

Warszawa, 17.09.2018 r.

Katarzyna Weronika Kińska
Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii
Pracownia Chromatografii i Analityki Środowiska

Autoreferat rozprawy doktorskiej

„Wpływ emisji platynowców na środowisko”

Promotor: dr hab. Beata Krasnodębska-Ostręga

Promotor pomocniczy: dr Joanna Kowalska

Wprowadzenie do powszechnego użytku katalizatorów samochodowych spowodowało wzrost emisji metali z grupy platynowców (PGE) do środowiska. Podwyższony poziom zawartości platyny, palladu i rodu jest obserwowany szczególnie w okolicach dużych szlaków komunikacyjnych, rzadko jednak przekracza $1 \mu\text{g g}^{-1}$. Z danych literaturowych wynika, że są one uwalniane głównie w formie metalicznej lub tlenków metali, w tym jako cząstki o wielkości poniżej 5 nm. W postaci metalicznej pierwiastki te są ogólnie uważane za niereaktywne chemicznie, jednak ich reaktywność jest zależna od ich rozmiarów. Zaś niektóre sole platynowców uznawane są za silnie alergen. Trudno jednoznacznie stwierdzić, czy PGE mogą mieć negatywny wpływ na środowisko, szczególnie, że ich oddziaływanie – zwłaszcza katalityczne – na organizmy nie jest wystarczająco dobrze poznane.

Celem pracy doktorskiej było opracowanie procedur analitycznych umożliwiających określenie wpływu, jaki pierwiastki z grupy platynowców wywierają na środowisko. Aby uzyskane wyniki oznaczeń były wiarygodne szczególną uwagę zwrócono na sposób przygotowania badanych materiałów do analizy. Dobranie warunków procesów gwarantujących zarówno oznaczanie całkowitych zawartości PGE w szerokim zakresie stężeń, jak i określenie ich mobilności i biodostępności oraz śledzenie przemian jakim ulegają te metale w środowisku, a także identyfikację ich form chemicznych.

Pod względem analitycznym, oznaczanie śladowych zawartości Pt, Pd i Rh w próbkach środowiskowych nie jest zadaniem prostym. Złożoność matrycy próbek oraz niski poziom stężeń sprawiają, że metody oznaczeń muszą charakteryzować się odpowiednio niskimi granicami oznaczalności (GO) i odpornością na interferencje. Trudny jest też dobór odpowiedniej metody roztwarzania, zależny od rodzaju matrycy próbki, właściwości chemicznych analitu oraz techniki detekcji. Wykazano, że przed prowadzeniem oznaczeń PGE w próbkach związanych

z transportem drogowym, roztwarzanie materiału powinno być prowadzone z wykorzystaniem mieszaniny stężonych kwasów azotowego (V) i chlorowodorowego w układzie zamkniętym ze wspomaganie promieniowaniem mikrofalowym. Optymalizację procedury prowadzono w oparciu o pył drogowy, materiał certyfikowany (BCR-723). W przypadku tak trudnej matrycy konieczne było użycie większej objętości stężonych kwasów, przy zachowaniu stosunku objętościowego 3: 4 (HNO_3 : HCl). Efektywne przeprowadzenie analitów do roztworu, z matrycy glebowej i piasku kwarcowego, uzyskano zarówno w obecności mieszaniny kwasów w stosunku objętościowym 3: 4, jak i w obecności wody królewskiej (1: 3), która mogła być użyta w znacznie mniejszej objętości.

W doborze metodyki oznaczania PGE szczególną uwagę zwrócono na możliwość zastosowania metody woltamperometrii inwersyjnej z adsorpcyjnym załężaniem (AdSV), która ze względu na niskie GO może być alternatywą do metody spektrometrii mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP MS). Zoptymalizowano warunki woltamperometrycznego oznaczania palladu w elektrolicie zawierającym dimetyloglioksym. Jednak z uwagi na znaczny wpływ matrycy i/lub niewystarczająco niską granicę wykrywalności ilościowe oznaczenie PGE metodą AdSV w badanych próbkach gleb nie było możliwe. Dlatego w procedurze analitycznej wprowadza się dodatkowy etap, tj. etap załężania analitów i uproszczenia matrycy analizowanej próbki. Do wydzielania analitów z matrycy wykorzystano metodę ekstrakcji do fazy stałej. W trakcie badań przetestowano sorbenty kationo i anionowymienne oraz eluenty o różnej sile elucyjnej: $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tiomocznik w $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HCl , 2 mol L^{-1} HCl , $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ bufor amonowy (pH 9,6). Najlepsze rezultaty uzyskano wydzielając Pt i Pd na anionowymiennym sorbencie celulozowym Cellex-T, oddzielając je od jonów metali (Cd(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Fe(III)) mogących powodować zakłócenia podczas oznaczeń. Ilościowe wymycie palladu było możliwe po wykorzystaniu $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tiomocznika w $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HCl , zaś platyny 2 mol L^{-1} HCl . Obecność tiomocznika ze względu na tłumienie sygnałów analitu nie pozwoliła na prowadzenie oznaczeń metodami elektrochemicznymi. Obiecujące wyniki wydzielania palladu, z odzyskiem na poziomie 80-90% uzyskano na sorbentach Dowex-1, Dowex-2 i Cellex-T stosując $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ bufor amonowy w roli eluenta. Nie tylko zapewnił on relatywnie wysoką efektywność wymycia palladu, ale co równie istotne, nie zakłócał przebiegu oznaczeń woltamperometrycznych, stąd eluent ten w przyszłości mógłby zostać wykorzystany w badaniach dotyczących ilościowych oznaczeń palladu w próbkach środowiskowych dwoma niezależnymi metodami.

Opracowane procedury przygotowania próbek zastosowano do monitorowania zmian zawartości PGE w próbkach gleb i piasków kwarcowych, pobranych z pilotażowych „poetek monitoringowych” rozmieszczonych wzdłuż ciągów komunikacyjnych i eksponowanych

na zanieczyszczenia związane z ruchem drogowym. Po wstępnym wydzieleniu Pt na sorbencie anionowymniennym Cellex-T z mineralizatu z powodzeniem zastosowano metodę woltamperometrii z adsorpcyjnym zateżaniem do jej oznaczeń ilościowych w glebach. Zastosowanie prostej matrycy piasku kwarcowego w badaniach monitoringowych umożliwiło prowadzenie oznaczeń bez wstępnego oddzielania od matrycy. Najwyższe zawartości Pt i Rh obserwowano na terenie Niemiec. Wykazano istotną zależność zawartości platynowców w funkcji odległości od drogi, co wskazuje na ruch komunikacyjny, jako specyficzne źródło zanieczyszczeń. Wzrost zawartości Pt i Rh na przestrzeni niespełna 3 lat prowadzenia badań, sugeruje, że w przyszłości pierwiastki te powinny zostać włączone do grupy monitorowanych zanieczyszczeń drogowych.

PGE deponowane w przydrożnych glebach mogą być pobierane i akumulowane przez rośliny. Bardzo często rośliny są w stanie wzrastać w warunkach wysokiego skażenia gleb dzięki wykształceniu mechanizmów obronnych. Na przykład wiązanie jonów metalu przez związki obecne w komórkach roślinnych lub syntezowane pod wpływem stresu, a których celem jest utrzymywanie homeostazy organizmu. Logicznym wydaje się, że nasilenie czynnika stresowego powodować będzie narastające powstawanie substancji mających na celu zniwelowanie jego wpływu. W oparciu o materiał roślinny pozyskany w ramach upraw hydroponicznych określono wpływ platyny, palladu i rodu na rozwój gorczycy białej (*Sinapis alba* L.). Stwierdzono, że PGE są pobierane z pożywki Knopa. Największe zawartości pierwiastków zanotowano w korzeniach gorczycy. Jedynie dla roślin uprawianych w obecności wybranych soli Pt i Rh stwierdzono efektywne gromadzenie metali w liściach i łodygach. Spośród badanych pierwiastków pallad wpływa na rozwój gorczycy w największym stopniu, a oddziaływanie to jest silnie zależne od jego formy chemicznej. Najsilniejszą reakcję obserwowano na dodatek PdCl₂.

Wykorzystanie w badaniach gorczycy transmisyjnej mikroskopii elektronowej pozwoliło wykazać obecność i określić przybliżony rozmiar nanocząstek w korzeniu gorczycy, jednak informacje dotyczące zawartości PdNPs uzyskano dopiero dzięki wykorzystaniu metody ICP MS w trybie oznaczania pojedynczej cząstki. Enzymatyczne trawienie w obecności enzymu – Macerozyme R-10 umożliwiło ekstrakcję nanocząstek palladu z tkanek roślinnych. Nie tylko potwierdzono obecność PdNPs w korzeniach, ale wykryto również niższe zawartości w liściach i łodygach gorczycy. Wskazuje to, że rośliny są w stanie pobierać nanocząstki z pożywki i transportować je do części nadziemnych. Analiza wielkości PdNPs wykazała, że spośród nanocząstek dodanych do pożywki Knopa, NPs o mniejszej średnicy są preferencyjnie pobierane przez rośliny. Oprócz PdNPs we wszystkich tkankach roślinnych stwierdzono obecność jonów palladu, przy czym ich względny udział był znacznie wyższy w częściach nadziemnych aniżeli w korzeniach.

W ramach kolejnych przeprowadzonych badań bio-przyswajalności PGE wykazano obecność w tkankach gorzycy białej fitochelatyn (PC_n), indukowanych pod wpływem stresu związanego z obecnością wybranych soli Pt, Rh i Pd. Powstałe w tkankach fitochelatyny (PC_2 , PC_3 i PC_4) zidentyfikowano metodą wysokosprawnej chromatografii cieczerwowej z detekcją fluorescencyjną (HPLC FLD) oraz spektrometrią mas z jonizacją przez elektrozpraszanie (ESI MS). Niezależnie od formy i stężenia soli PGE stwierdzono obecność kilku PC_n w liściach. Za szczególnie interesujące uznano obecność tych metabolitów stresowych w liściach gorzycy uprawianej w obecności $PdCl_2$, gdzie zawartości pierwiastka były stosunkowo niskie. Nie stwierdzono z kolei obecności żadnych PC_n w korzeniach, w których zawartości palladu były zdecydowanie najwyższe. Dzięki wykorzystaniu metody SEC ICP MS w ekstraktach korzeni gorzycy rozdzielono grupy związków zawierających w swej budowie atom palladu. Ich dalsza analiza metodą HILIC ESI MS umożliwiła zidentyfikowanie kilku połączeń Pd z ligandami organicznymi, jak histydyna i nikotianamina, odpowiedzialnymi za procesy detoksykacji metali.

Podsumowując badania można stwierdzić, że pozwoliły:

- opracować procedurę przygotowania gleb i piasków kwarcowych przed oznaczaniem Pt i Rh metodą DP AdSV;
- opracować procedurę ekstrakcji Pt i Pd do fazy stałej, umożliwiającą uproszczenie matrycy badanych próbek;
- wskazać wpływ różnych form Pt, Pd i Rh na wzrost i morfologię gorzycy białej i określić ich współczynniki akumulacji i translokacji;
- wyznaczyć rozkład wielkości nanocząstek palladu pobranych przez gorzycę białą;
- wskazać syntezę fitochelatyn jako potencjalny mechanizm detoksykacji Pt, Pd i Rh;
- zidentyfikować w tkankach gorzycy białej szereg połączeń palladu ze związkami organicznymi.