



Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

Zespół Chemii Środowiska
dr hab. inż. Rafał Szmigielski, prof. IChF PAN

ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

tel. +(48 22) 343 3402
e-mail: ralf@ichf.edu.pl

Warszawa, dn. 31 sierpnia 2020 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej magistra Mohammeda Al-sharafiego pod tytułem „Kinetics and product's yield of mono and sesquiterpenes secondary organic aerosol (SOA) components in the aqueous phase reactions with ozone and OH radicals”

Z niewymowną radością wziąłem do ręki i przeczytałem pracę doktorską magistra Mohammeda Al-sharafiego dotyczącą fizykochemii tworzenia wtórnego aerozolu atmosferycznego pochodzącego z utleniania dwóch istotnych środowiskowo węglowodorów terpenowych: D-limonenu oraz β -kariofilenu. W Polsce okazja publicznej dyskusji wyników badań z obszaru chemii atmosfery nie zdarza się bowiem często. Chemia atmosfery jest niezmiernie trudną dziedziną wiedzy, wymagająca od badacza umiejętności łączenia wiedzy z wielu kierunków, poczynając od inżynierii chemicznej i środowiskowej, poprzez chemię analityczną i fizyczną a kończąc na syntezie organicznej. Już na wstępie pragnę podkreślić, że mgr Mohammed Al-sharafi umiejętnie korzystał z wiedzy z tych kierunków, dążąc do skutecznej realizacji postawionych sobie celów. Swoje badania prowadził na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem Prof. Dr. Tomasza Gierczaka, który jest jednym z liczących się na świecie ekspertów w dziedzinie chemii atmosfery. Praca doktorska wykonana pod Jego kierunkiem jest ciekawym przykładem kompleksowej analizy wycinka złożonych procesów smogowych, uwarunkowanych tworzeniem się i starzeniem cząstek pyłów zawieszonych (tj. aerozolu) w dolnych warstwach atmosfery. Wybór tematu pracy, jak i dróg prowadzących do finalnych wniosków uważam za w pełni uzasadniony. Poznanie składu i dróg powstawania cząstek aerozolu jest niezwykle ważnym zagadnieniem naukowym, gdyż obecność tych cząstek w atmosferze ma ogromny wpływ na zdrowie i życie człowieka oraz jego otoczenie a w szerszej perspektywie – na bilans radiacyjny planety i zmiany klimatyczne, których skutki odczuwamy już teraz.

Głównym celem pracy było opracowanie kinetyki oraz zbadanie mechanizmów utleniania w fazie wodnej dwudziestu nietlotnych związków organicznych, które są składnikami wtórnego aerozolu organicznego powstającego w procesie utleniania D-limonenu i β -kariofilenu w powietrzu. Doktorant zamierzał skoncentrować się na wyznaczeniu stałych szybkości reakcji utleniania tych związków w reakcjach z dwoma atmosferycznie istotnymi utleniaczami: ozonem oraz rodnikami hydroksylowymi w różnych warunkach pH, jak również identyfikacji słabo do tej pory scharakteryzowanych produktów tych przemian. W tym celu mgr Al-sharafi skonstruował reaktor przepływowy do wytwarzania w kontrolowanych warunkach próbek aerozolu limonowego w procesie ozonolizy, które następnie zamierzał wykorzystać w dalszych badaniach procesu starzenia jego głównych składników w fazie wodnej. Dodatkowo, badania te poszerzył o kwas β -kariofilenowy – jeden z głównych składników aerozolu β -kariofilenowego. Badania te zamierzał prowadzić z wykorzystaniem zaawansowanych narzędzi spektrometrii mas, syntezy związków modelowych oraz kinetyki chemicznej. Lektura rozprawy wykazuje jednoznacznie, że założone cele doktorant osiągnął.

Recenzowana rozprawa ma klasyczną strukturę. Rozpoczyna ją przemyślany i jasno postawiony cel. Następnie pojawia się część literaturowa, dalej blok opisów prowadzonych eksperymentów i wreszcie część poświęcona badaniom własnym.

Część literaturowa liczy sobie 72 strony, co stanowi blisko 40% objętości rozprawy. W tej części Autor zamieścił podstawowe informacje na temat chemii wtórnego aerozolu, w tym jego pochodzenia, chemicznych dróg powstawania, oddziaływanie na biosferę oraz metod jego analizy. Moim zdaniem, ta część pracy świadczy o erudycji Piszącego i Jego dobrym obeznaniu z literaturą przedmiotu. Poruszane zagadnienia są opisane zwięźle i czytelnie, przez co materiał ten będzie zrozumiały dla szerokiego grona czytelników. Słabym elementem tej części pracy jest pierwszy podrozdział (1.1), którego tematyka nijak nie pasuje do głównego nurtu pracy. Dotyczy ona historii ewolucji składu atmosfery Ziemi, opisu jej struktury pionowej oraz podziału na strefy temperaturowe. Dodatkowo, w kilku miejscach pojawiają się kontrowersyjne tezy, z którymi nie mogę się zgodzić. Pierwsza dotyczy błędnie rozumianego charakteru chemicznego ozonu i rodnika hydroksylowego. Autor pisze: „*As the electrophylic agent ozone attacks one nucleophylic part of organic molecule*” (str. 52). Podobne stwierdzenie pada w dalszych częściach pracy, np. na str. 126 czytamy: „*the rate coefficient of the reaction R3.2 is moderately enhanced for the carboxylate ions due to the electrophilic character of ozone*”. Budowa cząsteczki ozonu nie upoważnia do takich stwierdzeń, gdyż ozon jest cząsteczką bipolarną, ulegającą reakcji 1,3-dipolarnej cykloaddycji do wiązań C=C. Podobnie błędnie Autor zdefiniował naturę chemiczną rodnika OH (str. 53): „*OH is reactive electrophilic species that react unselectively in nature*”. Tymczasem zgodnie z definicją elektrofila jest nim każda cząsteczka/cząstka, która w reakcji chemicznej ma zdolność przyjęcia pary elektronowej. Podobny błąd pojawia się też wcześniej (str. 43): „*For alkanes, the main reaction is*

the nucleophilic attack of OH to one of the carbon...". W rozdziale poświęconym komorom aerozolowym czytamy (str. 59): "*The use of the smog chamber is to simulate SOA generation (...) under dry or wet conditions for the study of the clouds*". Komory aerozolowe są dobrym narzędziem do badań przemian suchego lub wilgotnego aerozolu, zaś do śledzenia zmian chemicznych typowych dla chmur stosuje się komory mgielne i/lub układy symulacyjne do przemian w fazie wodnej. W opisie powstawania wysokocząsteczkowych produktów utleniania D-limonenu i β -kariofilenu Autor myli reakcję kondensacji aldolowej z reakcją aldolową (np. str. 57, 65, 75). Błąd ten ciągnie się niestety przez dalsze rozdziały. Ostatnia uwaga dotyczy opisu działania źródła elektrospray ESI (str.76): „*the liquid is forced toward the outlet of the column where the applied high voltage (2-5 kV) and a gas nebulizer. This causes a high electrostatic field at the tip of the capillary making the ionization of an analyte*”. W jonizacji typu ESI silne pole elektryczne oddziałuje na znebulizowane krople roztworu substancji analizowanej ułatwiając przeniesienie istniejących w roztworze jonów do fazy gazowej. Wszystkie powyższe uwagi nie umniejszają wartości tej części pracy a są jedynie korektą pojawiających się nieścisłości.

W kolejnym rozdziale mgr Mohammed Al-sharafi opisuje drobiazgowo sposób wykonania doświadczeń, syntez i pomiarów. Nie mam wątpliwości, że przedstawione opisy pozwalają na pełne odtworzenie prezentowanych badań, w tym konstrukcji reaktora przepływowego, optymalizacji rozdziału chromatograficznego i detektora MS oraz wyznaczenia stałych szybkości. Do tej części nie mam większych zastrzeżeń poza trzema uwagami. Pierwsza dotyczy sposobu przygotowania próbek limonowego SOA po reakcji ozonolizy. Nie bardzo wiem, dlaczego Autor zdecydował się na ekstrakcję materiału osadzonego na filtrze za pomocą wody a nie rozpuszczalnika organicznego, np. acetonitrylu. Wiele produktów ozonolizy D-limonenu to związki o szkieletach C₅-C₁₁, które są słabo rozpuszczalne w wodzie. A zatem istnieje niebezpieczeństwo utraty części materiału aerozolowego, co przekłada się na błędy ich oznaczeń ilościowych. Druga to brak schematów równań chemicznych wykonywanych syntez związków wzorcowych. Wreszcie trzecia to wykorzystanie reaktora wykonanego ze szkła typu Pyrex w doświadczeniach starzenia limonowego SOA w fazie wodnej inicjowanych światłem UV. O ile wiem maksymalna efektywność fotochemicznej produkcji rodników OH z nadtlenu wodoru osiągnięta jest dla długości fal poniżej 300 nm. Tymczasem przepuszczalność tego zakresu widmowego przez szkło Pyrexowe nie przekracza 30-35%! Z dalszych opisów wynika, że inne doświadczenia fotochemiczne Autor wykonał w profesjonalnym reaktorze kwarcowym. Pytanie, skąd te różnice? Niezależnie od powyższych uwag zwraca uwagę ogromna liczba starannie zaplanowanych eksperymentów oraz umiejętność korzystania z różnych narzędzi chemii i inżynierii środowiska. Dzięki tym eksperymentom Autor był w stanie dostarczyć potężnego kwantu danych fizykochemicznych dla procesów starzenia SOA w fazie wodnej, co wnosi znaczący wkład w rozwój chemii atmosfery, w szczególności – w rozwój modeli matematycznych,

opisujących właściwości cząstek aerozolu i ich przemian. Świadczą o tym trzy opublikowane prace w wysoko punktowanych czasopismach naukowych, w tym dwie w prestiżowym *Environmental Science & Technology*.

Sercem rozprawy jest 72-stronnicowy rozdział *Results and discussion*, który zajmuje ponad 40% dzieła. Został on podzielony na dwie wyraźne części. W pierwszej mgr Mohammed Al-sharafi opisuje analizę składu aerozolu, wytworzonego w wyniku ozonolizy D-limonenu w reaktorze przepływowym oraz podaje obszerne wyniki analizy kinetycznej wtórnego utleniania tego aerozolu w fazie wodnej przez rodniki OH i ozon. W pierwszym przypadku Autor wykorzystał pełne gamę możliwości spektrometrów mas z analizatorami typu potrójny kwadrupol oraz niezależnie – Orbitrap i scharakteryzował ponad 20 różnych składników tego aerozolu, w tym – produkty kolejnych generacji procesu utlenienia, co jest wynikiem godnym podkreślenia. W drugim przypadku zastosował technikę kinetyki reakcji konkurencyjnych, co pozwoliło na wyznaczenie bogatej macierzy stałych szybkości analizowanych reakcji. Już ta część rozprawy świadczy o bardzo dużych kwalifikacjach Autora w zakresie chemii analitycznej i fizycznej, a uzyskane dane stanowią duży wkład w rozwój chemii atmosfery. Pod dyskusję poddaję ciekawy lecz niewyjaśniony w pracy wynik odmiennego zachowania limonowego aerozolu poddanego naświetlaniu w środowisku kwaśnym i zasadowym: stężenia (mierzone sygnałem MRM) niektórych oznaczanych związków, np. 1, 8, 9, 17 i 20 maleją w środowisku wodnym o pH = 2, zaś w środowisku o pH = 10 – pozostają praktycznie niezmiennie. Takiego zachowania nie obserwuje się w reakcji limonowego SOA wobec rodników OH w fazie wodnej. Dlaczego?

W drugiej części rozdziału mgr Mohammed Al-sharafi przeprowadził z powodzeniem syntezę i oczyszczanie dwóch ważnych markerów terpenowego SOA, tj. kwasów limonowego i kariofilenowego a następnie opisał ich reaktywność w fazie wodnej wobec ozonu i rodników hydroksylowych. Dla każdej z tych reakcji zaproponował struktury produktów. Owocem tych badań jest oznaczenie głównych produktów tych przemian, w tym m.in.: kwasu keto-limononowego, keto-kariofilenowego, ozonków wtórnych oraz α -acyloksyhydroperoksyaldehydów oraz wyznaczenie stałych szybkości badanych przemian. Dane te pozwoliły Autorowi na zaproponowanie możliwych mechanizmów badanych procesów starzenia się cząstek aerozolu oraz oszacowanie czasów życia głównych kwasów limononowego i kariofilenowego w atmosferze.

Dużym niedosytem obu części *Results and discussion* jest brak konfrontacji wyników pomiarów laboratoryjnych z wynikami pomiarów terenowych. Dotyczy to w szczególności nowo odkrytych produktów starzejącego się terpenowego SOA. Współzależność badań laboratoryjnych i terenowych jest fundamentem współczesnej chemii atmosfery i o tym nie można zapominać.

Pracę mgr Mohammeda Al-sharafiego zamykają dobrze opracowane podsumowanie uzyskanych wyników i wynikających stąd wniosków, spis stosowanych akronimów oraz spis cytowanych publikacji liczący 276 pozycji.

Praca napisana jest językiem zrozumiałym i na ogół poprawnym. Dużym mankamentem jest ogromna ilość błędów typograficznych i edycyjnych (ponad 80), w tym np. błędów we wzorach chemicznych (np. rys. 1.8, str. 31), równaniach chemicznych (np. R1.49, str. 46), formułach matematycznych (np. E1.8, str. 49), czy niedokończonych podpisach pod rysunkami (np. rys 2.8, str. 111). Świadczy to o pośpiesznym przygotowaniu tekstu. W wielu miejscach pojawiają się też niezgodne z regułami nazewnictwa IPAC nazwy związków chemicznych, np. w rozdziale 2.1 brak indeksów Stocka, oraz błędna nomenklatura, opisująca procesy fragmentacji. W wielu miejscach Autor stosuje niezalecane przez IUPAC nazwy „*daughter ion*” lub „*mother ion*” zamiast poprawnych „*fragment ion*” i „*precursor ion*”.

Powyższe uwagi nie podważają wysokiej wartości merytorycznej recenzowanej rozprawy i nie zaburzają mojej pozytywnej opinii o niej – taka jest rola recenzenta, aby szukać tego, co jest niedoskonałe.

Biorąc pod uwagę istotne wyniki uzyskane przez Doktoranta, dobre opanowanie warsztatu pracy oraz interpretacji wyników badań, recenzowaną pracę doktorską oceniam wysoko. W moim przekonaniu rozprawa doktorska mgr Mohammeda Al-sharafiego stanowi cenny wkład naukowy w rozwój chemii i spełnia wszystkie wymagania określone w Ustawie o stopniach i tytule naukowym (Dz.U. Nr 65/2003 poz.595 z późniejszymi zmianami). Dlatego stawiam wniosek do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie mgr Mohammeda Al-sharafiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, z uwagi na wysoki poziom naukowy, ilość i różnorodność badań przeprowadzonych przez Doktoranta, a także unikalny pakiet danych fizykochemicznych rozszerzający znacząco wiedzę nad procesami areozolotwórczymi w atmosferze, stawiam wniosek o wyróżnienie recenzowanej rozprawy.

