



POLITECHNIKA WARSZAWSKA

WYDZIAŁ CHEMICZNY



**Dr hab. inż. Kamil Wojciechowski, prof. PW**

ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, tel/fax.: 22-234-5106, E-mail: kamil.wojciechowski@ch.pw.edu.pl

Warszawa 2014-07-10

Recenzja  
rozprawy doktorskiej mgr inż. Doroty Kondej

**"Badanie oddziaływania pyłów zawierających metale i ich związki,  
występujących w środowisku pracy, z modelowym surfaktantem płucnym"**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska *"Badanie oddziaływania pyłów zawierających metale i ich związki, występujących w środowisku pracy, z modelowym surfaktantem płucnym"* autorstwa mgr inż. Doroty Kondej wykonana została pod kierunkiem prof. Tomasza R. Sosnowskiego w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym. Stanowi ona przykład bardzo udanej współpracy pomiędzy instytutem badawczym zajmującym się problematyką ściśle związaną z przemysłem (CIOP-PIB), a uczelnią wyższą (Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej). Ponieważ zespół prof. Sosnowskiego od lat zajmuje się tematyką surfaktantu płucnego, takie połączenie pozwoliło na pogłębioną analizę problemów związanych z zagrożeniami występującymi na stanowisku pracy (narażenie na kontakt z pyłami).

Praca napisana została w języku polskim i składa się z e streszczenia (w języku polskim i angielskim), wykazu najważniejszych oznaczeń, 9 rozdziałów, 2 załączników i spisu publikacji mgr inż. Doroty Kondej, łącznie zajmujących 182 strony. Rozprawa jest bogato ilustrowana 71 rysunkami i 26 tabelami, co znacznie ułatwia jej odbiór. Dla poprawienia czytelności pracy dodatkowo część rysunków (42) i tabel (4) została umieszczona w załącznikach. Od strony edycyjnej praca przygotowana jest bardzo starannie, pod względem językowym również należy ją ocenić bardzo wysoko.

Zdecydowana większość materiału zgromadzonego w przedstawionej do recenzji rozprawie stanowi opis części doświadczalnej, właściwie nie ma w niej wyodrębnionego przeglądu literatury. Jedynym ściśle literaturowym rozdziałem jest „Wprowadzenie” (strony 11-35), co utrudnia nieco umiejscowienie osiągnięć Kandydatki na tle obecnego stanu wiedzy w dziedzinie oddziaływania cząstek pyłów na surfaktant płucny. Mimo tego, spis literatury liczy aż 247 pozycji, co świadczy o dobrej znajomości literatury przedmiotu przez mgr inż. Dorotę Kondej. W rozdziale 2 jasno

sformułowano cel pracy, którym było zweryfikowanie hipotezy o możliwym zaburzeniu aktywności powierzchniowej modelowego surfaktantu płucnego oraz zmianie właściwości monowarstw głównego składnika tego surfaktantu (DPPC) w obecności pyłów zawierających metale i ich związki. Dla ułatwienia odbioru rozprawy, Autorka przedstawiła zakres planowanych prac również w postaci schematu blokowego. W dalszych rozdziałach opisano szczegółowo zarówno metodykę badań jak i ich wyniki i dyskusję. Część merytoryczną pracy kończy rozdział 6 „Podsumowanie i wnioski”, w którym Kandydatka na podstawie własnych badań potwierdza założoną hipotezę, jednocześnie podając najbardziej prawdopodobne wyjaśnienie zaobserwowanych różnic we wpływie pyłów na warstwy adsorpcyjne surfaktantu płucnego i monowarstwy DPPC.

Problem podjęty w ramach rozprawy doktorskiej przez mgr inż. Dorotę Kondej jest z całą pewnością ważny i interesujący z praktycznego i poznawczego punktu widzenia. Autorka podjęła się bardzo systematycznych badań starannie wybierając zestaw próbek pyłów do badań (nanoproszki glinokrzemianów oraz pyły emitowane na stanowiskach obróbki elementów metalowych) i poddając je dogłębnej analizie chemicznej i fizykochemicznej. W tym celu wykorzystwała tak różnorodne techniki jak analiza spektroskopowa pierwiastków, analiza mikroskopowa morfologii, tensjometria czy kompresja monowarstw z użyciem wanny Langmuira. Mimo, że moim zdaniem nie wykorzystano w pełni niektórych zgromadzonych danych, ich liczba i różnorodność świadczą z pewnością o dużej ogólnej wiedzy mgr inż. Doroty Kondej i jej umiejętności samodzielnego prowadzenia badań naukowych.

Pomiary przeprowadzono z dużą starannością i poddano je analizie statystycznej (test Manna-Whitneya i t-Studenta). W wielu przypadkach analiza taka pozwoliła Autorce na stwierdzenie istotnych statystycznie różnic między badanymi próbkami. Pobieranie i praca z próbkami rzeczywistymi pyłów stanowią duże wyzwanie, z którym Autorka poradziła sobie bardzo dobrze, opracowując zarówno procedurę samego pobierania i frakcjonowania próbek, jak i metodykę określania stężeń w hipofazie w zależności od zawartości pyłu w powietrzu z uwzględnieniem rozkładu wielkości cząstek i ich sprawności depozycji. Jako chemik analityk z wykształcenia doceniam również wykonanie przez Autorkę pomiarów odniesienia z użyciem wanny Langmuira w układach zawierających zawiesiny cząstek bez DPPC. Pomiary te pozwoliły w znacznym stopniu uwiarygodnić zaproponowany przez Autorkę mechanizm odpowiedzialny za wzrost ciśnienia powierzchniowego w układach zawierających modyfikowane powierzchniowo nanocząstki montmorylonitów.

Podczas lektury pracy pewne zastrzeżenia budziły we mnie próby porównywania wyników uzyskanych z pomiarów surfaktantu płucnego (tensjometria pęcherzykowa) i jego głównego lipidowego składnika, DPPC (monowarstwy Langmuira). Mimo, że główny składnik obu układów był taki sam (DPPC), jednak w pierwszym przypadku warstwy adsorpcyjne tworzone były spontanicznie przez adsorpcję (warstwy Gibbsa), a w drugim - zostały naniesione na powierzchnię

subfazy wodnej (warstwy Langmuira). W pierwszym przypadku DPPC był zatem obecny zarówno na granicy faz, jak i w fazie wodnej - w postaci zdyspergowanej/solubilizowanej przez naturalne składniki surfaktantu płucnego. Obie formy znajdowały się zatem w równowadze adsorpcyjnej i szybkość zmian ciśnienia powierzchniowego była zależna od kinetyki adsorpcji DPPC, podobnie jak w rzeczywistym układzie pęcherzyków płucnych. Z kolei w przypadku monowarstw Langmuira, kinetyka zmian ciśnienia powierzchniowego nie odzwierciedla wymiany masy z subfazą i siłą rzeczy pomiary te prowadzone były w innej skali czasowej niż pomiary tensjometryczne. Mimo tych zastrzeżeń rozumiem, że ze względu na wielką złożoność rzeczywistego surfaktantu płucnego, bardzo trudno byłoby znaleźć lepszy układ modelowy niż monowarstwy Langmuira.

Przy ogólnej wysokiej ocenie rozprawy, chciałbym również zwrócić uwagę na kilka drobnych niedociągnięć znalezionych w pracy (w niektórych przypadkach będących tylko moimi subiektywnymi opiniami). Z obowiązku recenzenta przytaczam je poniżej:

- 1) Autorka w kilku miejscach stwierdza, że „przeprowadzono separację pyłu na trzy frakcje wymiarowe na zbudowanym do tego celu laboratoryjnym stanowisku generowania pyłu”. Wydaje mi się, że lepszym byłoby tu użycie terminu „generowanie aerozolu”, ponieważ pył nie był generowany, a jedynie wprowadzany do opisanego urządzenia.
- 2) Autorka używa pojęcia „aktywność powierzchniowa” zarówno w odniesieniu do surfaktantu płucnego, jak i monowarstw DPPC. O ile w pierwszym przypadku taka praktyka jest powszechnie stosowana (choć już użycie przez Autorkę określenia „wzmocnienie efektów powierzchniowo czynnych”, p. str. 5, nie jest uzasadnione), w przypadku monowarstw jest to niedopuszczalne. Wynika to z natury warstw Langmuira, w których tworzeniu w ogóle nie biorą udziału procesy adsorpcji, a więc nie można mówić o aktywności powierzchniowej.
- 3) Przy opisie depozycji cząstek w układzie oddechowym Autorka używa pojęcia „wytrącanie cząstek”, co z punktu widzenia chemii nie jest poprawne, ponieważ nie zachodzą tam procesy związane z rozpuszczalnością cząsteczek w roztworach.
- 4) W przypadku kwasu azotowego używanego do roztwarzania próbek metalicznych, zapewne chodziło o kwas azotowy(V), co dla ścisłości powinno być sprecyzowane (str. 48).
- 5) Na stronie 49 mylnie użyto pojęcia „spektrofotometr” w odniesieniu do spektrometru absorpcji atomowej.
- 6) Zawiesina cząstek pyłu opisana w rozdziale 4.3.3.2 (str. 53) została mylnie nazwana roztworem.
- 7) Współczynnik „0.3” w równaniu 4.20 nazwałbym raczej „stałą”, a nie „współczynnikiem przeliczeniowym” (zgodnie z opisem przy równaniu 4.7)

- 8) Na stronie 70 Autorka pisze o średnim stężeniu liczbowym nanorurek haloizytu wynoszącym  $4.2 \cdot 10^8$  cząstek/ml, jednak wynik ten wydaje się być niezgodny w rozkładem wymiarowym zamieszczonym na ryc. 5.10. (str. 70).
- 9) W opisie (str. 80) i legendzie (str. 82) ryc. 5.15 pomyłono numeracje podpisów.
- 10) W analizie porównawczej wyników z wykorzystaniem surfaktantu płucnego Autorka zastosowała często wykorzystywane w inżynierii chemicznej podejście oparte na zastosowaniu zredukowanych wielkości, co znacznie uprościło porównywanie poszczególnych wyników. Wydaje mi się, że porównanie to byłoby jeszcze prostsze, gdyby zamiast parametru  $\sigma_{\min}$  (minimalne napięcie powierzchniowe) zdefiniować parametr  $\pi_{\max}$  (maksymalne ciśnienie powierzchniowe). Ten ostatni wykazywałby taki sam kierunek zmian jak zredukowane pole histerezy i zredukowany indeks stabilności.
- 11) Na stronie 97 w pierwszym zdaniu „Dla wszystkich frakcji istotnie wyższe wartości...” być może zamiast „wyższe” powinno znaleźć się słowo „różne”, w przeciwnym wypadku wydaje mi się, że treści zawarte w tym akapicie są ze sobą sprzeczne. Podobnie, sprzeczność występuje w ostatnim akapicie p. 5.3.3 (str. 119).
- 12) W opisie izotermi kompresji monowarstwy DPPC na powierzchni roztworu NaCl (ryc. 5.26) mylnie przypisano przejście fazowe obserwowane przy wielkości powierzchni przypadającej na jedną cząsteczkę równej ok. 115 Å, jako G-LE, zamiast LE-LC. Należy jednak zaznaczyć, że w pozostałej dyskusji przypisanie to jest prawidłowe.
- 13) Niezbyt jasno zdefiniowano pojęcie ściśliwość minimalna, nie precyzując że chodzi o minimalną wartość w obszarze współistnienia LE-LC. Parametr ten zresztą nie był wykorzystywany do dyskusji, dlatego też nie widzę większego sensu jego podawania w tabelach.
- 14) Na stronie 110 przez niedopatrzenie znalazło się sformułowanie sugerujące efekty kinetyczne w wynikach izoterm kompresji: „(...) ale już czas trwania stanu cieczy rozprężonej (LE) wydłuża się wraz ze wzrostem stężenia cząstek PGV w fazie ciekłej”.
- 15) Obecność plateau przy ciśnieniu ok. 41 mN/m na izotermach kompresji DPPC w obecności montmorylonitu I.28E (ryc. 5.32) została przez Autorkę zinterpretowana jako wynik selektywnego usuwania części cząsteczek z powierzchni (tzw. „efekt squeeze-out”). Jednak w przypadku tego ostatniego efektu nachylenie izotermi przy dalszym sprężaniu powinno być mniejsze niż przed przemianą (podobnie jak np. w cytowanej przez Autorkę pracy Keatinga i współpracowników). Z analizy ryc. 5.32 wynika, że nachylenie to raczej się zwiększa, co moim zdaniem wyklucza efekt squeeze-out i sugeruje raczej występowanie przemiany fazowej (np. LC-S).
- 16) Mimo dużej liczby szczegółów opisanych w części doświadczalnej (np. niepotrzebne moim zdaniem wyprowadzanie równania 4.11, opis przyrządzania zawiesin w p. 4.3.3.4, czy powtórne przytoczenie równań 2.1-2.3 na str. 58 jako równania 4.14-4.16), nie znalazłem wyjaśnienia

m.in. przyczyn takiego, a nie innego doboru stopnia rozcieńczenia preparatu SURVANTA (10-krotne) lub doboru zakresu stężeń pyłów (dlaczego wybrano zakres 0-40 mg/m<sup>3</sup> dla pyłów metalicznych, a 0-0.067 mg/m<sup>3</sup> dla nanoproszków?). Podobnie nie wyjaśniono dlaczego pomiary opisane w rozdziałach 5.3.3 - 5.3.5 prowadzono bez rozdzielania pyłu na frakcje oraz skąd taki, a nie inny wybór stężeń pyłów w fazie wodnej?

- 17) Niektóre wyniki pozostawiono bez należnego im komentarza. Dotyczy to szczególnie wyników dla bentonitu PGV, gdzie w wynikach DLS (ryc. 5.8, str. 69) wraz ze wzrostem długości czasu sonikacji zaobserwowano wyraźną agregację cząstek, zaś na ryc. 5.15 i 5.30 dla stężenia 1 mg/ml, odpowiednio: przebieg histerezy napięcia powierzchniowego i izoterma kompresji, zdecydowanie odbiegają od pozostałych.
- 18) Nie jest dla mnie jasne do czego odnosi się sformułowanie „charakter częściowo hydrofobowy” w zdaniu „W przypadku cząstek haloizytu HN i bentonitu PGV mamy do czynienia z powierzchniami hydrofilowymi o ujemnym potencjale zeta (Baik et al., 2010), co sprzyja tworzeniu kompleksów z fosfolipidem o charakterze częściowo hydrofobowym (...)” (str. 127).

Waga wyżej opisanych drobnych (a w niektórych przypadkach dyskusyjnych) niedociągnięć nie umniejsza jednak mojej ogólnej wysokiej oceny przedstawionej mi do recenzji rozprawy. Otrzymane wyniki badań potwierdziły założoną hipotezę i dostarczyły wielu cennych, a przede wszystkim wiarygodnych informacji o wpływie cząstek znajdujących się w pyłach na różnych stanowiskach pracy, na właściwości powierzchniowe surfaktantu płucnego. Opiniowana praca doktorska przedstawia dużą wartość pod względem poznawczym i praktycznym, tym samym wnosi elementy nowości w dyscyplinie naukowej inżynieria środowiska. W związku z tym stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Doroty Kondej zatytułowana *"Badanie oddziaływania pyłów zawierających metale i ich związki, występujących w środowisku pracy, z modelowym surfaktantem płucnym"* spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim określone w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. Nr 65/2003 poz. 595). Wobec powyższego wnioskuję do Rady Naukowej Centralnego Instytutu Ochrony Pracy – Państwowego Instytutu Badawczego o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*Kamila Wojciechowska*