami instrumentalnymi związane z przygotowaniem próbek do badań, zbyt wysokimi granicami oznaczalności stosowanych metod oraz występowaniem wielu interferencji w etapie detekcji. Często dopiero wprowadzenie do procedury analitycznej etapu wydzielania analitu z próbki i/lub jego wzbogacenia przed etapem oznaczania pozwala na uzyskanie rzetelnych wyników oznaczeń. W celu uzyskania informacji o specjacji pierwiastków w próbkach niezbędne jest zastosowanie wielu komplementarnych technik badawczych, a sposób przygotowania próbki do analizy musi zapewnić zachowanie oryginalnych połączeń występujących w badanym materiale.

Mgr Katarzyna Weronika Kińska w swojej pracy doktorskiej zajęła się dwoma problemami badawczymi. Pierwszy dotyczył oceny wpływu ruchu komunikacyjnego na stężenie platynowców w glebach znajdujących się w pobliżu szlaków komunikacyjnych. Drugi związany był z oceną biodostępności, toksyczności i transportu platynowców w gorczyca białej (*Sinapis alba* L.) uprawianej hydroponicznie oraz identyfikacji związków zawierających Pd w różnych organach takich roślin. Do realizacji obu tych celów niezbędne było opracowanie metod oznaczania całkowitej zawartości PGE w próbkach gleb i roślin, obejmujące również optymalizację etapu przygotowania próbek do badań, tzn. ich roztworzenia i oddzielenia analitów od substancji interferujących. W badaniach specjacji platynowców konieczne było zastosowanie szeregu chromatograficznych metod rozdzielania (HPLC, SEC, HILIC) sprzężonych z różnymi detektorami (fluorescencyjnym, ICP MS, ESI MS, ESI Orbitrap MS).

Zatem pomimo tytułu rozprawy doktorskiej wskazującego na jej środowiskowy charakter, jest to niewątpliwie praca z obszaru chemii analitycznej. Tematyka badań

prowadzonych przez mgr Katarzynę W. Kińską wpisuje się w najnowsze kierunki rozwoju tej dziedziny chemii, a ich zakres jest bardzo obszerny, szczególnie biorąc pod uwagę badanych układów i wykorzystanych metod badawczych. Praca doktorska wykonana została w Pracowni Chromatografii i Analityki Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem dr hab. Beaty Krasnodębskiej-Ostregi. Promotorem pomocniczym pracy była dr Joanna Kowalska. Część badań Doktorantka wykonała podczas stażu odbytego u prof. Joanny Szpunar w Laboratory of Bioinorganic Analytical and Environmental Chemistry, CNRS, University of Pau at des Pays de l'Adour we Francji.

Ocena konstrukcji i zakresu badań przedstawionych w rozprawie

Rozprawa doktorska mgr Katarzyny Weroniki Kińskiej przygotowana została w formie oprawionego maszynopisu obejmującego 242 strony. Pracę rozpoczęto od wstępu i omówienia celów pracy, następnie zamieszczono przegląd literatury, część eksperymentalną, podsumowanie i wnioski, bibliografię zawierającą 423 pozycje literaturowe oraz wykaz skrótów. Do rozprawy dołączono aneks przedstawiający zaproponowane ścieżki fragmentacyjne jonów molekularnych o stosunkach masy do ładunku $m/z = 415,034$ oraz $408,038$, a także kompleksów Pd z histydyną oraz streszczenia w języku angielskim 5 prac współautorstwa Doktorantki (3 opublikowanych, 2 w przygotowaniu) zawierających wyniki badań zawartych w rozprawie doktorskiej. W złożonej do recenzji pracy na nienumerowanych stronach zamieszczono również streszczenie w języku polskim i angielskim.

Główny cel pracy Doktorantka ambitnie sformułowała jako określenie wpływu pierwiastków z grupy platynowców na środowisko. Sformułowanie to jest moim zdaniem zbyt szerokie, aby można było wyciągnąć tak ogólne wnioski na podstawie zaplanowanych do realizacji badań. W części wstępnej brakuje jasno postawionych hipotez badawczych, zamiast tego Doktorantka sformułowała siedem celów szczegółowych, które miały Jej pozwolić na realizację głównego celu pracy. W mojej ocenie Doktorantka powinna postawić w swojej pracy dwie hipotezy badawcze, a następnie je zweryfikować. Pierwszą, zakładającą, że podwyższone stężenie platynowców w glebach znajdujących się w pobliżu szlaków komunikacyjnych jest spowodowane ich emisją z katalizatorów samochodowych. Drugą, że platynowce obecne w środowisku w podwyższonych stężeniach mogą być pobierane przez rośliny, ulegać w nich bioakumulacji i biotransformacji, a ich działanie toksyczne i translokacja zależy nie tylko od zawartości PGE, ale również od ich formy chemicznej.

Przegląd literatury rozpoczyna zwięzły opis charakterystyki chemicznej i zastosowania wybranych pierwiastków z grupy platynowców: platyny, palladu i rodu. Następnie opisano ich występowanie w środowisku oraz główne źródła emisji, ze szczególnym uwzględnieniem źródeł medycznych oraz komunikacyjnych (katalizatory samochodowe). Przedstawiono również dane na temat zawartości platynowców i ich form chemicznych w glebie, wodach oraz roślinach, wpływu PGE na rozwój roślin oraz toksyczności dla ludzi i zwierząt. Kolejny rozdział poświęcono zagadnieniom pobierania oraz przygotowania próbek do oznaczania PGE, ze szczególnym uwzględnieniem źródeł błędów występujących podczas tych etapów oraz metod przeprowadzania próbek stałych do roztworu. W rozdziale tym opisano również metody stosowane do oznaczania PGE: spektrometrię mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS), atomową spektrometrię absorpcyjną, szczególnie skupiając się na efektach interferencyjnych i możliwościach ich eliminacji. Sporo miejsca poświęcono opisowi

oznaczania PGE techniką woltamperometrii inwersyjnej ze wstępnym zateżaniem na wiszącej kropłowej elektrodzie rtęciowej (HDME) oraz innych elektrodach. Przedstawiono również metody wydzielania PGE z próbek środowiskowych techniką ekstrakcji do fazy stałej w celu usunięcia jonów przeszkadzających podczas oznaczania. Ostatni rozdział tej części poświęcony jest analizie specjacyjnej platynowców w roślinach. Przedstawiono opis możliwości zastosowania do identyfikacji i oznaczania metali następujących technik analitycznych: spektrometria mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie w trybie pojedynczej cząstki, transmisyjna mikroskopia elektronowa, oraz metod i technik stosowanych do oznaczania fitochelatyn, kompleksów metali z fitochelatynami oraz z innymi ligandami występującymi naturalnie w roślinach.

Zamieszczony przegląd świadczy o tym, że Doktorantka wnikliwie zapoznała się z literaturą przedmiotu dotyczącą źródeł emisji i zawartości PGE w różnych elementach środowiska, metod oznaczania i wzbogacania platynowców, a także analizy specjacyjnej platynowców. Piśmiennictwo na ten temat jest niezwykle obszerna (w bibliografii rozprawy znajduje się ponad 400 odnośników), więc dużą trudnością było dokonanie takiego opisu w sposób syntetyczny. Mgr Kińska poradziła sobie z tym zadaniem bardzo dobrze. Do tej części pracy mam jedynie drobne uwagi, głównie dotyczące nieprawidłowych sformułowań, które przedstawione zostaną w części dotyczącej oceny redakcyjnej. Pewne zagadnienia zawarte w rozdziale 1.2 (Metale z grupy platynowców w środowisku), np. opis zastosowania leków opartych na związkach platyny w leczeniu chorób nowotworowych, powinny znaleźć się w rozdziale 1.1 (Fizykochemia i zastosowanie).

Badania własne mgr Katarzyna Weronika Kińska opisała w sześciu rozdziałach dotyczących opracowania metodyk oznaczania zawartości platynowców w glebach i roślinach oraz oceny biodostępności, toksyczności i transportu platynowców w gorczycy białej (*Sinapis alba* L.) uprawianej hydroponicznie oraz identyfikacji związków zawierających Pd w różnych organach takich roślin. Co istotne, każdy z rozdziałów przedstawiających badania zakończony jest krótkim podsumowaniem.

Trzy początkowe rozdziały części eksperymentalnej poświęcone zostały opisowi stosowanej aparatury i sprzętu laboratoryjnego, odczynników, badanych próbek i stosowanych procedur analitycznych. Doktorantka opisała sposób przygotowania próbek gleb i piasku kwarcowego oraz roślin do badań. Próbkę gleby i piasku kwarcowego zostały pobrane z poletek monitoringowych w ustalonych odstępach czasowych. Eksperyment ten był realizowany w ramach projektu międzynarodowego, w którym uczestniczyli badacze z Wydziału Chemii UW. Docenić należy pomysł wykorzystania piasku kwarcowego do monitorowania zmian zawartości PGE i innych metali w czasie. W części tej brakuje jednak choćby skrótowo podanych informacji o miejscach pobierania próbek do badań, m.in. stopniu natężenia ruchu samochodowego, danych o umiejscowieniu poletek w pobliżu światła drogowych (co widać na rysunku 5.1). Takie informacje są niezwykle istotne przy interpretacji wyników zawartości platynowców w glebach podanych w Tabeli 7.12. Nie podano również informacji o rozmiarze nanocząstek Pd dodawanych do pożywki, w której prowadzono uprawę hydroponiczną gorczycy (taka informacja pojawia się znacznie później). Następnie Doktorantka zwięźle opisała procedury analityczne stosowane podczas badań, dotyczące zarówno przygotowania próbek do badań jak i warunków pomiarowych stosowanych podczas oznaczeń analitów. Na podkreślenie zasługuje fakt, że mgr Kińska opisała również stosowane statystyczne metody opracowania wyników badań.

Dalsza, najobszerniejsza część pracy dotyczy opracowania metodyk oznaczania platynowców w próbkach gleb i roślin. Doktorantka rozpoczęła badania od optymalizacji procesu roztwarzania certyfikowanego materiału odniesienia (pył drogowy, BCR 723) dobierając różne mieszaniny kwasów mineralnych oraz programy narostu temperatury w trakcie procesu roztwarzania. Jej badania potwierdziły, że ilościowe przeprowadzenie do roztworu platynowców pochodzenia antropogenicznego nie wymaga stosowania kwasu fluorowodorowego. Jest to korzystne z wielu względów podczas późniejszego oznaczania PGE techniką ICP-MS. Zastanawia natomiast dobra zgodność wyniku oznaczenia Pt z wartością certyfikowaną, w przypadku kiedy nie stosowano procedury wydzielania PGE ani korekcji matematycznej. Powszechnie wiadomo, że Hf jest źródłem interferencji izobarycznych podczas oznaczania Pt techniką ICP-QMS, a jego zawartość w BCR 723 jest znacząca (Tabela 5.2). Proszę o komentarz na ten temat oraz na temat możliwych przyczyn otrzymania różniących się wyników zawartości Pt w BCR po mineralizacji za pomocą dwóch procedur (Tabele 7.1 i 7.2), które w przypadku próbek gleby (Tab. 7.3) dały zbieżne wyniki. Doktorantka wyciągnęła wnioski, że wyniki oznaczania Pd bezpośrednio techniką ICP-MS są niewiarygodne, co wymaga wprowadzenia do procedury analitycznej etapu wydzielania.

Kolejnym etapem pracy była zatem optymalizacja procedur wydzielania platynowców z próbek środowiskowych techniką ekstrakcji do fazy stałej na żywicach jonowymiennych: kationitach Dowex HCR-S, Cellex-P oraz anionitach Cellex-T, Dowex-1, Dowex-2, Amberlit IRA-410 przed ich oznaczaniem techniką ICP-MS i woltamperometryczną. Blisko ilościowe wydzielenie Pt(IV) i Pd(II) uzyskano stosując sorbent anionowymienny Cellex-T (elucja odpowiednio 2 mol/L HCl oraz 0,1 mol/L TU w 0,1 mol/L HCl), zaś Pd(II) stosując żywicę Dowex-1 (wmywanie ze złoża 0,053 mol/L amoniakiem). Ze względu na interferencje powodowane przez tiomocznik podczas oznaczeń woltamperometrycznych, których nie udało się usunąć stosując naświetlanie próbek promieniowaniem ultrafioletowym, w dalszych badaniach do wydzielania Pd(II) z próbek przed oznaczaniem elektrochemicznym stosowano sorbent Dowex-1. W pracy literaturowe metody woltamperometrycznego oznaczania Pd(II) z dimetyloglioksymem oraz oznaczania Pt(IV) i Rh(III) z semikarbazidem zoptymalizowano pod kątem analizowanych próbek gleb oraz piasku kwarcowego. Badania analityczne zostały zaplanowane i wykonane prawidłowo, a ich wyniki poprawnie zinterpretowano wykorzystując dostępne dane literaturowe. Pozwoliło to na osiągnięcie kilku celów szczegółowych rozprawy doktorskiej. Moja krytyczna uwaga do tej części badań dotyczy braku wyznaczonych granic wykrywalności/oznaczalności elektrochemicznych metod oznaczania PGE stosowanych w dalszych badaniach, zarówno w roztworach modelowych jak i próbkach środowiskowych. Ponadto, przedstawiając jedynie wyniki zawartości PGE w próbkach gleb i piasku kwarcowego pobranych z poletek monitoringowych w Polsce i Niemczech Doktorantka wyciągnęła zbyt daleko idące wnioski środowiskowe. W celu ich interpretacji powinna odwołać się do danych dotyczących natężenia ruchu samochodowego, danych statystycznych dotyczących rejestrowanych pojazdów wyposażonych w różnego typu katalizatory, itp. .

Pewne zagadnienia wymagają również szerszej dyskusji. Doktorantka obserwuje problemy oddzielania kationów interferujących metali od anionów metali grupy platynowców i ich nieilościowy odzysk na stosowanych kationitach. Wyniki wskazują, że jony platynowców są częściowo zatrzymywane na złożu, ale Doktorantka nie wyjaśnia jakie mogą być tego przyczyny i nie szuka sposobu poprawienia odzysku Pt(IV) i Pd(II). Warto sięgnąć do literatury i przeanalizować reakcje transformacji jonów mogące zachodzić w roztworze podczas procesu analitycznego. Nie jest dla mnie również jasne

zdanie „w eluatach zebranych po drugim i trzecim etapie...” (str. 110) i co w tym kontekście przedstawia rysunek 7.1 – czy jest to wyciek z kolumny, czy eluat. Nie można również tłumaczyć podwyższonego stężenia niektórych pierwiastków w eluacie (0,5 mol/L HCl), skoro wcześniej sorbent ten myto za pomocą 4 mol/L HCl. Moją wątpliwość budzi również opis badania możliwości woltamperometrycznego oznaczania Pd(II) w próbkach gleby po oddzieleniu matrycy na sorbencie Dowex-HCR-S (str. 135). Czy opis jest błędny, czy rzeczywiście połączono ze sobą przesącz (a raczej wyciek z kolumny kationowymiennej zawierający aniony platynowców) z eluatem zawierającym przeszkadzające kationy metali? Jeśli tak, to nie można było spodziewać się poprawnych wyników oznaczeń. Doktorantka wnioskuje również (badania opisane na str. 137), że po odparowaniu roztworu zmineralizowanej próbki prawie do sucha, a następnie rozpuszczeniu pozostałości w wodzie wyeliminowano wpływ matrycy próbki. W ten sposób odparowano z mineralizatu pozostałości kwasów (wody królewskiej), natomiast kationy innych metali nadal pozostały. Warto wziąć pod uwagę, że w roztworze po mineralizacji próbki Pd może znajdować się w innej postaci (trwałe są azotany(III) palladu) niż dodawany wzorzec. Proszę o odniesienie się do tych uwag podczas obrony. Chcę jednak podkreślić, że badania wykonane w tej części pracy, mimo przedstawionych uwag, oceniam wysoko, zdając sobie sprawę z problemów występujących podczas oznaczania niskich zawartości PGE w próbkach środowiskowych.

Kolejna część badań Doktorantki dotyczyła oceny biodostępności, toksyczności i transportu platynowców w gorczycy białej (*Sinapis alba* L.) uprawianej hydroponicznie na pożywce wzbogaconej w różne sole metali z grupy platynowców. Doktorantka na podstawie zaplanowanych i przeprowadzonych badań wykazała, że w największym stopniu na rozwój roślin wpływa pallad, następnie platyna i rod, a ich działanie zależy od stężenia oraz formy chemicznej (najbardziej toksyczna dla roślin jest forma chlorku metalu, co może mieć związek z niekorzystnym działaniem jonów chlorkowych). Bardzo interesujące wyniki Doktorantka otrzymała dodając do pożywki Pd w formie nanocząstek (NPs). Stwierdziła, że wpływ PdNPs na morfologię roślin jest mniejszy, niż azotanu(V) palladu. Być może związane jest to z ich rozmiarami (rys. 8.13). Wszystkie badane metale gromadzone są głównie w korzeniach roślin, jedynie Pt wprowadzona do pożywki w postaci związku kompleksowego $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ oraz Rh w postaci $RhCl_3$ transportowane są do części nadziemnych (liści). Doktorantka stosując technikę TEM zaobserwowała NPs w korzeniach roślin narażonych na działanie Pd(NPs) (w ścianie komórkowej i przestrzeniach międzykomórkowych, większe NPs oraz $Pd(NO_3)_2$ (w komórkach, mniejsze NPs). Niewątpliwie wyjaśnienie przyczyn obserwowanych zjawisk wykracza poza zakres tej rozprawy i wymaga ścisłej współpracy z biologami. Występowanie PdNPs (mniejsze cząstki) w częściach naziemnych roślin, a więc ich translokację, mgr Kińska potwierdziła wykonując szereg badań techniką sp-ICP-MS (w trybie pojedynczej cząstki). Ocenę wiarygodności wyników badań przeprowadziła w oparciu o porównanie wyników otrzymanych kilkoma zoptymalizowanymi wcześniej metodami pomiaru.

W celu realizacji postawionego celu badawczego Doktorantka zaplanowała szereg eksperymentów biologicznych, przeprowadziła obserwacje roślin oraz oznaczenia pierwiastków w ich organach za pomocą wielu metod pomiarowych. Poprawnie zinterpretowała wyniki badań. Ponownie jednak, również w tym rozdziale Doktorantka odwołuje się do granic wykrywalności analitów za pomocą obu stosowanych technik (str. 158, 159), których nie podaje. Wątpliwość moją budzi oszacowanie ilości rozpuszczalnej w wodzie frakcji Pd występującej w organach roślin na poziomie 2% czy 0,6% (str. 158), podczas gdy powtarzalność oznaczeń całkowitej zawartości Pd mieści

się w granicach 1,2-58% (Tab. 8.6 i 8.9). Doktorantka zasygnalizowała również możliwość rozpuszczania PdNPs w tkankach roślin. Należy jednak wziąć pod uwagę również drugą możliwość, ich syntezę w wyniku redukcji jonów Pd(II) pod wpływem naturalnych czynników redukujących występujących w roślinach.

Ostatnia część pracy dotyczy znalezienia odpowiedzi na pytanie, czy rośliny wytwarzają mechanizmy obronne przed narażeniem na zwiększone zawartości PGE w środowisku. W tym celu prowadzono oznaczanie fitochelatyn w organach gorczyicy uprawianej w obecności różnych soli PGE technikami HPLC-FLD, HPLC-ESI MS, a także opracowano metody identyfikacji form specyjalnych palladu za pomocą technik sprzężonych z ICP MS, a mianowicie chromatografii wykluczania (SEC-ICP MS) oraz chromatografii oddziaływań hydrofilowych (HILIC-ICP MS). Stwierdzono, że rośliny syntezują fitochelatyny w swoich organach w różnym stopniu, w zależności od rodzaju i stężenia występującego stresora, w największym stopniu w obecności Pd. W oparciu o widma fragmentacyjne, chromatogramy i widma masowe wzorców Pd z wybranymi ligandami naturalnymi, w ekstraktach z liści gorczyicy zidentyfikowano kompleksy Pd z histydyną i nikotianaminą. W aneksie przedstawiono zaproponowane ścieżki fragmentacyjne niektórych jonów zawierających Pd. Przeprowadzone badania wymagały niezwyklej biegłości i staranności analitycznej, a do ich interpretacji wymagana jest specjalistyczna wiedza.

Badania zaprezentowane w pracy doktorskiej, szczególnie jej końcowej części, są bardzo interesujące, a praca zawiera wiele elementów nowości naukowej. Badania stały się podstawą 3 oryginalnych prac opublikowanych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym (*Talanta*, *Microchemical Journal*, *Science of the Total Environment*, IF: 2,75 - 4,9), i jednej pracy przyjętej do druku (*Polish Journal of Environmental Studies*, IF 0,8). Na koniec chciałabym się dowiedzieć jak, w oparciu o literaturę i badania własne, Doktorantka ocenia wpływ platynowców na środowisko.

Ocena redakcyjnej strony pracy:

Praca przygotowana jest dość starannie, bogato ilustrowana, napisana poprawnym językiem. Forma pracy jest klarowna. W pracy znajdują się jednak potknięcia terminologiczne i pomyłki, z których istotniejsze omawiam poniżej.

Doktorantka wymiennie stosuje pojęcia metoda i procedura, co nie jest właściwe. Granice wykrywalności dotyczą metody oznaczania (str. 56), a nie procedury (str. 56), czy elektrod (str. 54). Niewłaściwe jest również stwierdzenie „metoda przepływowej analizy wstrzykowej sprzężona z absorpcyjną spektrometrią atomową ...” (str. 65). Istotą metod przepływowych jest to, że prowadzenie pomiaru analitycznego następuje podczas przepływu próbki przez detektor, nie powinno się zatem w tym przypadku stosować pojęcia metody sprzężone. Rzeczowniki ilość i liczba stosowane są zamiennie, chociaż liczba odnosi się do rzeczowników policzalnych (liczba pomiarów, powtórzeń, próbek), natomiast ilość do niepoliczalnych (ilość szampana). W ostatnim czasie powszechnie jest stosowanie, często w mediach, rzeczownika „ilość” do rzeczowników policzalnych. Doktorantka stosuje niekonsekwentny sposób cytowania literatury, np. na str. 21, 26, 151 podane są nazwiska pierwszych autorów prac zamiast odnośniki, w spisie bibliografii często nie są wymienieni wszyscy autorzy publikacji (np. 31, 40, 60, 91, 109, 112, 113, i inne), kilkanaście prac cytowanych jest wielokrotnie (np. 136=415, 144=606, 172=273, 196=220, 200=412, 276=401, 409=414, i inne), brakuje danych bibliograficznych niektórych prac (np. 134, 192, 222, 393). Inne wybrane przykłady

niezręcznych (żargonowych) lub błędnych sformułowań użytych w pracy zamieściłam w poniższej tabeli.

Strona pracy	Jest	Powinno być
13	Katalizatory kontroli zanieczyszczeń	Reaktory katalityczne, katalizatory spalin, konwertery katalityczne
34	Próbka pojedyncza	próbka pierwotna
41	Widma izotopowe	widma masowe izotopów
38, 91	Próbki drogowe	Próbki pobrane w pobliżu dróg
56	Rozpylania	atomizacji
56	Kontaminacji	zanieczyszczenia
77	apometalotioneiny	apometalotioneiny
96, 113(rys 7.4), 119	Na kolumnę nakładano roztwór ..	Na kolumnę nanoszono roztwór..
97	Próbki zadawano ekstrahentem	Do próbki dodano ekstrahent
110, 112, 128	Odcieku	wycieku
123	Brak opisu części A i B na rys. 7.13	
128, 130	Odniesienia do rozdziału 7.1.2.2	Brak rozdziału w pracy
140 i 141	Dwa rysunki o numerze 7.31	
147, rys. 8.1B 148, rys. 8.3	Brak podanej biomasy roślin kontrolnych na obu rysunkach	
162	Kompleksy wodne Pd	akwakompleksy
153	Brak podanego rodzaju soli PGE na rys 8.7	Powinny być chorki
157	Ilość metalu	Zawartość metalu
170	Narządy roślin	Organy roślin, części roślin
170	Wyniki wykazały	Badania wykazały
181	Zmieszanie soli Pd – nie podano jakich	

Wnioski

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska, zakres badań, zawarte w niej wyniki doświadczalne, sposób interpretacji i wnioskowania wskazują, że mgr Katarzyna Weronika Kińska wykazała umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych i wniosła wkład w rozwój badań na oddziaływaniem metali z grupy platynowców na środowisko, a szczególne na rośliny. Praca jest metodycznie poprawna, badania zostały zaplanowane i przeprowadzone w sposób właściwy i logicznie opisane. Założone przez Doktorantkę ambitne cele rozprawy zostały zrealizowane.

Po zapoznaniu się z rozprawą stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w art.13 *Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 r.* z późn. zmianami i wnoszę do Rady Wydziału Chemii UW o dopuszczenie pani mgr Katarzyny Weroniki Kińskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Białystok 28.08.2018 r.