

dr Artur Kowalski
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Chemii
Pracownia Analizy Wody i Gruntów
ul. Umultowska 89b
61-614 Poznań

Autoreferat

„Rtęć w próbkach o zróżnicowanej matrycy, aspekty analityczne, środowiskowe i zdrowotne”

Dokumentacja do wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego



**UNIwersYTET
IM. ADAMA MICKIEWICZA
W POZNANIU**

Poznań, 2016r.

1. Wykształcenie:

- 1989 – 1994** Technikum Budowlane nr 1 w Poznaniu
Profil: Technik budownictwa ogólnego
- 1994 – 1996** Policealna Szkoła w Zespole Szkół Chemicznych w Poznaniu,
Profil: Ochrona Środowiska
- 1996 – 1999** Studia licencjackie - Wydział Nauk Geograficznych i Geologicznych,
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
licencjat na Wydziale Chemii, specjalność: Ochrona Środowiska
- 1999 – 2001** Studia magisterskie – Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama
Mickiewicza w Poznaniu, magister chemii specjalność: Ochrona
Środowiska
- 2001-2006** Studia doktoranckie - Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama
Mickiewicza w Poznaniu, doktor nauk chemicznych w zakresie chemii

2. Zatrudnienie:

1.10.2006 - obecnie –adiunkt, w Pracowni Analizy Wody i Gruntów, Wydziału Chemii,
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

3. Uprawiana dziedzina, dyscyplina i specjalność naukowa:

Dziedzina: Nauki chemiczne

Dyscyplina: Ochrona środowiska

Specjalność naukowa: ochrona środowiska, chemia środowiska, analityka środowiskowa

4. Parametry bibliograficzne

Wykaz wszystkich publikacji (łącznie z publikacjami wchodzącymi w skład rozprawy habilitacyjnej), podany Impact Factor (IF) zgodnie z rokiem opublikowania

Całkowita liczba publikacji**Przed doktoratem – 24**

- IF przed uzyskaniem stopnia doktora na rok wydania publikacji: **5,904**

Po doktoracie - 35

IF po uzyskaniu stopnia doktora na rok wydania publikacji: **20,055**

- IF publikacji wchodzący w skład rozprawy habilitacyjnej: **11,781**

Sumaryczny IF – 25,955

Publikacje naukowe: **22**

Publikacje popularnonaukowe: **37**

Wystąpienia konferencyjne –

- konferencje krajowe: **11**

- konferencje zagraniczne: **4**

Monografie: **1**

Rozdziały w książkach: **10**

Sumaryczna liczba punktów MNiSW: **460**

Liczba cytowań **266**

Index Hirscha: **9**

Cytowania podane są zgodnie z bazą Web of Science (01.08.2016)

5. Omówienie prac stanowiących podsumowanie osiągnięć naukowo-badawczych

Głównym zainteresowaniem badawczym - po uzyskaniu stopnia naukowego doktora - było oznaczanie rtęci całkowitej oraz frakcji rtęci w próbkach o zróżnicowanej matrycy, przy wykorzystaniu zoptymalizowanych technik oznaczania badanego materiału. W pracy zwrócono również uwagę na aspekty pobierania i przygotowania próbek do analizy. Badania dotyczyły występowania, możliwej mobilności i biodostępności rtęci w różnych elementach środowiska oraz potencjalnego wpływu rtęci na zdrowie ludzkie. Zawartość rtęci w próbkach o zróżnicowanej matrycy oznaczono przy wykorzystaniu spektrometru atomowej fluorescencji z generowaniem zimnych par (CV-AFS) firmy Millenium Merlin Analyzer 10.025 (PSAnalytical, England). Otrzymane wyniki badań zostały przedstawione w monotematycznym cyklu jedenastu publikacji (**H1-H11**) stanowiących osiągnięcie naukowe, o którym mowa w art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65, poz. 595, z późn. zm.). Pozostałe wyniki badań zostały opublikowane w recenzowanych czasopismach spoza Listy Filadelfijskiej, w recenzowanych materiałach konferencyjnych, w rozdziałach książek oraz w monografii naukowej (**załącznik 3**)

A. Tytuł osiągnięcia naukowego

„Rtęć w próbkach o zróżnicowanej matrycy, aspekty analityczne, środowiskowe i zdrowotne”

B. Wykaz publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowo-badawczego

H1. Kowalski A., Boszke L., Siepak M. (2007) Mercury Contamination of Surface and Ground Waters of Poznań City, Poland. Polish Journal Environmental Studies 16 (1):67-74

H2. Boszke L., Kowalski A. (2007) Total Mercury in Floodplain Soils of the Warta River, Poland. Polish Journal Environmental Studies 16 (4):517-523

H3. Kowalski A., Siepak M., Frankowski M., Ziola A., Siepak J. (2007) Determination of mercury in sedimentary rock samples using cold vapour atomic fluorescence spectrometry Oceanological and Hydrobiological Studies XXXVI (3):143-153

H4. Boszke L., Kowalski A., Siepak J. (2007) Fractionation of mercury in sediments of the Warta River (Poland) Environmental Engineering – Pawlowski, Dudzińska & Pawlowski (eds). Taylor & Francis Group, London

H5. Boszke L., Kowalski A., Szczuciński W., Rachlewicz G., Lorenc S., Siepak J. (2006) Assessment of mercury mobility and bioavailability by fractionation method in sediments from coastal zone inundated by the 26 December 2004 tsunami in Thailand. Environ Geol 51:527-536

- H6.** Boszke L., **Kowalski A.** (2007) Mercury fractionation in sediments of the Lower Vistula River. *Oceanological and Hydrobiological Studies* XXXVI (3):79-99
- H7.** Boszke L., **Kowalski A.** (2008) Mercury fractionation in floodplain soils of the Warta River, Poland *Oceanological and Hydrobiological Studies* XXXVII, Suppl 1: 21-33
- H8.** Boszke L., **Kowalski A.**, Astel A., Barański A., Gworek B., Siepak J. (2008) Mercury mobility and bioavailability in soil from contaminated area. *Environmental Geology* 55:1075-1087
- H9.** **Kowalski A.**, Frankowski M., Ziola-Frankowska A., Mocek-Płóćiniak A., Siepak, J. (2012) Variability of Mercury Concentrations in Soil and Leaves of *Acer plantanoides* and *Tilia platyphyllos* in Poznań City, Poland. *Soil and Sediment Contamination* vol. 21, 8:1022-1031
- H10.** **Kowalski A.**, Frankowski M. (2015) Levels and potential health risks of mercury in prescription, non-prescription medicines and dietary supplements in Poland. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 73:396-400
- H11.** **Kowalski A.**, Frankowski M. (2016) Seasonal variability of mercury concentration in soils, buds and leaves of *Acer platanoides* and *Tilia platyphyllos* in central Poland. *Environ Sci Pollut Res.* 23:9614–9624

C. Omówienie prac stanowiących rozprawę habilitacyjną.

Wstęp

Rtęć i jej związki uważane są za jedne z najbardziej niebezpiecznych substancji zdolnych do migracji w środowisku przyrodniczym. Obieg rtęci w środowisku jest procesem bardzo skomplikowanym, ponieważ ulega ona nieustannym przemianom w poszczególnych komponentach środowiska przyrodniczego takich jak: powietrze, gleby, wody, osady dennie, rośliny czy organizmy żywe. Rtęć ze względu na swoją wysoką toksyczność, zdolność do bioakumulacji i biomagnifikacji w organizmach żywych już od lat pozostaje w centrum zainteresowania badaczy, jak i opinii publicznej.

Śmiertelne zatrucia związkami rtęci, jakie miały miejsce w Japonii nad zatoką Minamata w latach 50 ubiegłego wieku, zwróciły uwagę publiczną na zagrożenie wynikające ze zbyt wysokiego stężenia tego metalu w środowisku. W konsekwencji tragiczne wydarzenia w tym rejonie świata, spowodowały rozwój nowych selektywnych metod analitycznych, które obecnie przybliżają badaczy do poznania coraz bardziej zaawansowanych i zawiłych procesów związanych z krążeniem rtęci w środowisku przyrodniczym człowieka. Uzyskanie rzetelnych wyników oznaczeń rtęci w próbkach o złożonej matrycy nadal pozostaje trudnym zadaniem, ponieważ zależy od wielu czynników: właściwego pobrania i transportu próbek, przechowywania i przygotowania próbek oraz doboru optymalnej procedury analitycznej.

Biorąc pod uwagę bardzo niską zawartość rtęci np. we frakcjach mobilnych, należy zwrócić szczególną uwagę na zapewnienie odpowiedniego „warsztatu pracy” analityka. Błędy, które mogą zostać wygenerowane na tym etapie pracy, w znaczący sposób wpływają na końcowy wynik oznaczeń, stając się niemiernodajnym źródłem informacji o zawartości rtęci w środowisku przyrodniczym człowieka.

W przypadku oznaczania całkowitej zawartości rtęci na bardzo niskich poziomach (ng, pg) w próbkach środowiskowych, najczęściej stosowane są: spektrometry fluorescencji atomowej z generowaniem zimnych par (CV-AFS), spektrometry adsorpcji atomowej z generowaniem zimnych par (CV-AAS) z pojedynczą lub nawet z podwójną amalgamacją. Jednak informacja o całkowitej zawartości rtęci nie daje pełnej wiedzy o toksyczności tego pierwiastka, jego biodostępności oraz potencjalnej migracji w środowisku przyrodniczym człowieka. Dlatego bardzo często w analityce stosuje się frakcjonowanie i analizę specjacyjną. Dopiero takie podejście analityczne umożliwia pełną ocenę oddziaływania rtęci w środowisku przyrodniczym. Ponadto oznaczenia np. frakcji rtęci mogą być przydatne do określenia ekologicznych zmian i zdrowotnych skutków spowodowanych występowaniem rtęci w danym ekosystemie.

Celem podjęcia badań realizowanych w ramach rozprawy habilitacyjnej było:

1. Opracowanie procedur oraz nowych metodyk analitycznych do oznaczania śladowych ilości rtęci za pomocą ekstrakcji jedno i wieloetapowej w próbkach o zróżnicowanej matrycy
2. Kompleksowe oznaczenie zawartości rtęci całkowitej w różnych komponentach środowiska aglomeracji Poznańskiej
3. Określenie zależności migracji rtęci na drodze gleba- liście drzew
4. Zbadanie zawartości rtęci w lekach i suplementach diety przy zastosowaniu mineralizacji ciśnieniowej z wykorzystaniem energii mikrofalowej. Oszacowanie potencjalnego zagrożenia dla zdrowia osób zażywających dany farmaceutyk

Opracowanie procedury analitycznej mającej na celu zapewnienie oznaczania śladowych ilości rtęci w próbkach o zróżnicowanej matrycy

Analityka rtęci jest zagadnieniem dość szeroko poznanym w chemii analitycznej, ale bardzo ważnym problemem, mającym wpływ na końcowy wynik analityczny jest właściwe dobranie odpowiedniej metody pobierania, wstępnej obróbki i przechowywania próbek, a także wyodrębnianie i/ oraz wzbogacanie związków rtęci i ich ilościowe oznaczenie.

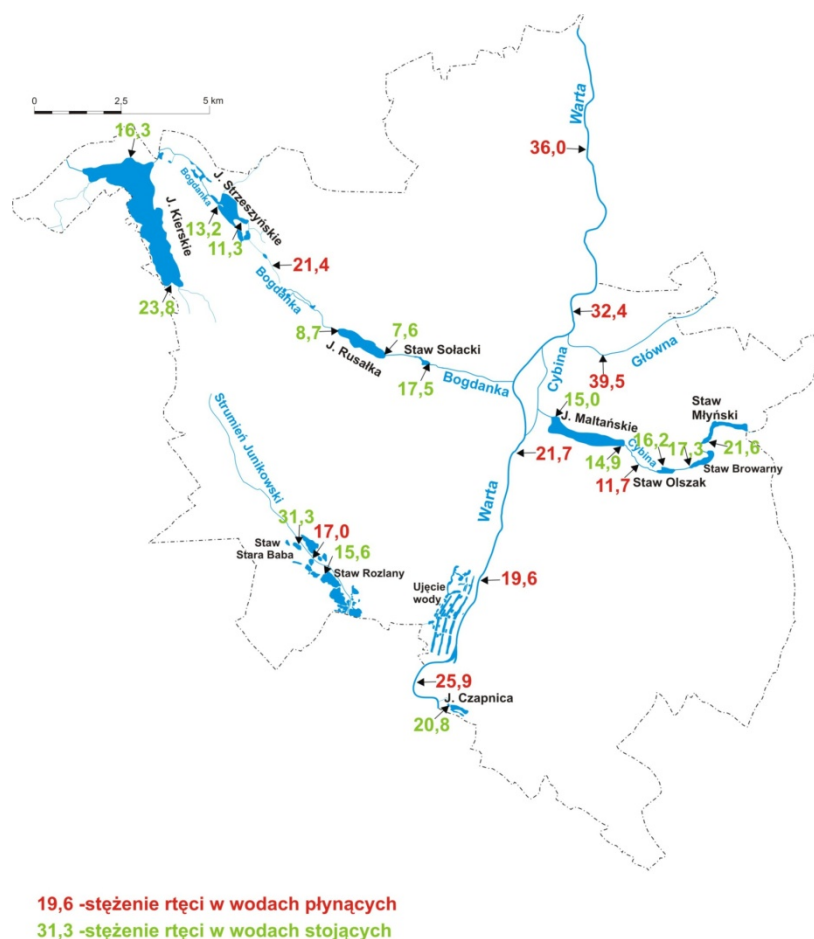
W badaniach nad zawartością rtęci w próbkach o zróżnicowanej matrycy stosowałem opracowane oraz modyfikowane procedury analityczne, mające na celu wyeliminowanie błędów pochodzących od etapu przygotowania próbki i samej analizy, które mogą wpływać na końcową ocenę zawartości rtęci w badanym materiale. Pierwszą kluczową sprawą przy oznaczaniu rtęci w próbkach o bardzo małej jej zawartości było zwrócenie uwagi na odczynniki o odpowiedniej czystości. Często sprawdzałem kilku producentów oraz daną partię odczynników pod kątem stężenia rtęci. Kolejnym bardzo ważnym aspektem, na który zwróciłem uwagę było opracowanie procedury przygotowania wody dejonizowanej o odpowiedniej czystości. W celu usunięcia śladowych ilości rtęci zawartych w wodzie, wodę umieszczałem w szklanej butli, a następnie oczyszczałem strumieniem argonu przez 12 godzin.

Następnym etapem procedury było przygotowanie czystych pojemników i szkła laboratoryjnego do analiz rtęci. W procesie analitycznym etap ten często jest zaniewany przez wielu analityków zajmujących się problematyką przedmiotu. W tym celu wypracowałem procedurę mycia szkła, polegającą na przemyciu szkła wodą dejonizowaną oczyszczoną (WRO), trawieniu szkła 10% HNO₃ przez 48 godzin, przemyciu wodą dejonizowaną oczyszczoną i ponownym trawieniu 5% HNO₃ przez 24 godziny. Po tym czasie szkło przemywałem (WRO) i napełniałem wodą dejonizowaną oczyszczoną. Jeżeli szkło laboratoryjne nie było wykorzystane do oznaczeń od razu, przechowywałem je w woreczkach strunowych. Jeżeli do przygotowania próbek do analiz stosowano saszki bibułowe to przemywałem je 450 ml wodą dejonizowaną oczyszczoną.

Sprawdzenie czystości: odczynników, wody, szkła laboratoryjnego, czy odpowiednie przygotowanie saszek bibułowych do dalszych etapów procedury przygotowania próbki, potwierdza jak ważnym elementem jest czystość analityczna. Mając do dyspozycji sprawdzoną procedurę analityczną mogłem zrealizować prace badawcze wchodzące w skład osiągnięcia naukowego (**H1-H11**).

Kompleksowe oznaczenie zawartości rtęci całkowitej w różnych komponentach środowiska aglomeracji Poznańskiej

Celem badań było oznaczenie rtęci całkowitej w różnych komponentach środowiska, na podstawie otrzymanych wyników rozpoznanie źródeł rtęci w aglomeracji poznańskiej. W pierwszej pracy wchodzącej w skład rozprawy habilitacyjnej (**H1**) przedstawiłem wyniki przestrzennego rozkładu stężenia rtęci w próbkach wód powierzchniowych i podziemnych pobranych z terenu miasta Poznania. W celu realizacji zadań badawczych przedstawionych w publikacji (**H1**) pobrałem próbki ze wszystkich jezior, stawów oraz rzek zlokalizowanych na terenie Poznania. Ponadto pobrałem próbki wód podziemnych z losowo wytypowanych awaryjnych studni, wywierconych głównie w czwartorzędowych płytkich utworach wodonośnych (zalegających na głębokości 6-25 metrów). Należy wspomnieć o tym, że były to pierwsze kompleksowo przeprowadzone badania na tym obszarze, zarówno dla wód powierzchniowych jak i podziemnych. Na podstawie otrzymanych wyników badań stwierdziłem, że rozkład przestrzenny rtęci w próbkach wód powierzchniowych pobranych z różnych miejsc w Poznaniu jest stosunkowo jednolity. Największe średnie stężenie tego metalu oznaczyłem w próbkach pobranych z rzeki Warty $27 \pm 7 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (zakres 19,6-36,0 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$). W innych rzekach i strumieniach wartość ta wynosiła $23 \pm 12 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (zakres 11,7-39,5 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), natomiast dla stawów przyjmowała wartości $20 \pm 12 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (zakres 16,2-31,3 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$). Najmniejsze stężenie rtęci oznaczyłem w jeziorach, $15 \pm 5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (zakres 7,6-23,8 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$). W celu zbadania różnic pomiędzy stężeniami rtęci w wodach powierzchniowych przeprowadziłem analizę wariancji ANOVA. Wykazała ona statystycznie istotne różnice tylko między stężeniami rtęci oznaczonymi w próbkach wód pobranych z Warty oraz z jezior ($p = 0,0354$). Otrzymane wyniki zawartości rtęci w wodach powierzchniowych (rys. 1) są typowe dla terenów przemysłowych i nie różnią się w znaczący sposób od stężeń opisanych przez innych autorów [23].



Rys.1. Stężenie rtęci w wodach powierzchniowych miasta Poznania ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)

Wyniki badań przedstawionych powyżej pozwoliły na zaproponowanie hipotezy, że rtęć zawarta w wodach powierzchniowych w głównej mierze pochodzi z reemisji atmosferycznej rtęci i związana jest z opadem mokrym oraz suchym [28]. Badany obszar jest stale pod wpływem różnych przemysłowych i miejskich źródeł emisji, do których głównie zaliczyć można: węglowe elektrownie ZEC Karolin i ZEC Garbary, kotłownie lokalne oraz piece domowe, gdzie węgiel jest podstawowym źródłem ciepła. Innymi źródłami są: składowisko odpadów komunalnych i szpitalnych, cementownia, oczyszczalnia ścieków, zakłady wykorzystujące wysoką temperaturę w procesach przemysłowych, oraz ruch samochodowy. Natomiast przyczyną nieznacznie wyższych stężeń oznaczonych w rzekach, w porównaniu do wód powierzchniowych stojących, mogło być przemieszczanie się wraz z biegiem rzeki większej ilości materii organicznej w postaci zawiesiny, na której adsorbowała się rtęć [6]. Stwierdziłem, że drugim czynnikiem podwyższającym stężenie rtęci w rzekach, może być nielegalny zrzut ścieków. Świadczyć o tym mogą większe stężenia rtęci w rzekach: Warcie oraz Główniej.

Mimo, że Poznań uznawany jest za miasto przemysłowe, w wodach podziemnych nie zauważyłem dużych stężeń rtęci, średnia wartość wynosiła $1,3 \pm 0,7 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (zakres 0,8-4,1

ng·L⁻¹). Stężenia te charakteryzowały się małymi wartościami, typowym dla wartości tła [22]. Porównując średnie stężenia rtęci dla wód powierzchniowych ($20,0 \pm 8,0$ ng·L⁻¹, zakres 7,6-39,5 ng·L⁻¹) z wynikami otrzymanymi dla wód podziemnych zauważyłem, że próbki wód podziemnych zawierają znacznie mniejsze stężenia tego metalu.

Zaobserwowałem również, że otrzymane wyniki stężenia rtęci w wodach podziemnych, podobnie jak w przypadku wód powierzchniowych cechuje jednolity rozkład przestrzenny. Nie stwierdziłem statystycznej znacznej różnicy pomiędzy skrajnymi wartościami rtęci w wodach podziemnych.

Kontynuacją badań opisanych w publikacji **H1** były prace **H2** i **H4**. Stanowiły one rozwinięcie i poszerzenie zainteresowań o kolejny element środowiska przyrodniczego człowieka jakim są gleby i osady dennie. Przeprowadziłem oznaczenia rtęci w próbkach gleb oraz osadów dennych pobranych z terenów zalewowych środkowej części rzeki Warty przed, na terenie i za miastem Poznaniem (**H2,H4**). Otrzymane wyniki oznaczeń całkowitej zawartości rtęci pozwoliły na uzyskanie informacji na temat zmienności stężenia tego pierwiastka w osadach dennych oraz w glebach w zależności od miejsca pobierania próbek. Na podstawie przeprowadzonego testu Kruskal-Wallisa stwierdziłem, iż nie ma statystycznych różnic pomiędzy zawartościami rtęci w próbkach gleby pobranych z Poznania oraz przed i za Poznaniem ($p = 0,283$). Jednak największe wartości rtęci w glebach oznaczyłem zarówno poniżej Poznania (mediana 300 ng·g⁻¹, zakres 75-884 ng·g⁻¹) jak i powyżej Poznania (mediana 228 ng·g⁻¹, zakres 54-774 ng·g⁻¹), niż w próbkach pobranych na terenie Poznania (mediana 183 ng·g⁻¹, zakres 72-303 ng·g⁻¹). Zaobserwowane większe stężenia rtęci w próbkach gleb jak i w osadach dennych (**H2,H4**) pobranych za miastem Poznań, są typowe dla zurbanizowanych terenów i zazwyczaj za aglomeracją miejską obserwuje się tego typu zależność [70]. Zauważyłem również, że największe zawartości rtęci w glebach zalewowych występują poniżej Poznania, niż przed miastem (**H2**). Na analizowanym odcinku rzeki Warty poniżej Poznania, znajdują głównie obszary rolnicze. Na terenach rolniczych może dochodzić do remobilizacji rtęci, ponieważ związki rtęci były stosowane w ubiegłym wieku dość powszechnie jako środki grzybobójcze [48]. Inną przyczyną większych stężeń w glebach zalewowych - zarówno przed jak i poniżej Poznania - może być fakt, że próbki były pobierane po wiosennych roztopach i ustąpieniu wysokich stanów wód w rzece Warcie. Jak wynika z moich badań przeprowadzonych w trakcie pobierania próbek, brzegi rzeki Warta w Poznaniu są uregulowane, natomiast w innych miejscach w przypadku wysokich stanów wód, rzeka ulega rozlaniu na terasy zalewowe. W momencie obniżania się zwierciadła rzeki następuje

deponowanie w glebach zawiesiny zawierającej duże ilości materii organicznej i w miejscach tych, co wykazały moje badania, uzyskałem większe zawartości rtęci. Test Kruskal-Wallisa wykazał również, że nie ma statystycznie istotnych różnic w zawartości rtęci w próbkach gleb pobranych z różnej odległości od koryta rzeki ($p = 0,812$). Średnia zawartość rtęci w próbkach gleb pobranych z odległości 1 metra od nurtu rzeki wynosiła $228 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (zakres $7-637 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$), w odległości 10 m wynosiła $185 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (zakres $80-754 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$), natomiast próbki pobrane z odległości 50 m od rzeki zawierały $190 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (zakres $54-884 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) (**H2**). Stwierdziłem, że gleby zalewowe rzeki Warty charakteryzują się większymi zawartościami rtęci (mediana $198 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, zakres $54-884 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) (**H2**) niż osady rzeczne (mediana $121 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, zakres $47-340 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) (**H4**). Podobną zależność opisali inni autorzy [70]. Większe zawartości rtęci w glebach zalewowych można wytłumaczyć tym, że próbki te zawierały znaczne ilości materii organicznej (średnia $6,58\%$, zakres $1,2-28,4\%$) (**H2**) niż osady rzeczne (średnia $2,19\%$, zakres $1,0-4,4\%$) (**H4**). Jak wykazali liczni autorzy, rtęć w glebach o odczynie od słabo kwaśnego do alkalicznego jest mocno związana z wielkocząsteczkowymi substancjami humusowymi [9,46,57,71]. Otrzymane wyniki zawartości rtęci w glebach zalewowych (**H2**) charakteryzują się również większymi wartościami rtęci niż wyniki otrzymane przez Boszke i Kowalski (2006) dla gleb miejskich Poznania (średnia $146 \pm 130 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, zakres $17 - 746 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$).

Przeprowadzone badania były jednymi z pierwszych pomiarów rtęci dla tego obszaru a opisane obserwacje są bardzo istotne z punktu widzenia ochrony środowiska. Oznaczone duże zawartości rtęci w glebach terenów zalewowych rzeki Warty, mogą mieć niekorzystne konsekwencje w przypadku obfitych opadów i zmożonego spływu powierzchniowego lub wysokich stanów wód w czasie powodzi. Istnieje zagrożenie uruchomienia i przetransportowania do rzeki zdeponowanej rtęci, powodującego wtórne zanieczyszczenie wód.

Opracowanie nowych metodyk analitycznych oznaczania rtęci za pomocą ekstrakcji jedno i wieloetapowej i wykorzystanie ich do oznaczeń frakcji rtęci w próbkach o zróżnicowanej matrycy

W analityce środowiskowej oznaczanie całkowitej zawartości rtęci jest bardzo istotne, ale nie daje pełnej informacji o toksyczności tego pierwiastka, jego biodostępności oraz potencjalnej migracji w środowisku. Pełną wiedzę o oddziaływaniu rtęci na środowisko może dać oznaczenie jej różnych frakcji realizowane za pomocą ekstrakcji sekwencyjnej.

Warto podkreślić, że prace badawcze są bardzo trudne, kosztowne i czasochłonne, a stosowane metodyki analityczne mogą być wykorzystane tylko do oznaczeń rtęci.

Głównym celem badawczym było stworzenie metodyki ekstrakcji jednoetapowej, która będzie mogła być wykorzystana do określenia mobilności rtęci oraz innych metali ciężkich (np. glinu, kadmu, ołowiu) (**H3,A58**) w próbkach skał osadowych pobranych z profilu wierceń w dolinie rzeki Warty. W rejonie tym znajduje się ujęcie wód podziemnych Mosina-Krajkowo z czwartorzędowych wód podziemnych. W pracy dokonałem oceny zmienności zawartości rtęci w zależności od wielkości frakcji granulometrycznej w profilu S9, uwzględniając w badaniach zmieniającą się serię wiekową skał oraz rodzaj skały (piaski, żwiry, mułki, gliny, ropy) (**H3**).

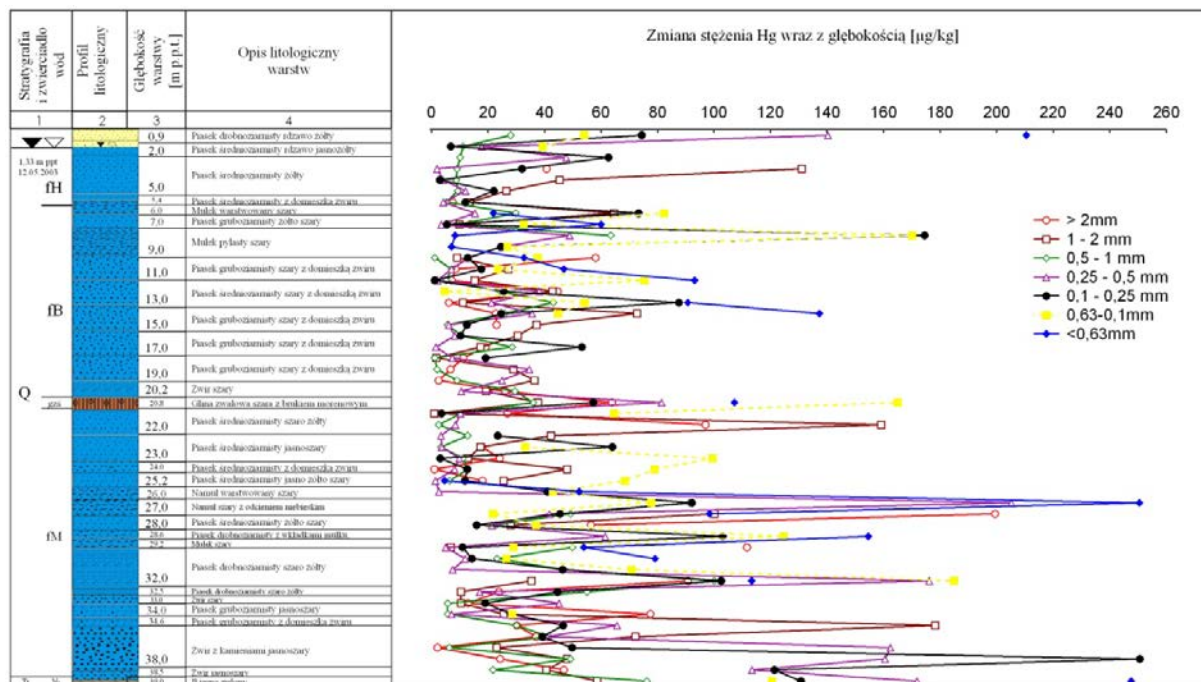
Pierwszym etapem w przeprowadzonych badaniach było wykonanie analizy granulometrycznej skał osadowych według zaleceń PN-ISO 565:2000 oraz PN-ISO 3310-1:2000. Wyodrębniłem frakcje granulometryczne o uziarnieniu $>2,0$; 2,0-1,0; 1,0-0,5; 0,5-0,25; 0,25-0,1; 0,1-0,063; $< 0,063$ mm. Na podstawie otrzymanych wyników analizy stwierdziłem, że najliczniej reprezentowana jest frakcja o uziarnieniu 0,5-0,25 mm (średnia 23,9%; zakres 0,94-68,2%), 0,25-0,1 mm (średnia 22,2%; zakres 0,6-78,1%) oraz 1,0-0,5 mm (średnia 20,0%; zakres 0,18-49,3%) a najmniejszy jest udział frakcji 0,1-0,063 mm (średnia 5,7%; zakres 0,13-37%). Otrzymane wyniki uziarnienia związane są z budową geologiczną terenu badań, głównie składającej się: z piasków drobno i średnioziarnistych osadów współczesnej doliny rzeki Warty (fH), żwirów, pospółek i piasków osadów zlodowacenia bałtyckiego (fB) oraz piasków drobno i średnioziarnistych związanych z interglacją mazowieckim (N₂).

Ważnym etapem pracy był wybór optymalnego ekstrahenta. Przy wyborze ekstrahenta kierowałem się jego uniwersalnością, tak aby można było zastosować go do ekstrakcji jednoetapowej nie tylko rtęci ale innych metali ciężkich (np.: Pb, Al, Cd) z próbek skał osadowych (**H3,A58**). Oznaczanie metali ciężkich na drodze ekstrakcji jednoetapowej było przedmiotem wielu prac badawczych, natomiast rozcieńczony HCl jako ekstrahent znalazł liczne zastosowanie między innymi do badań mobilności metali ciężkich z gleb i osadów [17,24,32,55,56]. W badaniach nad mobilnością rtęci ze skał osadowych jako ekstrahent zastosowałem 3 mol·L⁻¹ kwas chlorowodorowy(I). Niezbędnym etapem prowadzonych badań było sprawdzenie poprawności stosowanej techniki analitycznej, w tym celu zastosowałem referencyjny materiał odniesienia SRM 2709 (National Institute of Standards and Technology, USA). Materiał odniesienia mineralizowałem wodą królewską oraz przeprowadziłem ekstrakcję jednoetapową przy użyciu 3 mol·L⁻¹ HCl. W przypadku zastosowania wody

królewskiej otrzymałem odzysk na poziomie $102,5 \pm 2,9\%$ (dokładność 2,5%), natomiast dla $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl odzysk wynosił $59 \pm 3,2\%$. Następnie, w celu sprawdzenia zaproponowanej metody przygotowania próbek skał osadowych, przeprowadziłem ekstrakcję jednoetapową i mineralizację w wodzie królewskiej jako metodę odniesienia. Badania porównawcze prowadziłem w najliczniej reprezentowanej frakcji granulometrycznej 0,25-0,1 mm pochodzącej z profilu S9. Uzyskany średni procent odzysku w próbkach w całym profilu S9 do wartości całkowitej był mniejszy w porównaniu z wynikami uzyskanymi dla materiału certyfikowanego i wynosił 39,9% (zakres 15,5-70,1%), co było związane z różną powierzchnią kontaktu próbki z kwasem (**H3**).

Przeprowadzone badania nad mobilnymi formami rtęci w frakcjach granulometrycznych stanowią nowatorskie podejście analityczne. Analizując zmienność stężenia labilnych form rtęci w zależności od wielkości frakcji granulometrycznej dla profilu wierceń S9 zaobserwowałem, że stężenie rtęci zmniejsza się od frakcji największych $>2,0$ i 2,0-1,0 mm do frakcji o uziarnieniu 1,0-0,5 mm gdzie oznaczyłem najmniejsze stężenia (średnia $24,4 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, zakres 1,0-178 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$). Następnie wraz ze zmniejszającą się średnicą ziarna odnotowałem wzrost stężenia rtęci. Największe zawartości otrzymałem we frakcji $<0,063$ mm, gdzie średnie stężenie rtęci wynosiło $93,5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (zakres 4,7-250 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$). Jednak nie we wszystkich próbkach frakcja ta została wyselekcjonowana. Względnie duże stężenia rtęci oznaczono również we frakcji powyżej 2 mm (średnia $37,1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, zakres 1,0 - 199,5 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$). Jest to frakcja według zaleceń PN-ISO 11464 oraz PN-ISO 11466 pomijana w trakcie przygotowania próbek i nieoznaczana.

Przy wykorzystaniu ekstrakcji jednoetapowej przeprowadziłem badania nad zmiennością stężenia rtęci wraz z zmniejszającą się głębokością w profilu pionowym S9. Na rysunku 2 przedstawiłem wyniki badań geochemicznych biorąc pod uwagę serię wiekową skał i głębokość danej warstwy, rodzaj skały (piaski, żwiry, mułki, gliny, ropy).



Rys. 2. Zmiana stężenia rtęci wraz z głębokością i wiekiem skał osadowych w profilach wierzeń S9 na ujęciu wód podziemnych Mosina-Krajkowo ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$). (fH) osady rzeczne współczesnej rzeki Warty, (fB) osady zlodowacenia bałtyckiego, (gzś) osady zlodowacenia środkowopolskiego, (fM) osady interglacjalu mazowieckiego, N₂ iły serii poznańskiego górnego miocenu, Q czwartorzęd

W osadach rzecznych współczesnej doliny rzeki Warty (fH) największe stężenie $210 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ oznaczyłem w frakcji granulometrycznej $< 0,063 \text{ mm}$, w powierzchniowej warstwie profilu. Następnie stężenie rtęci malało się do głębokości 4 metrów p.p.t. Kolejny wzrost stężenia zauważyłem w przewarstwieniu składającym się z mulków w utworach zlodowacenia bałtyckiego (fB). Największe oznaczone stężenia wynosiło $174 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ we frakcji $0,25-0,1 \text{ mm}$. W dolnej warstwie tych utworów, składających się głównie z piasków gruboziarnistych oraz żwirów odnotowałem zmniejszenie się stężenia rtęci do $40 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. Kolejny wyraźny wzrost stężenia rtęci do wartości $165 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, oznaczyłem w glinach zwalowych zlodowacenia środkowopolskiego (gzś) w frakcji o uziarnieniu $0,1-0,063 \text{ mm}$. Największe stężenie rtęci $250 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ oznaczono w frakcji granulometrycznej $< 0,063 \text{ mm}$ w utworach interglacjalu mazowieckiego (fM) gdzie występowały przewarstwienia mulków i namulów. Należy tutaj nadmienić, iż z tych osadów ujmowana jest woda podziemna, która jest źródłem wody pitnej dla Poznania. W ostatniej warstwie badanego profilu w iłach serii poznańskiej górnego miocenu (N₂) zauważyłem kolejny wzrost stężenia rtęci. Maksymalne stężenie rtęci dla tej serii wiekowej wynosiło $248 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ i zostało oznaczone w najdrobniejszej frakcji granulometrycznej. Analizując wyniki dla wszystkich serii wiekowych osadów, stwierdziłem, że największe stężenie rtęci we wszystkich frakcjach granulometrycznych występuje w próbkach stropowych skał osadowych reprezentowane przez iły serii poznańskiej górnego

miocenu (N_2). Stężenie rtęci w zależności od serii wiekowej osadów wzrastało w następującym szeregu $N_2 > gZs > fM > fB > fH$.

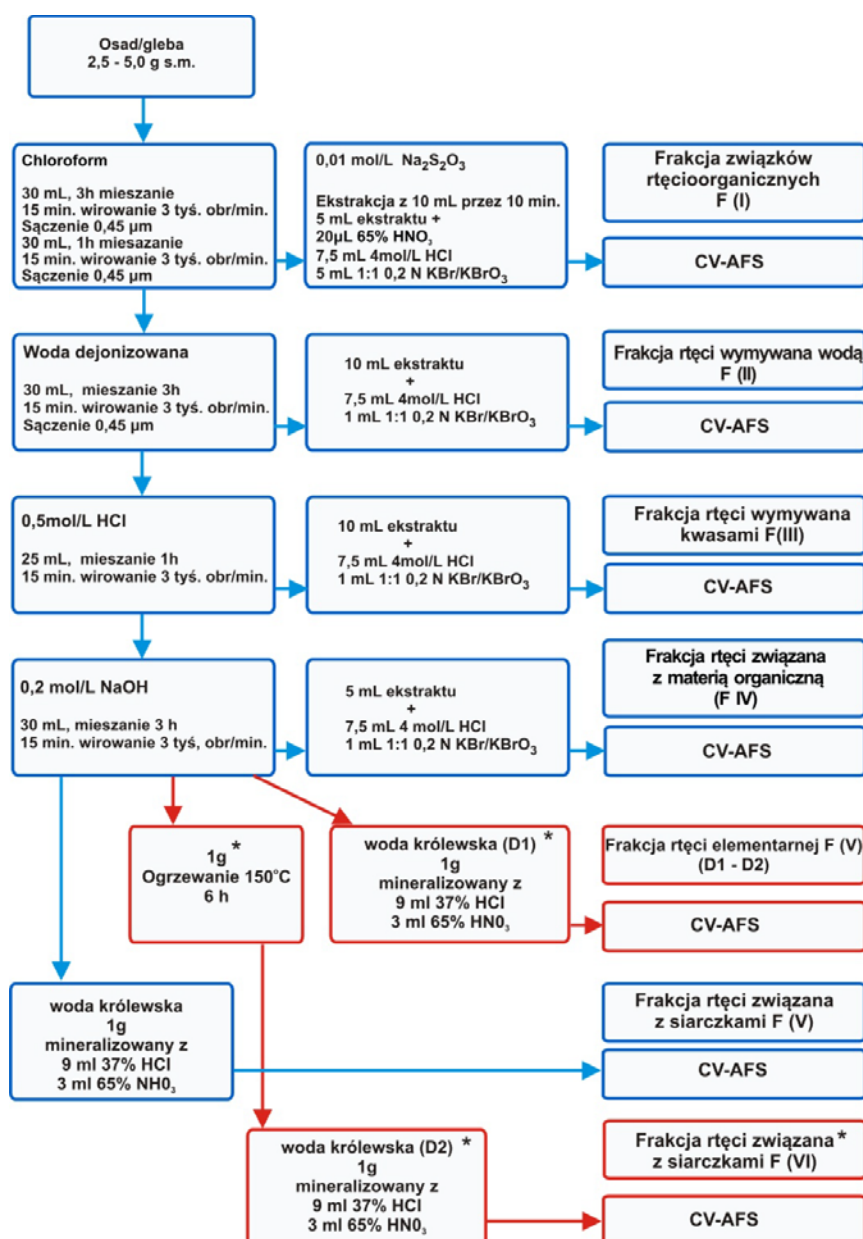
Zaproponowana procedura ekstrakcji jednoetapowej może być z powodzeniem wykorzystana do badań geochemicznych mobilnych form metali ciężkich (np.: glinu, ołowiu, kadmu) w tym rtęci. Zastosowanie ekstrakcji $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl pozwala na pozyskanie większej informacji na temat potencjalnej migracji metali ciężkich w tym rtęci oraz ich biodostępności w środowisku. Natomiast stosowanie ekstrakcji jednoetapowej jest wskazane ze względów ekonomicznych (krótszy czas ekstrakcji oraz mniejsza ilość odczynników). Przeprowadzone badania nad mobilnymi formami rtęci we frakcjach granulometrycznych w próbkach skał osadowych pobranych z różnej głębokości profilu wierceń, stanowiły nowatorskie podejście analityczne po raz pierwszy opisane w literaturze.

Ideą przewodnią prac **H4-H8** było opracowanie nowej procedury ekstrakcji sekwencyjnej, którą będzie można zastosować do rutynowych oznaczeń frakcji rtęci o zróżnicowanej matrycy. Pionierami ekstrakcji sekwencyjnej byli Tessier i in., (1979), którzy w osadach dennych określił pięć różnych frakcji metali ciężkich. Jednak ze względu na specyficzne i odmienne właściwości rtęci, w porównaniu do innych metali ciężkich, schematu procedury ekstrakcyjnej zaproponowanego przez Tessiera i in. (1979), nie powinno stosować się w analizie rtęci.

W przypadku wiązania rtęci z matrycą stałą istnieje podział na dwie grupy, ze względu na potencjalną dostępność rtęci dla środowiska. Pierwszą grupę stanowią formy rtęci, które w środowisku naturalnym są słabo związane z fazą stałą i są najbardziej mobilne. Frakcje tą nazywa się: wymienną, rozpuszczalną w wodzie, związaną z węglanami. Druga grupa to formy rtęci, które są silnie związane z fazą stałą i uwalniane mogą być z niej w wyniku zmian warunków panujących w danym systemie. Frakcja ta jest związana z wodorotlenkami, materią organiczną, siarczkami oraz frakcją rezydualną i nazywa się ją frakcją niemobilną [7].

W literaturze przedmiotu istnieje wiele schematów ekstrakcji sekwencyjnej do oznaczeń frakcji rtęci w osadach oraz w glebach, różniących się użytymi ekstrahentami [3,5,15,30,35,36,42,44,70,72]. Jednak większość schematów zaproponowana przez różnych badaczy stosowana była głównie dla próbek zanieczyszczonych o wysokiej zawartości rtęci, pochodzących z terenów silnie przeobrażonych antropogenicznie. Celem badań jaki sobie wyznaczyłem było stworzenie uniwersalnego schematu ekstrakcji sekwencyjnej, który będzie wykorzystywany do frakcjonowania rtęci zarówno na niskiej jak i wysokiej jej zawartości

w środowisku przyrodniczym człowieka. W pierwszym etapie prac dobrałem odpowiednie ekstrakanty o wzrastającej sile elucyjnej oraz parametry ekstrakcji tj: ilość i stężenie odczynników oraz czas kontaktu z próbką. Na podstawie przeprowadzonych badań optymalizacyjnych otrzymałem schemat ekstrakcji sekwencyjnej (rys. 3), dzięki któremu uzyskałem informacje o pięciu odmiennych frakcjach rtęci. Zaproponowałem następujące frakcje rtęci: rtęcioorganiczna (FI) –ekstrakcja realizowana za pomocą CHCl_3 , wymywana wodą (FII) –ekstrakcja wodą dejonizowaną, wymywana kwasami (FIII) –ekstrakcja przy użyciu $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl}$, związaną z materią organiczną (FIV) – ekstrakcja za pomocą $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ oraz rezydualna (FV) –mineralizacja przy użyciu wody królewskiej.



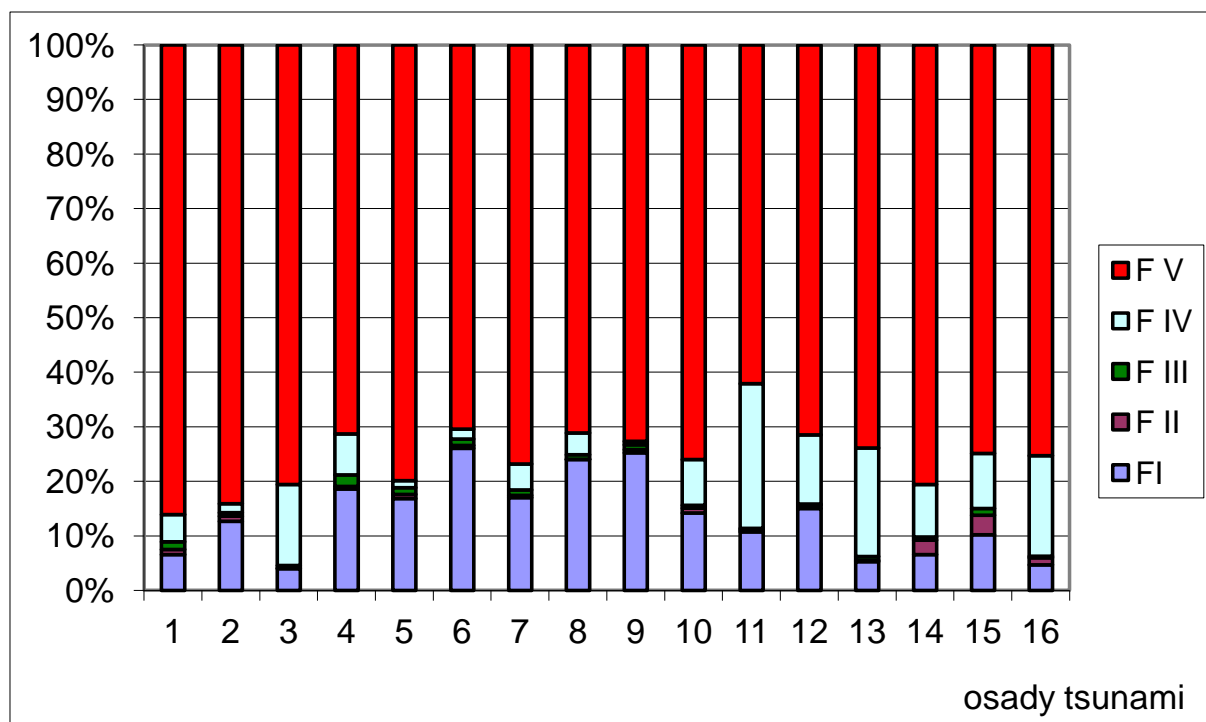
Rys. 3. Schemat ekstrakcji sekwencyjnej (H4-H7). Kolorem czerwonym oznaczono frakcję rtęci elementarnej (H8).

Kolejnym etapem badań było sprawdzenie odzysku opracowanej procedury ekstrakcji sekwencyjnej na certyfikowanym materiale odniesienia LGC 6137 (European Reference Material, Belgia). Materiał odniesienia mineralizowałem wodą królewską, zgodnie z zaleceniem producenta oraz przeprowadziłem pięcioetapową ekstrakcję sekwencyjną. W przypadku całkowitej zawartości rtęci otrzymałem odzysk $109,7 \pm 2,9\%$ (dokładność 9,7%). Procentowy udział rtęci w poszczególnych frakcjach do zawartości całkowitej wynosił odpowiednio: (FI) $2,4 \pm 0,16\%$, (FII) $0,30 \pm 0,01\%$, (FIII) $0,20 \pm 0,01\%$, (FIV) $4,6 \pm 0,25\%$ oraz (FV) $92,5 \pm 4,4\%$. W dalszym etapie badań, dysponując zoptymalizowanym i sprawdzonym schematem ekstrakcji sekwencyjnej wykonałem frakcjonowanie rtęci w próbkach o zróżnicowanej matrycy (**H4-H8**). Próbki pobrane do analizy charakteryzowały się różnym pochodzeniem, składem oraz stopniem zanieczyszczenia. Do badań wykorzystałem osady i gleby z terenów zalewowych rzeki Warty (**H4,H7**) i Wisły (**H6**), oraz gleby silnie zanieczyszczone pobrane z terenu Spółdzielni Pracy „Areometr” w Warszawie (**H8**). Jako pierwszy badacz w historii przeprowadziłem również ekstrakcję sekwencyjną rtęci w próbkach osadu naniesionego przez falę tsunami w Tajlandii (**H5**).

Oznaczone zawartości rtęci całkowitej opublikowane w pracach (**H4-H7**) charakteryzowały się zazwyczaj występującymi, bądź w niewielkim stopniu podwyższonymi wartościami rtęci, charakterystycznymi dla rejonu, z którego zostały pobrane próbki. Natomiast otrzymałem bardzo duże zawartości rtęci (średnia $147 \pm 107 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, zakres 62-393 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) w glebach pobranych z terenu Spółdzielni Pracy „Areometr” w Warszawie. Tak oznaczone duże zawartości świadczą o silnym zanieczyszczeniu gleb rtęcią, pochodzącą z procesów technologicznych związanych z produkcją termometrów i aerometrów (**H8**).

Przeprowadzona ekstrakcja sekwencyjna rtęci w próbkach o zróżnicowanej matrycy umożliwiła mi pozyskanie informacji o tych frakcjach rtęci, które z punktu widzenia analityki środowiskowej są najbardziej istotne (mobilne i toksyczne). Oznaczone trzy pierwsze frakcje (FI-FIII) zawierają najbardziej biodostępne formy rtęci, które mogą ulegać wymyciu z próbki przy niewielkich zmianach warunków środowiska. Natomiast pozostałe frakcje rtęci z związane z materią organiczną (FIV) oraz związaną z siarczkami (FV) są bardziej trwałe w środowisku, a co za tym idzie mniej mobilne.

Otrzymane wyniki badań (**H4-H8**) dla próbek o zróżnicowanej matrycy poddanych procedurze ekstrakcji sekwencyjnej omówiłem poniżej przedstawiając każdą frakcję rtęci oddzielnie. Natomiast na rysunku 4 zaprezentowałem przykładowy procentowy udział frakcji rtęci do jej stężenia całkowitego dla próbek osadów naniesionych przez falę tsunami (**H5**).



Rys. 4. Udział (%) w stężeniu całkowitym poszczególnych frakcji rtęci w próbkach osadów z terenów dotkniętych tsunami. (FI) frakcja rtęcioorganiczna, (FII) frakcja wymywana wodą, (FIII) frakcja wymywana kwasami, (FIV) frakcja związana z materią organiczną, (FV) frakcja związana z siarczkami (**H5**).

Omówienie wyników badań stężenia rtęci we frakcji rtęcioorganicznej (FI)

W skład frakcji rtęcioorganicznej wchodzi głównie formy organiczne rtęci (tj. CH_3Hg^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$), gdzie rtęć jest połączona bezpośrednio z atomem węgla. Największy udział w tej frakcji może stanowić jon CH_3Hg^+ , który jest najbardziej toksyczną formą rtęci w środowisku przyrodniczym ze względu na zdolność do kumulacji i biomagnifikacji w łańcuchu troficznym (**A4,H4**). Jednak zastosowanie ekstrahentów organicznych np. chloroformu, toluenu może powodować wyekstrahowanie oprócz jonu metylortęci niewielką ilość rtęci związanej z materią organiczną [11]. Na podstawie danych literaturowych można stwierdzić, że zazwyczaj procentowy udział rtęci w tej frakcji do całkowitej jej zawartości jest mały - nieprzekraczający kilkunastu procent [11,47]. Jednak w pojedynczych przypadkach ta udział ten może przekraczać 60% [54]. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziłem, że najmniejszy procentowy udział rtęci w tej frakcji występował w próbkach pobranych z terenów zalewowych rzeki Warty i wynosił on $1,6 \pm 0,8\%$ (zakres 0,8 – 4,8%) (**H7**). Większymi udziałami charakteryzowały się gleby pobrane z terenu Spółdzielni Pracy „Areometr” $2,3 \pm 2,7\%$ (zakres 0,1 – 6,5%) (**H8**), osady z rzeki Wisły $6,4 \pm 5,3\%$, (zakres 0,6 – 13%) (**H6**), osady z Tajlandii $14 \pm 7\%$ (zakres 4 - 27%) (**H5**),

natomiast największy udział rtęci w tej frakcji oznaczyłem w osadach rzeki Warty $16,6 \pm 18,0\%$ (zakres 0,03 – 64,5%) (**H4**).

Omówienie wyników badań stężenia rtęci we frakcji wymywanej wodą (FII)

Zawartość rtęci we frakcji wymywanej wodą jest zazwyczaj bardzo mała, często poniżej granicy wykrywalności stosowanej techniki analitycznej [27]. Średni udział procentowy rtęci w tej frakcji w stosunku do stężenia całkowitego nie przekracza 4-7% [3,5,8].

W przeprowadzonych badaniach wykazałem, że najmniejszy procentowy udział rtęci w frakcji wymywanej wodą był w próbkach osadów naniesionych przez falę tsunami w 2004. Średni udział rtęci w tej frakcji wynosił $0,8 \pm 1,0\%$ (zakres 0,1 – 3,6%) (**H5**). Większy procentowy udział rtęci w frakcji wymywanej wodą oznaczyłem w próbkach zanieczyszczonych gleb pobranych z terenu zakładu „Areometr” $1,0 \pm 0,3\%$ (zakres 0,6 – 1,7%) (**H8**). Większe wartości stężenia rtęci stwierdziłem w osadach i w glebach zalewowych rzeki Warty wynoszące odpowiednio $2,1 \pm 0,9\%$ (zakres 1,1 – 3,8%) (**H4**) oraz $2,2 \pm 1,8\%$ (zakres 0,3 – 7,8%) (**H7**). Natomiast największą średnią wartości rtęci wynoszącą $6,9 \pm 2,9\%$ (zakres 3,9 – 13,2%) oznaczyłem w osadach i glebach z Wisły (**H6**).

Omówienie wyników stężenia rtęci we frakcji wymywanej kwasami (FIII)

Udział procentowy rtęci w tej frakcji jest zbliżony lub nieznacznie mniejszy od udziału rtęci zawartej we frakcji (FII) wymywanej wodą i nie przekracza kilku procent [4,5,8]. Na podstawie otrzymanych wyników zawartości rtęci we frakcji wymywanej $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl stwierdziłem porównywalne wartości jej udziału. Dla próbek osadów rzeki z Warty oraz z Wisły wynosiły one odpowiednio 0,4% (zakres 0,2 – 1,9%) dla Warty (**H4**) i 0,4% (zakres 0,1 – 0,7%) dla Wisły (**H6**). Nieznacznie większe zawartości Hg oznaczyłem w osadach naniesionych przez fale tsunami $0,9 \pm 0,5\%$ (zakres 0,2 – 2,1%) (**H5**). Największe stężenia otrzymałem natomiast w zanieczyszczonych glebach z Warszawy $1,5 \pm 1,3\%$ (zakres 0,1 – 3,5%) (**H8**) oraz w próbkach gleb pobranych z terenów zalewowych Warty $2,0 \pm 1,7\%$ (zakres 0,5 – 10,0%) (**H7**).

Omówienie wyników stężenia rtęci we frakcji związanej z materia organiczną (FIV)

Materia organiczna odgrywa bardzo ważną rolę w wiązaniu rtęci występującej zarówno w osadach dennych jak i w glebie. Jest to jeden z ważniejszych etapów większości znanych procedur frakcjonowania rtęci [3,5,30,35,44,70,72]. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdziłem, że stężenie rtęci w tej frakcji jest zdecydowanie większe niż we

frakcjach (FI)-(FIII). Największy procentowy udział rtęci w tej frakcji oznaczyłem w glebach pobranych z terenów zalewowych rzeki Warty i wynosił on $28,5 \pm 6\%$ (zakres 16,5 – 42%) **(H7)**. Mniejsze zawartości rtęci w frakcji związanej z materią organiczną uzyskałem w osadach dennych rzeki Warty $23 \pm 9\%$ (zakres 4-36%) **(H4)**, w zanieczyszczonych glebach zakładu „Areometr” $22 \pm 9\%$ (zakres 11 - 34%) **(H8)**, oraz w osadach z rzeki Wisły $19 \pm 10\%$ (zakres 10,0 – 35,2%) **(H6)**. Natomiast najmniejszy udział procentowy rtęci w frakcji (FIV), oznaczyłem w próbkach pobranych po przejściu fali tsunami i wynosił on $9,2 \pm 7\%$ (zakres 0,6% do 26,5%) **(H5)**. Otrzymane wyniki opisane w publikacjach **H4-H8** są porównywalne z danymi otrzymanymi przez innych badaczy [3,5,30,35,44,70,72].

Omówienie wyników stężenia rtęci we frakcji związanej z siarczkami (FV)

Oznaczanie rtęci związanej z siarczkami dla wszystkich procedur ekstrakcji sekwencyjnej jest ostatnim etapem frakcjonowania. Udział procentowy rtęci w tej frakcji zarówno w glebach i osadach jest największy [3,30,47]. Na przykład, średni procentowy udział rtęci związanej z frakcją rezydualną w osadach pochodzących z Zatoki Gdańskiej wynosił 40% (maksymalnie 96%) [3]. Większy średni udział procentowy rtęci wynoszący 69% oznaczył w glebach Lechler i in. (1997). Natomiast w osadach Zatoki Kogushima (Japonia) średni udział rtęci we frakcji związanej z siarczkami określono na 71,4% (zakres 38,4 – 96,1%) [47].

W analizowanych próbkach udział procentowy rtęci we frakcji związanej z siarczkami był największy, zarówno w glebach jak i osadach. Na przykład procentowy udział rtęci w tej frakcji w próbach osadów pobranych po przejściu fali tsunami wynosił $75,5 \pm 6,2\%$ (zakres 62,0 – 86,1%) **(H5)**. Mniejsze stężenia rtęci we frakcji związanej z siarczkami stwierdziłem w osadach pobranych z rzeki Wisły oraz w glebach zalewowych rzeki Warty. Średni udział procentowy wynosił odpowiednio $68 \pm 11\%$ (zakres 54,7% - 81,6%) dla próbek z rzeki Wisły **(H6)** oraz $66 \pm 7\%$ (zakres 52,0 – 77,5%) **(H7)**. W osadach rzeki Warty stężenie rtęci w tej frakcji wynosiło $57,7 \pm 13\%$ (zakres 20% - 81%) **(H4)**. Natomiast najmniejszy procentowy udział rtęci w tej frakcji oznaczyłem w zanieczyszczonych glebach pobranych z terenu Spółdzielni Pracy „Areometr” -wartość średnia wynosiła $56 \pm 8\%$ (zakres 45 – 66%) **(H8)**.

Ze względu na to, iż otrzymałem bardzo duże zawartości rtęci całkowitej w glebach pobranych z terenu zakładu „Areometr” - przed frakcją rtęci związaną z siarczkami oznaczyłem w tych próbach frakcję rtęci elementarną. Oznaczenie rtęci elementarnej dokonałem przez obliczenie różnicy w zawartości rtęci całkowitej przed i po ogrzaniu próbki

w temperaturze 150 °C przez 6 godzin (rys. 3). Otrzymane wyniki średniego udziału procentowego wynoszącego $17 \pm 5\%$ (zakres 8 - 23%), świadczą o bardzo dużym skażeniu gleb rtęcią elementarną, stosowaną przy produkcji termometrów rtęciowych i aerometrów (**H8**). Rtęci w stanie wolnym nie wykrywa się zazwyczaj w próbkach niezanieczyszczonych [30,37,44,47]. Natomiast w próbkach gleb silnie zanieczyszczonych maksymalny udział tej frakcji wynosił 82% [30].

Zastosowanie ekstrakcji sekwencyjnej pozwoliło mi na oznaczenie pięciu frakcji rtęci (**H4-H7**) oraz szóstej frakcji rtęci elementarnej glebach pobranych z terenu Spółdzielni Pracy „Areometr” w Warszawie (**H8**). W zaproponowanym schemacie ekstrakcji sekwencyjnej (rys. 3), trzy pierwsze frakcje: rtęć ekstrahowana chloroformem (FI), wymywana wodą (FII) oraz ekstrahowana rozcieńczonym kwasem (FIII), stanowiły formy rtęci mobilne, wrażliwe na zmiany warunków środowiskowych (np. powódzie lub niski stan wody). Formy rtęci zawarte w tych frakcjach ulegają najszybciej migracji i są najbardziej biodostępne dla organizmów. Najmniejszy sumaryczny udział rtęci w trzech pierwszych frakcjach (FI-FIII) wynosił 4,9% i wyznaczyłem go w glebach zanieczyszczonych pobranych z tereny zakładu „Areometr” (**H8**) natomiast największy udział procentowy określiłem w próbkach osadów pobranych z rzeki Warty i wynosił on 19,2% (**H4**). Za najbardziej niebezpieczną formę rtęci dla organizmów uważany jest jon CH_3Hg^+ wchodzący w skład frakcji (FI) [11,53]. Uznaje się, że na prędkość metylowania ma wpływ stężenie rtęci Hg^{2+} , siarczków i materii organicznej oraz warunki w jakich przebiega reakcja. Potencjalnym źródłem rtęci w procesach metylowania mogą być formy rtęci wymywane za pomocą wody (frakcja FII) w procesach naturalnych jak i również formy wymywane przez rozcieńczony kwas (frakcja FIII) [5,36,53,60].

Rtęć związana z materią organiczną jest czasowo unieruchomiona i wyłączona z obiegu, a tym samym mniej mobilna. Jednak w wyniku zmian zachodzących w środowisku w okresie powodzi czy niskich stanów wód, pewne ilości związków rtęci, mogą być uwalniane z materii organicznej, jaki i przyłączane do niej [53]. Rtęć w ostatniej frakcji (FV) związana jest głównie z siarczkami, tworząc formę najmniej dostępną dla organizmów żywych i najmniej toksyczną [20]. Jednak HgS może być przekształcany do formy organicznej –metylortęci przy udziale bakterii redukujących siarczany oraz grzybów [35,53].

Przedstawione w publikacjach **H4-H8** wyniki badań, potwierdzają celowość stosowania opracowanej procedury ekstrakcji sekwencyjnej do oznaczeń frakcji rtęci zarówno w glebach jak i w osadach dennych pobranych z terenów niezanieczyszczonych oraz

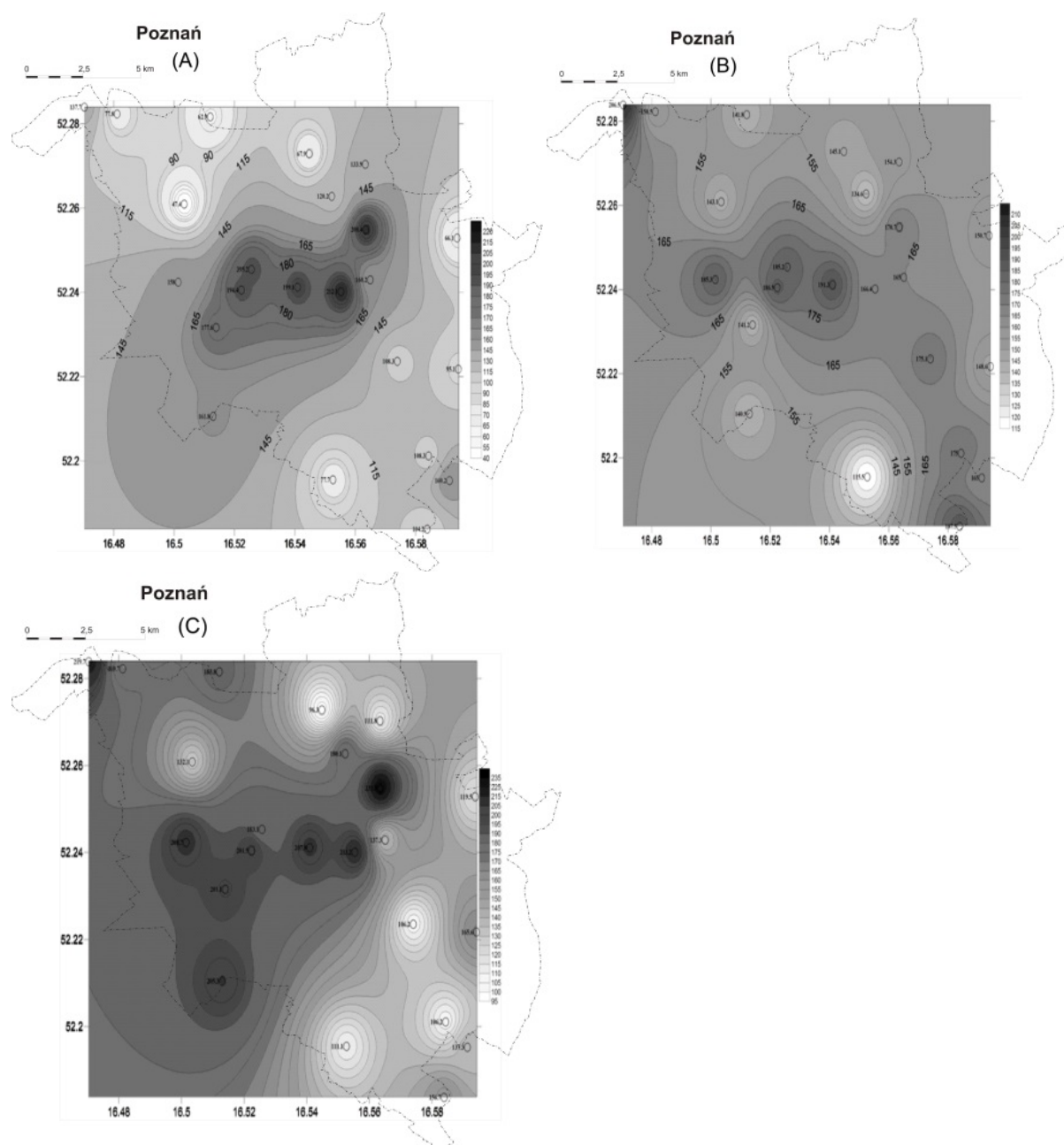
antropogenicznie przekształconych. Z punktu widzenia ochrony środowiska uzyskane wyniki dają znacznie pełniejszą informację o stanie środowiska przyrodniczego człowieka.

Określenie zależności migracji rtęci na drodze gleba- liście drzew

Badania nad zawartością rtęci w glebach i powietrzu oraz nad zmiennością stężenia tego metalu w roślinach (również w liściach), wykonywane są od wielu lat [1,12-14,38,40], jednak większość badań prowadzono w warunkach laboratoryjnych. W pomiarach modelowych skupiono się jedynie nad oszacowaniem zmian zawartości rtęci w roślinach w trakcie prowadzonego eksperymentu, w którym zmieniano stężenie rtęci w glebie bądź w powietrzu. Zastosowanie wówczas materiału badawczego w postaci siewek, bądź młodych roślin [1,12-14,38] nie dawało miarodajnych wyników, ponieważ rośliny młode nie mają w pełni wykształconego systemu korzeniowego i są mniej odporne na zanieczyszczenia. Jedyne badania na wieloletnich drzewach rosnących w naturalnym lesie przeprowadził Poissant i in. (2008), jednak w niepełnym dwu miesięcznym okresie wegetacyjnym od sierpnia do października.

W ramach rozprawy habilitacyjnej podjąłem pracę nad oznaczeniem rozkładu przestrzennego rtęci w glebach oraz liściach dwóch gatunków drzew: lipy szerokolistnej i klonu zwyczajnego oraz określeniem biodostępności rtęci z gleb do liści (**H9,H11**). W pierwszej fazie badań- jesienią w roku 2008, pobrałem próbki gleb oraz liści (przed zrzućciem ich z drzew) z różnych punktów Poznania. Wybrane miejsca charakteryzowała zróżnicowana presja antropogeniczna. Należy wspomnieć, że po raz pierwszy w obszarze zainteresowań nad biodostępnością rtęci z gleb do liści znalazły się wieloletnie drzewa rosnące na terenie wymienionego miasta. Próbki liści pochodziły z dwóch gatunków drzew liściastych: klonu zwyczajnego oraz lipy szerokolistnej, ponieważ drzewa te pospolicie występują w polskim krajobrazie.

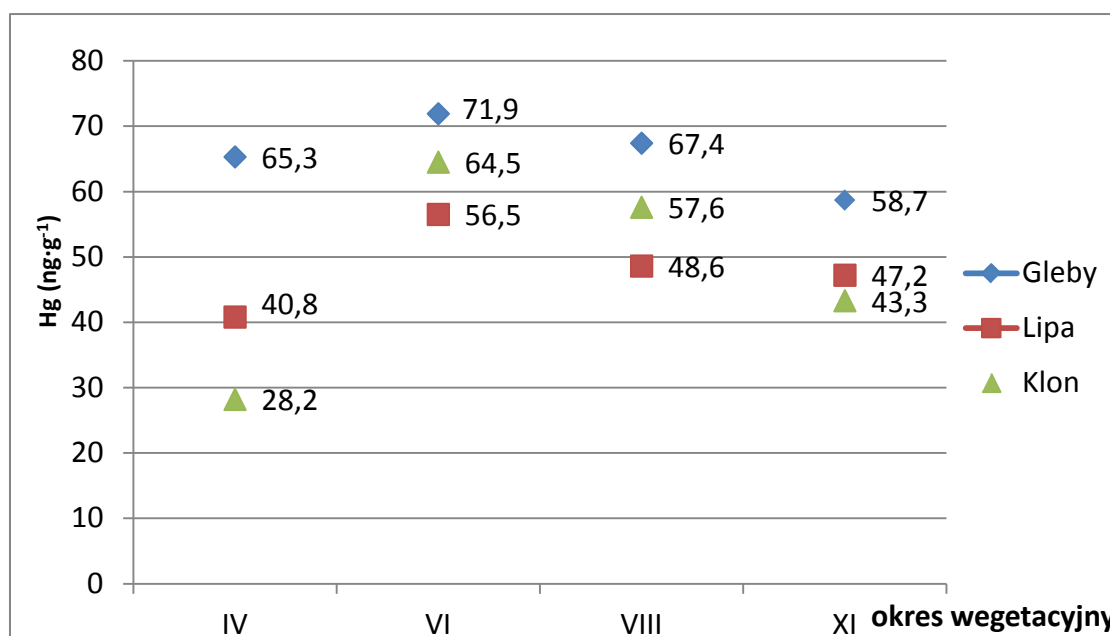
Przeprowadzone badania nad zawartością rtęci wykazały zmienności w przestrzennym rozmieszczeniu zawartości rtęci, zarówno w glebach jak i liściach obu gatunków drzew (rys. 5). Największe jej stężenia oznaczyłem w glebach oraz w liściach pobranych z centrum miasta. Analiza statystyczna przy wykorzystaniu testu t-Studenta wykazała, iż otrzymane średnie stężenia rtęci w próbkach liści klonu $162 \pm 22 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (mediana $165 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) oraz lipy $165 \pm 43 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (mediana $170 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) nie różnią się w sposób statystycznie istotny ($p=0,795$). Natomiast stwierdziłem dodatnią korelację pomiędzy zawartością rtęci w glebach i liściach lipy ($r=0,655$) oraz klonu ($r=0,504$) (**H9**).



Rys. 5. Mapy zawartości rtęci w glebach (A), liściach klonu (B), liściach lipy (C) (ng·g⁻¹) (H9)

Następstwem przeprowadzonych badań opisanych w publikacji (H9), było wykonanie dalszych analiz w roku 2013 (H11). Były to pierwsze tego typu badania w pełnym w okresie wegetacyjnym na wieloletnich drzewach. Próbki gleb, liści lipy i klonu pobierałem od kwietnia do listopada w odstępach trzymiesięcznych, przy czym w pierwszym terminie w kwietniu pobrałem pąki nierozwiniętych liści. Badania prowadzone dla próbek pobieranych w trzymiesięcznych interwałach pozwoliły mi na zaobserwowanie zarówno sezonowych jak i przestrzennych zmian zachodzących w glebach i liściach dwóch gatunków drzew. W przeanalizowanych próbkach gleb, pąków oraz liści zawartość rtęci wzrastała w dwóch pierwszych okresach pomiarowych (kwiecień-czerwiec), następnie zaobserwowałem

zmniejszenie stężenia rtęci zarówno w glebach jak i próbkach liści (rys. 6). Dotychczasowe pomiary zawartości rtęci w roślinach wskazywały, iż rtęć kumuluje się w liściach i stężenie tego metalu wzrasta w czasie [13,46,57]. Jednak autorzy w swoich badaniach laboratoryjnych nie brali pod uwagę zmiennych warunków atmosferycznych tj.: opady mokre i suche, zmiany kierunku i siły wiatru, zmiany temperatury, nasłonecznienia, zmiany wilgotności. Oznaczone największe zawartości rtęci w glebach w czerwcu związane jest z zasilaniem gleb przez rtęć pochodzącą z atmosfery, a także rtęcią uwalnianą po mineralizacji materii organicznej np. z liści w okresie wzrostu temperatury zewnętrznej na wiosnę [57,71]. Natomiast największe zawartości rtęci w liściach klonu i lipy w czerwcu spowodowane są intensywnym pobieraniem rtęci gazowej z atmosfery poprzez aparaty szparkowe oraz adsorpcją na powierzchni liści rtęci związanej z cząsteczkami aerozoli [12,41]. Wymiana rtęci przez aparaty szparkowe jest coraz mniej intensywna pod koniec okresu wegetacyjnego rośliny, związane jest to ze starzeniem się liści [41].



Rys. 6. Średnia zawartość rtęci (ng·g⁻¹) w glebach, lipie oraz klonie w różnym okresie wegetacyjnym

Przeprowadzone badania dowiodły, że największe zawartości rtęci w glebach oznaczono w centrum miasta (**H9,H11**). Zastosowany test U Manna-Whitneya wykazał, że otrzymana średnia wartość rtęci w glebach pobranych z centrum miasta w czterech okresach pomiarowych (kwiecień-listopad) wynosząca $95,5 \pm 39,1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (mediana $91,4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), różni się statystycznie od średniej wartości rtęci $48,8 \pm 32,9 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (mediana $39,0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) dla pozostałych próbek gleb. Punkty zlokalizowane w centrum Poznania charakteryzują się 2 krotnie większą zawartością rtęci niż w innych częściach miasta (**H11**). Biorąc pod uwagę,

że największe zawartości rtęci w glebach występują w punktach zlokalizowanych w najbliższej odległości od głównych emiterów Poznania: elektrociepłowni ZEC Garbary oraz ZEC Karolin stwierdziłem, że emitery te wpływają negatywnie na stan środowiska przyrodniczego człowieka. Dokonałem również porównania rozmieszczenia zawartości rtęci w glebach z kierunkiem wiatrów (wiejących głównie z kierunku północno-zachodniego) i nie stwierdziłem oddziaływania innych potencjalnych emiterów tj. składowisko odpadów komunalnych, lotnisk czy autostrady na zawartość tego metalu w glebach (**H11**). Zależności dużych zawartości rtęci w liściach obu gatunków drzew w centrum miasta jaką odnotowałem we wcześniejszych badaniach (**H9**), nie została potwierdzona w pomiarach prowadzonych w całym okresie wegetacyjnym w roku 2013 (**H11**).

Na podstawie wcześniej przeprowadzonych badań stwierdziłem, że średnie wartości stężenia rtęci w liściach klonu oraz lipy nie różnią się statystycznie istotnie (**H9**). Badania w roku 2013 potwierdzają tę zależność, a test t-Studenta dla próbek materiału pobranego w okresie czerwiec-listopad (VI-XI) z obu gatunków drzew wykazał, że nie ma statystycznie istotnych różnic ($p = 0,137$) pomiędzy wartościami średnimi w liściach lipy ($50,7 \pm 15,8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) oraz klonu ($55,4 \pm 18,1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) (**H11**). Z powyższych badań wynika, że zawartość rtęci w liściach nie jest uzależniona od gatunku drzewa (**H9,H11**). Podobne zależności zaobserwowali inni autorzy [33,43]. W badaniach przeprowadzonych w pełnym okresie wegetacyjnym potwierdziłem również fakt opisany przez Fay i Gustin (2007), Pérez-Sanz i in. (2012), Lodenius (2013) i Amorós i in. (2014), iż zawartość rtęci w liściach nie zależy od stężenia tego pierwiastka w glebach. Przeprowadzona analiza korelacja rang Spearmana dla próbek pobranych w okresie kwiecień-czerwiec (IV-VI) oraz współczynnika Persona dla okresu badawczego (VIII-XI) nie wykazała wzajemnego powiązania pomiędzy zawartościami rtęci w glebach oraz w liściach dwóch gatunków drzew. Współczynniki korelacji zawierały się w przedziale od $r = -0,183$ do $r = 0,373$ (**H11**). Kolejnym potwierdzeniem faktu, że główny proces obiegu rtęci z atmosfery do liści odbywa się na drodze suchej depozycji (gazowej i cząsteczkowej rtęci) oraz mokrej (deszcze) jest to, iż w badaniach otrzymałem wysokie wartości dla współczynnika przenikania zaproponowanego przez Klocke i in. (1984). Współczynnik ten opisuje zależność stężenia metalu zawartego w nadziemnej części rośliny podzielonego przez stężenie tego metalu w glebie, dla rtęci mieści się w przedziale 0,01- 0,1. Na podstawie wcześniej przeprowadzonych badań ustaliłem, iż wartość tego współczynnika wynosiła dla próbek klonu 1,43 (zakres 0,78 - 3,02) oraz dla lipy 1,40 (zakres 0,83 - 2,92) (**H9**). W przypadku analizowanego materiału w 2013 roku, otrzymałem średnią wartość

współczynnika przenikania wynoszącą 1,04 (zakres 0,14 - 2,79) dla lipy oraz dla klonu 1,11 (zakres 0,15 - 3,37) (H11).

Porównując otrzymane wyniki zawartości rtęci na przestrzeni kilku lat zauważyłem tendencję zmniejszania się stężenia tego pierwiastka zarówno w glebach jak i liściach. W przypadku gleb średnie stężenie rtęci zmniejszyło się z wartości $146 \pm 130 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (zakres $17\text{-}746 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) w roku 2003 [7] do $65,8 \pm 41,7 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (zakres $14,5 - 238,9 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) w 2013 roku (H11). Podobne zależności obserwowałem dla próbek liści. Frankowski i in. (2007) w roku 2005 oznaczyli rtęć w liściach klonu oraz lipy, średnie zawartości rtęci wynosiły odpowiednio: $123 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (zakres $10\text{-}544 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) w próbkach lipy oraz $89,8 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (zakres $6,6\text{-}328 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) w liściach klonu. Natomiast ostatnie badania przeprowadzone w 2013 roku wykazały zmniejszenie wartości średnich stężeń rtęci jak i zawartości maksymalnych w liściach dwóch gatunków drzew. W klonie zwyczajnym średnie stężenie Hg wynosiło $55,4 \pm 18,1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (zakres $26,5\text{-}106,9 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$), a w lipie szerokolistnej $50,4 \pm 15,8 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (zakres $23,1\text{-}88,7 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) (H11). Związane jest to głównie z poprawą jakości powietrza atmosferycznego w Poznaniu uzyskaną dzięki inwestycjom proekologicznym w szczególnie uciążliwych dla środowiska Zespołach Elektrociepłowni Poznań - ZEC Karolin oraz ZEC Garbary.

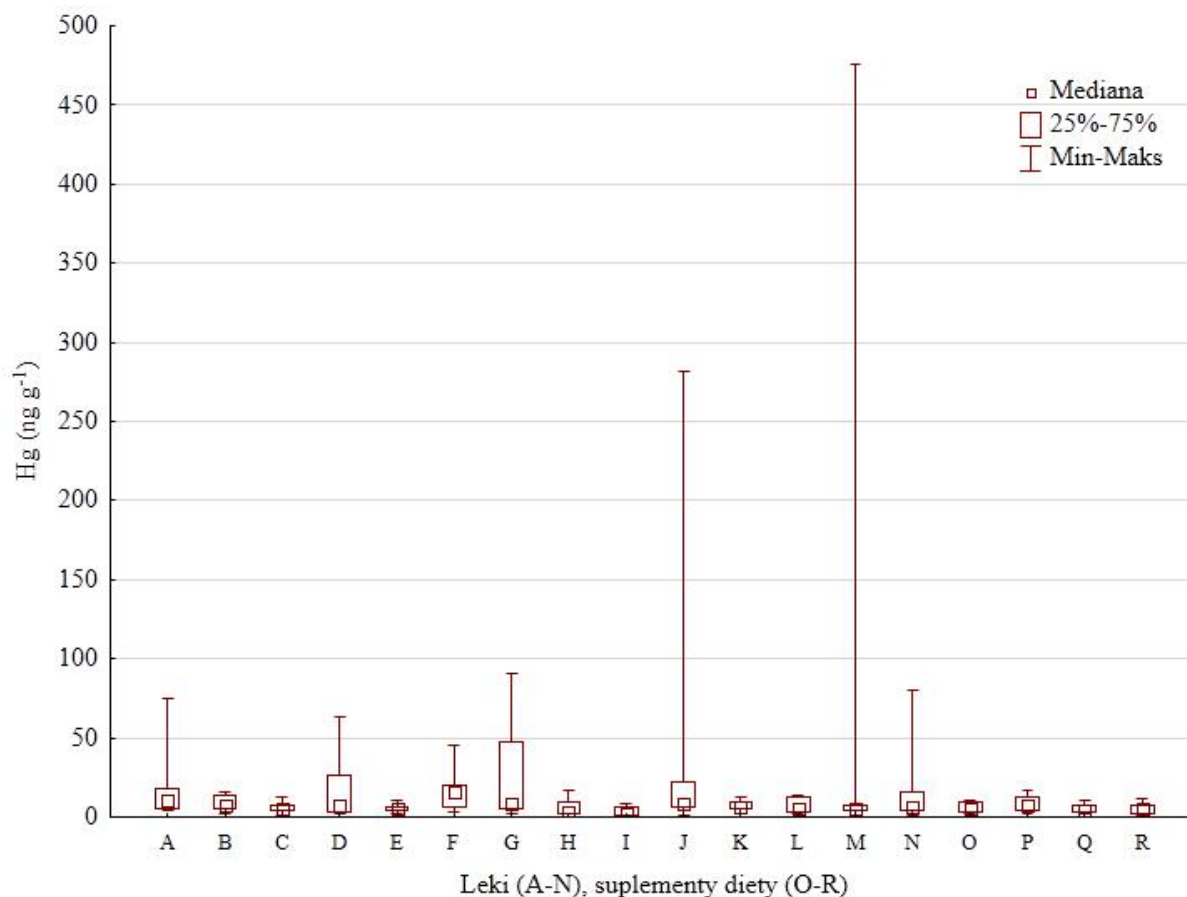
Badanie zawartości rtęci w lekach i suplementach diety przy zastosowaniu mineralizacji ciśnieniowej z wykorzystaniem energii mikrofalowej. Oszacowanie potencjalnego zagrożenia dla zdrowia osób zażywających dany farmaceutyk

W ostatnich latach można zauważyć zwiększenie konsumpcji leków oraz suplementów diety w krajach europejskich oraz w Ameryce Północnej [2,10,18,21,73]. Codzienne i długotrwałe stosowanie leków oraz suplementów diety głównie przez osoby dorosłe może być potencjalnym źródłem rtęci w ich organizmie [18]. Ocena stężenia rtęci w lekach ma pierwszorzędne znaczenie dla zdrowia ludzi, ponieważ w ustawodawstwie Unii Europejskiej nie ustalono największego dopuszczalnego stężenia tego metalu. Natomiast dopuszczalne stężenie rtęci w suplementach diety nie powinno przekraczać wartości $100 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ [45].

W swoich badaniach za cel obrałem określenie zawartości rtęci w lekach i suplementach diety dostępnych na polskim rynku oraz oszacowanie ich potencjalnego zagrożenia dla zdrowia osób zażywających dany farmaceutyk (H10). W pierwszym etapie prowadzonych badań opracowałem metodę rozkładu próbek stałych (tabletki) za pomocą mineralizacji ciśnieniowej z wykorzystaniem mineralizatora mikrofalowego. Specyficzny i niejednorodny skład leków oraz suplementów diety wymagał zoptymalizowania

następujących parametrów: masy odważki, ilości i składu kwasów mineralnych, czasu wstępnej mineralizacji oraz czasu i temperatury mineralizacji- za pomocą promieniowania mikrofalowego. Niezbędnym etapem prowadzonych badań było sprawdzenie spójności otrzymywanych wyników przy zastosowaniu zoptymalizowanej metody mineralizacji próbek. W przypadku farmaceutyków nie ma materiału odniesienia z certyfikowaną wartością rtęci. Do badań sprawdzających zastosowałem SRM 1515 Apple Leaves (National Institute of Standards and Technology, USA).

Kolejnym etapem prowadzonych badań było oznaczenie zawartości rtęci w grupie leków: przeciwbólowych, moczopędnych, nasercowych, obniżających ciśnienie, przeciwgrypowych, antybiotykach, przeciwalergicznym, uspokajających, przeciwbakteryjnych oraz w suplementach diety dostępnych na polskim rynku (**H10**). Dokonałem również statystycznej oceny stężenia rtęci w lekach uwzględniając ich dostępność: Rx -leki na receptę oraz OTC –leki bez recepty. Przeprowadzone oznaczenia rtęci w lekach były pierwszymi badaniami zarówno w Polsce jak i w Europie. Otrzymane wyniki wskazują różne poziomy zawartości tego metalu w farmaceutykach. Największą zawartość rtęci oznaczyłem w grupie leków na receptę Rx 0,9-476,1 ng·g⁻¹ (mediana 7,4 ng·g⁻¹), mniejsze w lekach bez recepty OTC 1,2 – 45,8 ng·g⁻¹ (mediana 6,0 ng·g⁻¹). Natomiast suplementy diety charakteryzowały się najmniejszą zawartością rtęci wynoszącą 0,9-16,7 ng·g⁻¹ (mediana 5,9 ng·g⁻¹) w porównaniu do leków Rx oraz OTC. Wyniki zawartości rtęci w poszczególnych grupach leków oraz suplementów diety przedstawiłem na rysunku 7.



Rys. 7. Stężenie rtęci w lekach oraz suplementach diety. **Leki:** A -obniżające ciśnienie tętnicze krwi B – przeciwwkrzepowe, choroby niedokrwienia serca C -przeciwbólowe, przeciwgorączkowe, przeciwzapalne, D - przeciwbólowe, przeciwzapalne, bóle reumatyczne E – przeciwalergiczne F- uspakajające, nasenne, przeciwdepresyjne, przeciwłękowe G -ułatwiający oddawanie moczu, moczopędne H -antybiotyki I – przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe, przeciwgrzybiczne, bakteriobójcze J -hamujące wydzielanie kwasu żołądkowego K -na stany zapalne gardła L –przeciwbiegunkowe M -przeciw chorobom serca i naczyń krwionośnych N –inne*. **Suplementy diety:** O -uzupełniające dietę w makro i mikroelementy P –uzupełniające dietę w witaminy Q –poprawiające stan skóry, włosów i paznokci R –inne*.*Leki i suplementy diety, które nie można było zakwalifikować ze względu na swoje działanie i skład do innych grup.

Otrzymane wyniki zawartości rtęci w lekach są znacznie mniejsze w porównaniu z wynikami badań dla leków pochodzących z Chin, Malezji czy Indii stosowanych w medycynie naturalnej [2,21,50]. Leki pochodzące z Azji mogą zawierać rtęć jako główny składnik lub jako substancję pomocniczą [2,29]. Największe zawartości rtęci w tradycyjnych lekach pochodzących z Azji oznaczył Saper i in. (2004,2006) od 24,5 do 100400 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

W przypadku przeanalizowanych suplementach diety w żadnej próbce nie odnotowałem przekroczenia dopuszczalnego stężenia rtęci obowiązującego w ustawodawstwie Unii Europejskiej [45]. Otrzymane wyniki są porównywalne z badaniami Socha i in. (2013), gdzie w 30 suplementach pochodzących z polskich aptek średnia

zawartość rtęci wynosiła $5,3 \pm 11,3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (zakres $0,1\text{-}47,9 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$). Większe zawartości (max. $123 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) oznaczyli inni badacze [31,59].

W pracy dokonałem także oceny potencjalnego zagrożenia dla zdrowia pacjentów przy spożywaniu odpowiedniego farmaceutyku. Na podstawie otrzymanych wyników i informacji niezbędnej do prawidłowego stosowania leku podanej na ulotce przez producenta tj. dawkowanie oraz częstości stosowania, wyliczyłem tymczasowe tolerowane tygodniowe pobranie rtęci (PTWI). Wskaźnik PTWI został ustalony przez Komitet Ekspertów ds. Substancji Dodatkowych przy FAO/WHO [25] dla oszacowania pobrania rtęci wraz z pożywieniem i dla rtęci nieorganicznej wynosi $4 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ m. c./tydz.}$ W przypadku największej oznaczonej zawartości rtęci ($474,1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) w leku Rx, stosowanego na choroby układu krążenia, w ciągu tygodnia do organizmu (przyjmując przeciętną masę ciała jako 60 kg) dostarczy się $674 \text{ ng Hg}\cdot 60 \text{ kg}^{-1} \text{ m. c.}$, co stanowi 0,28 % PTWI. Dla leku OTC o największej zawartości $45,8 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, stosowanego przy zaburzeniach lękowych tygodniowa dawka spożycia wynosić będzie $495,6 \text{ ng Hg}\cdot 60 \text{ kg}^{-1} \text{ m. c.}$, co stanowi 0,21% PTWI. Natomiast dla suplementu diety w którym oznaczono największą zawartość rtęci wynoszącą $16,7 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, przyjmowanego w stanach niedoboru witaminy C oraz rutyny, zażywając go przez tydzień dostarczymy do organizmu $207,2 \text{ ng Hg}\cdot 60 \text{ kg}^{-1} \text{ m. c.}$ W przeliczeniu na PTWI dawka ta wynosi 0,09%.

Przeprowadzone badania nad zawartością rtęci w lekach oraz suplementach diety dostępnych na polskim rynku dowiodły, iż są one bezpieczne i nie stanowią zagrożenia dla zdrowia osób zażywających dany farmaceutyk. Zawarta w analizowanych próbkach rtęć to zaledwie ułamek zalecanego przez WHO dopuszczalnego tygodniowego spożycia rtęci przez człowieka. Jednak należy pamiętać, że rtęć występuje również w powietrzu, wodzie pitnej, pokarmach i wraz z przyjmowanymi lekami kumuluje się w organizmie, stanowiąc zagrożenie dla naszego zdrowia. może stanowić zagrożenie dla zdrowia.

Kontrola jakości oznaczeń rtęci

Podstawą oceny błędów systematycznych, będących miarą dokładności metod oznaczania rtęci były wyniki uzyskane dla certyfikowanych materiałów odniesienia SRM 2711 (Montana Soil), SRM 2709 (San Joaquin Soil), LGC 6137 (Estuarine Sediment) i SRM 1515 (Apple Leaves). Otrzymane wyniki zawartości rtęci w certyfikowanych materiałach odniesienie zestawilem w tabeli 1.

Tab.1. Wyniki oznaczeń rtęci w certyfikowanych materiałach odniesienia

		SRM 2711	SRM 2709	LGC 6137	SRM 1515
Wartość certyfikowana	[ng·g ⁻¹]	6250 ± 190	1400 ± 80	340 ± 50	44 ± 4,0
Wartość otrzymana	[ng·g ⁻¹]	6060 ± 70	1440 ± 30	373 ± 10	43 ± 2,4
Dokładność	[%]	3,0	2,9	9,7	2,3

Podsumowanie osiągnięcia naukowego

Wyniki badań uzyskane w cyklu jedenastu monotematycznych prac pozwalają na podsumowanie mojego osiągnięcia naukowego:

1. Opracowałem procedury analityczne ekstrakcji jednoetapowej oraz ekstrakcji sekwencyjnej, które wykorzystałem do oznaczeń frakcji rtęci w próbkach o złożonej matrycy.
2. Zastosowałem jednoetapową ekstrakcję przy użyciu 3 mol·L⁻¹ HCl do badań geochemicznych pod kątem mobilnych form rtęci w skałach osadowych.
3. Autorską procedurę ekstrakcji sekwencyjnej, zastosowałem do określenia frakcji związków rtęci różniących się biodostępnością oraz mobilnością w próbkach gleb, osadów rzecznych oraz osadów naniesionych po przejściu fali tsunami.
4. Zaproponowany schemat ekstrakcji sekwencyjnej pozwolił uzyskać wyniki, które z punktu widzenia ochrony środowiska dają pełniejszą informację o jego stanie. Można go wykorzystywać do opisywania zmian zachodzących w środowisku, w próbkach charakteryzujących się różnym stopniem zanieczyszczenia.
5. Jako pierwszy na świecie badacz oznaczyłem stężenie rtęci we frakcjach chemicznych w próbkach osadów naniesionych przez falę tsunami w Tajlandii.
6. Dokonałem kompleksowego oznaczenia rtęci całkowitej w różnych komponentach środowiska (gleby, osady, liście, wody powierzchniowe i podziemne). W przypadku oznaczania rtęci w próbkach wód podziemnych oraz powierzchniowych dla miasta Poznania były to pierwsze tego typu badania.
7. Jako pierwszy w Polsce wykonałem oznaczenia rtęci w glebach zalewowych rzeki Warty. Badania są bardzo istotne z punktu widzenia ochrony środowiska.
8. Na podstawie przeprowadzonych analiz rtęci w próbkach gleb oraz liściach dwóch gatunków drzew- lipy szerokolistnej oraz klonu zwyczajnego- wykazałem, że głównym źródłem rtęci w badanych liściach jest rtęć pochodząca z zanieczyszczeń pyłowych

zaadsorbowanych na ich powierzchni oraz rtęć związana z wymianą gazową przez aparaty szparkowe. Nie stwierdziłem korelacji pomiędzy zawartością rtęci w glebach a liściach klonu oraz lipy. Nie stwierdziłem również różnic w zawartości rtęci w liściach obu gatunkach drzew.

9. Jako pierwszy dokonałem badań nad oznaczaniem zawartości rtęci w glebach oraz w materiale roślinnym w pełnym okresie wegetacyjnym na wieloletnich drzewach. Wykazałem, że najwyższa zawartość rtęci w zarówno w glebach oraz liściach drzew występuje w okresie wiosennym.
10. Przeprowadzona analiza zawartości rtęci w lekach oraz suplementach diety dostępnych na polskim rynku wykazała, iż są one bezpieczne i nie stanowią zagrożenia dla zdrowia osób zażywających dany farmaceutyk. Dowiodłem, że zawarta w analizowanych próbkach rtęć to zaledwie ułamek zalecanego przez WHO dopuszczalnego tygodniowego spożycia rtęci przez człowieka.
11. Wykonane oznaczenia rtęci w lekach dostępnych w aptekach były pierwszymi badaniami zarówno w Polsce jak i w Europie. Stwierdzona większa zawartości rtęci w lekach w porównaniu do suplementów diety może dać podstawę dla wprowadzenia regulacji dopuszczalnej zawartości rtęci w lekach, analogicznej jaka jest dla suplementów diety.

Literatura

- [1] Amorós Jose-Angel, Esbrí J. M., García-Navarro Francisco-Jesús, Pérez-de-los-Reyes C., Bravo S., Villaseñor B., Higuera P. (2014) Variations in mercury and other trace elements contents in soil and in vine leaves from the Almadén Hg-mining district. *J Soils Sediments*. 14: 773–777
- [2] Ang H. H., Lee K. L. (2006) Contamination of mercury in Tongkat Ali hitam herbal preparations. *Food and Chem Toxicol*. 44:1245–1250
- [3] Beldowski J., Pempkowiak J., (2003) Horizontal and vertical variabilites of mercury concentration and speciation in sediments of the Gdańsk Basin, Southern Baltic Sea. *Chemosphere* 52:645-654
- [4] Biester H, Muller G, Schöler H.F. (2002) Binding and mobility of mercury in soils contaminated by emissions from chloralkali plants. *Sci Total Environ*. 284:191–203
- [5] Bloom N., Preus E., Katon J., Hiltner M. (2003) Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils. *Analytica Chimica Acta* 479: 233-248
- [6] Boszke L., Kowalski A. (2006) Spatial distribution of mercury in bottom sediments and soils from Poznań, Poland. *Polish J. Environ. Stud*. 2: 211-218
- [7] Boszke L., Kowalski A., Głosińska G., Szarek R., Siepak J. (2003) Environmental factors affecting speciation of mercury in the bottom sediments; an overview. *Polish Journal of Environmental Studies* 12 (1): 5-13
- [8] Ching I.L., Hongxiao T. (1985) Chemical studies of aquatic pollution by heavy metals in China. In: Irgolic K.J., Martel A.E. (eds) *Environmental inorganic chemistry*. VCH Publishers, 359–371

- [9] Dąbkowska-Naskręt H., Bartkowiak A., Róžański S. (2008) Zawartość rtęci w glebach intensywnie użytkowanych rolniczo obszaru Pomorza i Kujaw. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 35/36, IOŚ, Warszawa: 153–156
- [10] Dolan S. P., Nortrup D. A., Bolger P. M., Capar S. G. (2003) Analysis of dietary supplements for arsenic, cadmium, mercury, and lead using inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* 51, 1307–1312
- [11] Eguchi T., Tomiyasu T., (2002) The speciation of mercury in sediments from Kagoshima bay and Minamata Bay, Souhyern Kyusyu, Japan by fractional extraction/cold-vapor AAS (in Japan), *Bunseki Kagaku* 51: 859-864
- [12] Ericksen J.A., Gustin M.S. (2004) Foliar exchange of mercury as a function of soil and air mercury concentrations. *Science of the Total Environment.* 324: 271–279
- [13] Ericksen J.A., Gustin M.S., Schorran D.E., Johnson D.W., Lindberg S.E., Coleman J.S. (2003) Accumulation of atmospheric mercury in forest foliage. *Atmospheric Environment.* 37: 1613–1622
- [14] Fay L., Gustin M. (2007) Assessing the influence of different atmospheric and soil mercury concentrations on foliar mercury concentrations in a controlled environment. *Water Air Soil Pollut.* 181: 373–384
- [15] Feng X., Hong Y., (1999) Modes of occurrence of mercury in coals from Guizhou, People's Republic of China *Fuel.* 78:1181-1188
- [16] Frankowski M., Kowalski A., Ziola A., Siepak J. (2007) Determination of mercury in leaves of *Acer plantanoides* and *Tilia platyphyllos* in the area of the city of Poznań and its vicinity. *Oceanological and Hydrobiological Studies*, Vol. XXXVI, No. 3: 1-12
- [17] Frankowski M., Ziola A., Siepak M., Siepak J. (2008) Analysis of Heavy Metals in Particular Granulometric Fractions of Bottom Sediments in the Mała Welná River (Poland). *Polish J. of Environ. Stud.* Vol. 17: 343-350
- [18] Genuis S. J., Schwalfenberg G., Siy A. K. J., Rodushkin I. (2012) Toxic element contamination of natural health products and pharmaceutical preparations. *Plos One.* 11:1-12
- [19] GUS. (2011) Stan zdrowia ludności Polski w 2009 roku. Główny Urząd Statystyczny. Warszawa.
- [20] Han Y., Holsen T., Lai S., Hopke P., Yi S., Liu W., Pagano J., Falanga L., Milligan M., Andolina C. (2004) Atmospheric gaseous mercury concentrations in New York State: relationships with meteorological data and other pollutants, *Atmospheric Environment* 38: 6431-6446
- [21] Harris E. S., Cao S., Littlefield B. A., Craycroft J. A., Scholten R., Kaptchuk T., Fu Y., Wang W., Liu Y., Chen H., Zhao Z., Clardy J., Woolf A. D., Eisenberg D. M. (2011) Heavy metal and pesticide content in commonly prescribed individual raw Chinese Herbal Medicines. *Sci Total Environ.* 409: 4297-4305
- [22] Harvey J.W., Krupa S.L., Gefvert C., Mooney R.M., Choi J., King S.A., Giddings J.B. (2002) Ground-water component of the mercury budget at ENR. Interactions between surface water and ground water and effects on mercury transport in the north-central everglades. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Center for Coastal Geolog.
- [23] Hurley J., Rolffhus K., Cowell S., Shafer M., Hughes P. (2000) Influences of watershed characteristics on total and methyl mercury levels in Lake Michigan tributaries, In: 11th Annual International Conference on Heavy Metals in the Environment. J. Nriagu (red.). University of Michigan School of Public Health, Ann Arbor, Michigan
- [24] Jackowska I., Bojanowska M. (2000) Badania nad formami i rozpuszczalnością metali ciężkich w glebie lessowej. *Roczniki Gleboznawcze*, Tom LI nr ½ Warszawa 2000: 65-72
- [25] JECFA (2010) Food and Agriculture Organization of the United Nations World Health Organization Joint FAO/WHO Expert Committee On Food Additives. Seventysecond meeting Rome
- [26] Kloke A., Sauerbeck D. R., Vetter J. (1984) The contamination of plants and soils with heavy metals and the transport of metals in terrestrial food chains. *Changing Metal Cycles and Human Health*, ed. Nriagu, J. O. 113–141
- [27] Kot F.S., Matyushkina L.A. (2002) Distribution of mercury in chemical fraction of contaminated urban soils of Middle Amur, Russia. *J Environ Monit* 4:803–908
- [28] Kowalski A., Kurzyca I., Boszke L. (2005) One Year Observation of Mercury in Wet Precipitation of

Poznań City (Poland). Polish Journal Environmental Studies Vol. 14, suppl. V: 37-42

- [29] Kumar G., Srivastava A., Sharma S. K., Gupta Y. K. (2012) Safety evaluation of an Ayurvedic medicine, Arogyavardhini vati on brain, liver and kidney in rats. *Journal of Ethnopharmacology*. 140: 151–160
- [30] Lechler P.J., Miller J.R., Hsu L.C., Desilets M.O. (1997) Mercury mobility at Carson River superfund site, west-central Nevada, USA: interpretation of mercury speciation data in mill tailing, soils, and sediments. *Journal of Geochemical Exploration* 58: 259-267
- [31] Levine K. E., Levine M. A., Weber F. X., Hu Y., Perlmutter J., Grohse P. M. (2005) Determination of mercury in an assortment of dietary supplements using an inexpensive combustion atomic absorption spectrometry technique. *Journal of Automated Methods & Management in Chemistry*. 4: 211–216
- [32] Lis J., Piaseczna A., (1995) *Geochemiczny Atlas Polski*. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa
- [33] Liu R. H., Wang Q. C., Wang Y., Zhang L., Shao Z. G. (2003) Distribution of mercury in typical wetland plants in the Sanjiang Plain. *Chin. Geogr. Sci.* 3: 242–246
- [34] Lodenius M. (2013) Use of plants for biomonitoring of air borne mercury in contaminated areas. *Environmental Research*. 125: 113–123
- [35] Martin-Doimeadios R.C.R., Tessier E., Amouroux D., Guyoneaud R., Duran R, Caumette P., Donard O.F.X. (2004) Mercury methylation/demethylation and volatilization pathways in estuarine sediment slurries using species-specific enriched stable isotopes. *Marine Chemistry* 90:107-123
- [36] Miller E.L., Dobb D.E., Heithmar E.M. (1995) Speciation of mercury in soils by sequential Extraction. Presented at the USEPA Metal Speciation and Contamination of Surface Water Workshop. Jekyll Island
- [37] NFESC - Naval Facilities Engineering Command. (2000) Guide for Incorporating Bioavailability Adjustments into Human Health and Ecological Risk Assessments at U.S. Navy and Marine Corps Facilities. Part 2: Technical Background Document for Assessing Metals Bioavailability. Washington, DC 20374-5065
- [38] Niu Z., Zhang X., Wang S., Ci Z., Kong X., Wang Z. (2013) The linear accumulation of atmospheric mercury by vegetable and grass leaves: Potential biomonitors for atmospheric mercury pollution. *Environ Sci Pollut Res*. 20: 6337–6343
- [39] Pérez-Sanz A., Millán R., Sierra M. J., Alarcón R., García P., Gil-Díaz M., Vazquez S., Lobo M. C. (2012) Mercury uptake by *Silene vulgaris* grown on contaminated spiked soils. *Journal of Environmental Management*. 95: 233-237
- [40] Poissant L., Pilote M., Yumvihoze E., Lean D. (2008) Mercury concentrations and foliage/atmosphere fluxes in a maple forest ecosystem in Québec, Canada. 2008. *Journal of Geophysical Research*. 113: 1-12
- [41] Poissant L., Pilote M., Yumvihoze E., Lean D. (2008) Mercury concentrations and foliage/atmosphere fluxes in a maple forest ecosystem in Québec, Canada. *Journal of Geophysical Research*. 113, D10307
- [42] Prochackova T., Góra R., Kadrač J., Hutta M. (1998) Distribution of mercury in soil organic matter fractions obtained by dissolution/precipitation method, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 229:61-65
- [43] Reimann, A., Arnoldussen, A., Boyd, R., Finne, T. E., Koller, F., Nordguen, O., Englmaier, P. (2007) Element contents in leaves plant species (brich, mountains ash, fern and spruce) along antropogenic and geogenic concentration gradients. *Sci. Tot. Environ.* 2–3: 416–433
- [44] Renneberg A.J., Dudas M.J. (2001) Transformations of elemental mercury to inorganic and organic forms in mercury and hydrocarbon co-contaminated soils. *Chemosphere* 45:1103–1109
- [45] Rozporządzenie komisji (WE) nr 629/2008 z dnia 2 lipca 2008 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1881/2006 ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych
- [46] Rutter A. P., Schauer J. J., Shafer M. M., Creswell J. E., Olson M. R., Robinson M., Collins R. M., Parman A. M., Katzman T. L., Mallek J. L. (2011) Dry deposition of gaseous elemental mercury to plants and soils using mercury stable isotopes in a controlled environment. *Atmospheric Environment*. 45: 848-855
- [47] Sakamoto H., Tomiyasu T., Yonehara N. (1995) The content and chemical forms of mercury in sediments from Kagoshima Bay, in comparison with Minamata Bay and Yatsushiro Sea, Southwestern Japan. *Geochem Journal*. 29: 97-105
- [48] Saniewska, D., Beldowska, M., Beldowski, J., Falkowska, L. (2014). Mercury in Precipitation at an Urbanized Coastal Zone of the Baltic Sea (Poland). *AMBIO* 43 (7): 871-877

- [49] Saper R. B., Kales S. N., Paquin J., Burns M. J., Eisenberg D. M., Davis R. B., Phillips R. S. (2004). Heavy metal content of ayurvedic herbal medicine products. *JAMA*. 292 (23): 2868-73
- [50] Saper R. B., Phillips R. S., Sehgal A., Khouri N., Davis R. B., Paquin J., Thuppil V., Kales S. N. (2008). Lead, mercury, and arsenic in US- and Indian-manufactured ayurvedic medicines sold via the internet. *JAMA*. 300(8): 915–923
- [51] Sladek C., Gustin M.S. (2003) Evaluation of selective extraction methods for determination of mercury speciation and mobility in mine waste. *Applied Geochemistry* 18:567-576
- [52] Socha K., Michalska-Mosiej M., Lipka-Chudzik K., Borawska M. H. (2013) Zawartość rtęci w suplementach. *Probl Hig Epidemiol* 94(3): 645-647
- [53] Stein E.D., Cohen Y., Winer A.M. (1996) Environmental distribution and transformation of mercury compounds, *Critical Review in Environ. Sci. Technol.* 26:1-43
- [54] Stoichev T., Martin-Doimeadios R., Tessier E., Amouroux D., Donard O. (2004) Improvement of analytical performances for mercury speciation by on-line derivatization, cryofocussing and atomic fluorescence spectrometry, *Talanta* 62: 433–438
- [55] Sutherland R.A., Tack F.M.G., Tolosa C.A., Verloo M.G. (2001) Metal Extraction from Road Sediment using Different Strength Reagents: Impact on Anthropogenic Contaminant Signals. *Environmental Monitoring and Assessment*. 71:221-242
- [56] Szczuciński W., Niedzielski P., Kozak L., Frankowski M., Ziola A., Lorenc, S. (2007) Effects of rainy season on mobilization of contaminants from tsunami deposits left in a coastal zone of Thailand by the 26 December 2004 tsunami. *Environ. Geol.* 53:253-264
- [57] Tabatchnick M. D., Nogaro G., Hammerschmidt C. R. (2012) Potential sources of methylmercury in tree foliage. *Environmental Pollution*. 160: 82-87
- [58] Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51 (7): 844–851
- [59] Tumir H., Bošnjir J., Vedrina-Dragojević I., Dragun Z., Tomić S., Puntarić D., Jurak G. (2010) Monitoring of metal and metalloid content in dietary supplements on the Croatian market. *Food Control*. 21: 885–889
- [60] Ullrich S.M., Tanton T.W., Abdrashitowa S.A. (2001) Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation. *Crit Rev Environ Sci. Technol* 31:241–293
- [70] Wallschläger D., Desai M., Spengler M., Wilken R., (1998) Mercury speciation in floodplai soils and sediments along a contaminated river transect. *Journal of Environmental Quality*, 27: 1034–1044
- [71] Wang J, Feng X, Anderson CWN, Xing Y, Shang L (2012) Remediation of mercury contaminated sites—a review. *Environ Res* 125:113–123
- [72] Wasay S.A., Barrington S., Tokunaga S., (1998) Retention form of heavy metals in three polluted soils, *Journal of Soil Contamination* 7: 103-119
- [73] Wolle M. M., Mizanur G. M. Rahman, Kingston H. M., Pamuku M. (2014) Speciation analysis of arsenic in prenatal and children's dietary supplements using microwave-enhanced extraction and ion chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 818: 23–31

