



UMCS

Dr hab. Małgorzata Grabarczyk prof. nadzw. UMCS
Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej
Wydział Chemii UMCS w Lublinie
e-mail: mgrabarc@poczta.umcs.lublin.pl

Lublin 23.07.2018

**Recenzja rozprawy doktorskiej magister Katarzyny Weroniki Kińskiej
pt. „Wpływ emisji platynowców na środowisko”**

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska magister Katarzyny Weroniki Kińskiej, która została zrealizowana w Pracowni Chromatografii i Analityki Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, pod kierunkiem dr hab. Beaty Krasnodębskiej-Ostręgi jako promotora głównego oraz dr Joanny Kowalskiej jako promotora pomocniczego. Recenzowana rozprawa dotyczy interdyscyplinarnych badań dotyczących obecności platynowców w środowisku wywołanej antropogeniczną działalnością człowieka związaną ze stosowaniem katalizatorów samochodowych. Z jednej strony rosnące wymagania ekologiczne wymusiły na producentach samochodów stosowanie do neutralizacji spalin katalizatorów, które zawierają w swojej budowie platynowce, takie jak: platyna, pallad i rod. Metale te są aktywatorami procesów chemicznych pozwalających na neutralizację emitowanych szkodliwych gazów. Z drugiej zaś strony wprowadzenie do powszechnego użytku katalizatorów samochodowych spowodowało wzrost emisji do środowiska wykorzystywanych w ich budowie metali z grupy platynowców wspomnianych powyżej. Dlatego też wybrana przez magister



Katarzynę Kińską tematyka jest bardzo ważna i wnosi wkład do bardzo aktualnych zagadnień.

Celem pracy doktorskiej jest określenie wpływu, jaki pierwiastki z grupy platynowców wywierają na środowisko, a przeprowadzone badania są z pogranicza wielu dziedzin, głównie związanych z chemią ale również z biologią. Badania do pracy zostały sfinansowane zarówno ze środków statutowych, jak i z projektu przyznanego przez Narodowe Centrum Nauki oraz z międzynarodowego programu przyznanego przez Niemiecką Wspólnotę Badawczą, co jest najlepszym dowodem aktualności badań oraz ich celowości. Część wyników przedstawionych w niniejszej rozprawie została opisana w czterech artykułach a kolejny jest w przygotowywaniu. Szkoda, że Autorka w spisie swoich publikacji nie podała ich IF, szczególnie, że prace zostały opublikowane głównie w renomowanych czasopismach takich jak *Talanta* ($IF_{\text{średni 5-letni}} = 3,937$), *Microchemical Journal* ($IF_{\text{średni 5-letni}} = 2,867$) czy też *Science of The Total Environment* ($IF_{\text{średni 5-letni}} = 4,984$). Brak jest również informacji na temat prezentacji na konferencjach wyników przedstawionych w pracy, a nie wątpię, że takie prezentacje miały miejsce.

Rozprawa doktorska magister Katarzyny Kińskiej została przedstawiona w formie oprawionego maszynopisu obejmującego 242 strony, ze spisem literatury, który obejmuje aż 423 pozycje. Na podkreślenie zasługuje fakt, że zaprezentowano je wraz z podaniem tytułu każdego cytowanego artykułu, co wymagało od Doktorantki większego nakładu pracy, lecz dzięki temu rozprawa zyskała na wartości. Użyteczny jest również dodany do pracy wykaz używanych skrótów, jednak podane w nim skróty powinny być ułożone alfabetycznie, co ułatwiłoby korzystanie z niego. Struktura pracy jest tradycyjna i składa się z dwóch części: literaturowej i eksperymentalnej. Miałabym uwagę do tytułu rozprawy doktorskiej, który moim zdaniem jest zbyt ogólny i powinien bardziej precyzyjnie określić badania na których oparta jest dysertacja.

Po wstępie, w części literaturowej, która składa się z 3 rozdziałów następuje teoretyczne wprowadzenie w tematykę badań przedstawione na 70 stronach. Na początku Doktorantka przedstawia charakterystykę pierwiastków, którym poświęcona jest dysertacja, czyli platyny, palladu i rodu, z uwzględnieniem ich występowania w



środowisku i zastosowania oraz, co najważniejsze w nawiązaniu do tematyki badań ich biodostępności i mobilności. Przedstawione informacje w tym rozdziale zostały oparte na 152 pozycjach literaturowych, co świadczy o ich rzetelnym przygotowaniu. Kolejny z rozdziałów poświęcony jest oznaczaniu całkowitych zawartości Pt, Pd i Rh w próbkach środowiskowych. Autorka przedstawiła zarówno najważniejsze aspekty przygotowania do analizy próbek środowiskowych jak również metody oznaczeń Pt, Pd i Rh z wykorzystaniem różnych technik, takich jak ICP MS, AAS, woltamperometria z zatażaniem. W ostatnim rozdziale części literaturowej przedstawione zostały aspekty związane z analizą platynowców w tkankach roślinnych, takie jak identyfikacja nanocząstek oraz metabolitów stresowych, z omówieniem metod wykorzystywanych w tym celu. Uważam, że podane informacje są bardzo przydatne, umiejętnie przybliżają czytelnikowi problematykę rozprawy doktorskiej i stanowią dobre wprowadzenie do jej części eksperymentalnej. Podsumowując część literaturową, można stwierdzić, że odpowiednio zebrana bibliografia dowodzi dobrej znajomości przedmiotu badań. Nie mam również zastrzeżeń do logiki i sposobu narracji wprowadzenia do rozprawy. Redakcja pracy jest staranna i dobrze się ją czyta, jednak Autorka nie ustrzegła się pewnych drobnych edytorskich niedociągnięć, np.: „leżą w 8, 9 i 10 grupy układu okresowego” str. 13; „Platyna jest srebrzystoszarym metalem o symbolu Pt (Platinum); metalem” str. 14; ” gorącym kwasie azotowych” str. 16; „Dla irydu, który najbardziej rodu podobny” str. 18; „miedz” str. 20; „Z danych literaturowych wynika, że są one uwalniane są głównie w postaci cząstek” str. 22; „emisja Pt z silników Diesla, może być od 10-100 razy większe.” str. 22/23; „Wpływ zatrucia palladu był podobny” str. 30; „Jakość wyników” str. 50; „of Pb” str. 56; „pozwala na znacznie zmniejszenie” str. 59; „żywice silne zasadowe” str. 60; „w trybie pojedynczej cząstki w trybie pojedynczej cząstki” str. 69. W tekście pojawiają się podrozdziały 2.3.2.1. i 2.3.2.2. a nie ma ich w spisie treści. Na str. 49 pojawiają się skróty technik DC i AC, które nie zostały wcześniej wprowadzone oraz nie ma ich w spisie skrótów.

W części eksperymentalnej należy podkreślić wielokierunkowość przeprowadzonych badań, Autorka postawiła sobie ambitne zadanie polegające na



realizacji wielu celów, które wniosą znacząco istotny wkład w wiedzę na temat wpływu emisji platynowców na środowisko. Przy tak różnorodnych celach badań opierających się na wielu różnorodnych technikach pomiarowych (jak np.: woltamperometria z adsorpcyjnym zatężaniem, spektrometria mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP MS), spektrometria mas z jonizacją przez elektrozpraszanie (ESI MS), transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM), wysokosprawna chromatografia cieczowa z detekcją fluorescencyjną (HPLC FLD)), bardzo dobrym rozwiązaniem okazał się rozdział 6, w którym Autorka zebrała opis wszystkich stosowanych procedur takich jak: przygotowanie próbek, oznaczanie całkowitych zawartości pierwiastków, analizę rozmiaru i składu nanocząstek oraz analizę specjacyjną platynowców. Uzyskane wyniki zostały opisane w trzech rozdziałach (7, 8, i 9), które zawsze kończyły się podsumowaniem. Uważam, że takie podsumowania kolejnych etapów było bardzo dobrym pomysłem, gdyż biorąc pod uwagę ilość przedstawionych wyników umożliwiały ich usystematyzowanie.

Można wyróżnić dwa główne zadania, które stanowią podstawę przedstawionej rozprawy doktorskiej:

Pierwsze zadanie dotyczyło analizy próbek gleb oraz piasków kwarcowych i obejmowało:

- optymalizację procedur przygotowania próbek gleb i piasków kwarcowych przed oznaczaniem w nich platyny, rodu i palladu; procedury te dotyczyły przeprowadzenia analitów do roztworu, rozłożenia materii organicznej, uproszczenia matrycy próbki, zatężenia analitów;
- oznaczenie platyny, rodu i palladu metodami ICP MS i AdSV w glebach i piaskach kwarcowych pobranych z poletek monitoringowych; duży nacisk został położony na wykorzystanie metod elektrochemicznych, a w przypadku Pd wymagało to dodatkowej optymalizacji procedury znanej z literatury.

Drugie zadanie dotyczyło badań z wykorzystaniem gorczycy białej i obejmowało:

- określenie zmian morfologicznych gorczycy białej uprawianej w pożywcę z dodatkiem soli Pt, Pd i Rh;



- oznaczenie całkowitych zawartości platyny, palladu i rodu w poszczególnych tkankach gorczycy białej;
- identyfikację nanocząstek palladu w poszczególnych tkankach gorczycy białej z wyznaczeniem rozkładu ich wielkości, określenie stopnia biodostępności nanocząstek;
- wykazanie obecności fitochelatyn w poszczególnych tkankach gorczycy białej indukowanych stresem związanym z obecnością wybranych soli Pt, Pd i Rh;
- zidentyfikowanie różnych form specjacyjnych palladu w tkankach gorczycy białej.

Podsumowując bogaty dorobek eksperymentalny chciałabym podkreślić, że przeprowadzone przez Doktorantkę badania wymagały szerokiej wiedzy na temat wielu technik pomiarowych i niewątpliwie pochłonęły dużo czasu. Uważam, że Autorce udało się wykonać zamierzone cele i zakończyć swoją pracę niewątpliwymi osiągnięciami, co świadczy o bardzo dobrych podstawach naukowych i wszechstronności Doktorantki.

Muszę jednak zauważyć, że Doktorantka prezentując swoje badania w części eksperymentalnej nie ustrzegła się pewnych drobnych niedociągnięć:

- w podrozdziałach 6.1. i 6.2. brak informacji na jakiej podstawie wybrano objętości i stężenia stosowanych roztworów, czasy i temperaturę. Czy parametry te zostały wybrane na podstawie danych literaturowych, czy na podstawie własnych badań? Podano tylko takie informacje na temat procedury wstępnej mającej na celu oczyszczenie żywic przed upakowaniem kolumnienek (w podrozdziale 6.1.3.);
- w tekście pojawiają się podrozdziały 7.1.1.1., 7.1.1.2. i 7.1.1.3. a nie ma ich w spisie treści;
- dwa różne rysunki mają ten sam numer 7.31, jednocześnie w tekście dwa razy jest odwołanie do Rys. 7.30 (str. 139 i str. 141) a dotyczy to dwóch różnych rysunków; oczywiście taki drobny błąd nie dziwi, przy tak wielu danych zaprezentowanych w postaci rysunków i tabel;
- brak w całym tekście odwołania do „Pub. 2” i „Pub. 5”, jest tylko odwołanie do tych prac w podsumowaniu wyników przedstawionych w dysertacji (rozdział 10);



- na str.113 znajdują się dwa niejasne zdania: „... do elucji stosowano roztwory tiomocznika o różnych [53,172].” „W przypadku wymywania platyny wyniki odzysku były porównywalne wartości pH.”;
- opisując badania dotyczące zatrzymania Pt i Pd na sorbencie Cellex-T (str. 114) Autorka napisała: „Sprawdzono maksymalną objętość roztworu próbki, która może być wprowadzona na kolumnę. Stwierdzono, że nawet przy 50 mL roztworu próbki możliwe jest efektywne zatrzymanie Pt i Pd.” Powinno być dokładnie podane w jakim zakresie badano objętości. Na tej samej stronie przedstawiono na wykresie odzyski palladu i platyny uzyskane w dziewięciu kolejnych powtórzeniach z tej samej kolumny (Rys. 7.7.). Mam pytanie czy robiono więcej powtórzeń ale wyniki były np. niezadawalające, czy też zrobiono dokładnie dziewięć powtórzeń ?
- na Rys. 7.13 B w podpisie do osi jest podana jednostka nA a na wykresie są wartości prądowe rzędu 10^{-7} , domyślam się, że w podpisie osi powinien być A;
- dla Rys. 7.13, 7.14 i 7.15 powinno być podane pH buforu octanowego;
- str. 124, prowadząc badania voltamperometryczne palladu nie podano na jakiej podstawie wybrano do badań bufor o pH=3.9; moim zdaniem powinien być zbadany wpływ pH na voltamperometryczny sygnał palladu, szczególnie, że z rys. 7.16 B widać, że zmiana pH roztworu wpływa na potencjał piku i jego kształt;
- dwa podrozdziały mają ten sam numer 7.2.2.;
- wyniki badań zawartości Pt, Pd, Rh w ekstraktach metodą voltamperometryczną zaprezentowano na Rys. 8.9, 8.10 i 8.11, jednak nie podano jaką objętość ekstraktu wprowadzano do naczynka, czyli jakie było rozcieńczenie.

W pracy można znaleźć drobne błędy edytorskie („Rośliny do badań uzyskiwaniu podczas” str. 94; „roztwarzaniapróbek” str. 108; „W następnych etapie zbadano” str. 109; „5,0 ug L⁻¹ Pd” str. 124; „palladunie”, „wpływumatrycy” str. 133’ żeodparowanie” str. 137; „zawartościąplatyny” str. 142; „części nadziemny” str. 145; „pozwalana”, „oisanymi” str. 146; „ależności” str. 155; „zwidmem” str. 191; „poszczególnych” „moelkularnego” str. 193.



Mimo poczynionych drobnych uwag pracę oceniam bardzo pozytywnie, a magister Katarzyna Kińska dała się poznać jako doświadczony eksperymentator, umiejący zaprojektować eksperyment i wyciągnąć z otrzymanych rezultatów prawidłowe wnioski. Uważam, że realizacja zamierzonych celów zakończyła się sukcesem, co świadczy o dobrych podstawach naukowych i wszechstronności Doktorantki w obliczu stawianych problemów naukowych.

Wniosek końcowy

Przesłaną do recenzji pracę oceniam bardzo wysoko. Zakres badań, ich realizacja, interpretacja wyników i przedłożone wnioski wskazują na bardzo dobre przygotowanie mgr Katarzyny Weroniki Kińskiej do kontynuowania działalności naukowej. Tym samym uważam, że praca doktorska pt. „Wpływ emisji platynowców na środowisko” spełnia wymagania odpowiednich przepisów prawnych i zwyczajowych stawianych pracom doktorskim i wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie Pani mgr Katarzyny Weroniki Kińskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Małgorzata Grabarczyk

