



UNIwersytet GDAŃSKI



WYDZIAŁ CHEMII

KATEDRA CHEMII I RADIOCHEMII ŚRODOWISKA



CHEMIA UG

80-308 Gdańsk, ul. Wita Stwosza 63, tel: 58 5235251; e-mail: bogdan.skwarzec@ug.edu.pl

Prof. zw. dr hab. Bogdan Skwarzec

Gdańsk, 7.11.2016 r.

## OCENA

### rozprawy habilitacyjnej pt.:

### **„Rtęć w próbkach o zróżnicowanej matrycy, aspekty analityczne, środowiskowe i zdrowotne” dra nauk chemicznych Artura Kowalskiego z Pracowni Analizy Wód i Gruntów Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu**

Dr Artur Kowalski (ur. 12.06.1974 r. w Poznaniu) w latach 1996-1999 odbył studia licencjackie na Wydziale Nauk Geograficznych i Geologicznych Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, a następnie w latach 1999-2001 studiował na Wydziale Chemii UAM, gdzie uzyskał dyplom magistra chemii, specjalność ochrona środowiska. W latach 2001-2006 był słuchaczem studium doktoranckiego, po ukończeniu którego przedstawił Radzie Wydziału Chemii UAM rozprawę doktorską pt. „Oznaczanie rtęci i jej form specjacyjnych w próbkach środowiskowych”, uzyskując stopień doktora nauk chemicznych w zakresie chemii. Rozprawa została wykonana w Pracowni Analizy Wody i Gruntów, pod kierownictwem prof. dra hab. Jerzego Siepaka. W roku 2007 została ona nagrodzona wyróżnieniem Miasta Poznania. Po obronie pracy doktorskiej dr Artur Kowalski został zatrudniony w Pracowni Analizy Wody i Gruntów Wydziału Chemii UAM, gdzie pracuje do chwili obecnej na etacie adiunkta.

Tematyka badawcza dra Artura Kowalskiego jest spójna i dotyczy zarówno analityki, jak również badań środowiskowych poświęconych oznaczaniu rtęci w próbkach o zróżnicowanych matrycach. Połączenie badań analitycznych z obecnością rtęci w różnych elementach środowisku służy prawidłowemu rozpoznaniu rzeczywistych form oraz stężeń tego pierwiastka w przyrodzie. Ponadto pary rtęci, jak również jej organiczne pochodne, są bardzo toksyczne, stąd wynika potrzeba badania ich wpływu na zdrowie ludzi. Rtęć, pomimo rozlicznych i wieloletnich badań, nadal stanowi wyzwanie dla analityków pracujących na złożonych matrycach. Podjęcie przez dra Artura Kowalskiego tej tematyki badań jest ze wszech miar bardzo celowe, ponieważ oznaczanie rtęci i jej specjacyjnych form, badanie jej

mobilności i biodostępności w różnych elementach środowiska przyrodniczego, jest trudne pomimo rozwoju nowych technik instrumentalnych.

### **Ocena całokształtu działalności naukowo-badawczej, dydaktycznej i organizacyjnej oraz współpracy krajowej i międzynarodowej**

Dorobek naukowy dra Artura Kowalskiego obejmuje:

- współautorstwo 48-u artykułów naukowych, z których 22 artykuły stanowią publikacje naukowe, natomiast pozostałe 26 artykułów są to publikacje popularnonaukowe, opublikowane w czasopismach recenzowanych (znajdujących się w bazie Journal Citation Reports),
- współautorstwo 1 monografii "Fractionation of mercury in sediments of the Warta River (Poland) (2007)" oraz 10-u rozdziałów w książkach,
- zestawienie danych biometrycznych dorobku naukowego Habilitanta na dzień 1.08.2016 roku jest znaczące i przedstawia się następująco: sumaryczny współczynnik wpływu IF dla wszystkich 22-ch publikacji z listy filadelfijskiej wynosi 25,955, natomiast dla 11-u publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe, będące podstawą do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego, wynosi 11,781. Sumaryczna liczba punktów wszystkich publikacji Habilitanta (zgodnie z punktacją MNiSzW) wynosi 460, a dla cyklu habilitacyjnego 190, co w przeliczeniu na 1 publikację tegoż cyklu wynosi nieco ponad 17 punktów. Liczba cytowań wszystkich publikacji według Web of Science wynosi 266, a wielkość indeksu Hirscha według Web of Science 9.

Zdecydowana większość dorobku publikacyjnego dra Artura Kowalskiego (53 spośród 59 prac) pochodzi z okresu 2006-2016, czyli po uzyskaniu stopnia naukowego doktora. Większość opublikowanych prac twórczych Habilitanta jest wieloautorska i stanowi wynik współpracy naukowej w trakcie realizacji badań. Średnia liczba autorów dla wszystkich 59 publikacji naukowych i monografii wynosi 3,8 (od 1 do 11), natomiast dla cyklu habilitacyjnego 3,5 (od 2 do 5). Wieloautorskość prac naukowych nie obniża udziału własnego Habilitanta w dorobku publikacyjnym. Dla wszystkich 59 prac wynosi on średnio 49,4 %, natomiast dla cyklu habilitacyjnego średnio 61,4%. W 30-stu publikacjach na 59 publikacji i monografii dr Artur Kowalski jest znaczącym autorem i współautorem z udziałem własnym od 50-u % wzwyż. Spośród 24-ch publikacji Habilitant w 2-ch publikacjach jest jedynym autorem, a w 22-ch pierwszym współautorem, natomiast dla cyklu habilitacyjnego

odpowiednio w 5-ciu. Podane powyżej parametry wskazują na samodzielność naukową dra Artura Kowalskiego w realizacji zaplanowanych eksperymentów badawczych. Wyniki swoich badań Habilitant prezentował na 11-u konferencjach krajowych i 4-ch zagranicznych. Poster dra Artura Kowalskiego uzyskał wyróżnienie jako najlepszy poster podczas VII Konferencji Chemii Analitycznej w Toruniu w 2005 roku. Jego osiągnięcia dydaktyczne są istotne i wszechstronne. Habilitant jest doświadczonym nauczycielem akademickim, prowadzi rozliczne zajęcia dydaktyczne (głównie laboratoria i audytoria) dla studentów Wydziałów: Chemii, Biologii oraz Nauk Geograficznych i Geologicznych UAM z zakresu analizy chemicznej, chemii analitycznej, chemii bioanalitycznej, analizy instrumentalnej i ochrony środowiska. Sprawował opiekę naukową nad 11-ma pracami magisterskimi oraz 3-ma pracami licencjackimi, których promotorem był prof. dr hab. Jerzy Siepak. Dr Artur Kowalski współpracuje z uczniami szkół średnich, organizując dla nich zajęcia laboratoryjne i pokazy chemiczne. Ważnym elementem oceny naukowej kandydata do stopnia naukowego doktora habilitowanego jest także udział w projektach naukowych i pozyskiwanie funduszy na prowadzenie badań naukowych. Jego dorobek w tym zakresie jest znaczący, ponieważ w latach 2003-2010 był kierownikiem i wykonawcą 11-u projektów badawczych finansowanych zarówno przez MNiSzW, jak również Urząd Miasta Poznania. W dziedzinie współpracy międzynarodowej dr Artur Kowalski odbył 1 staż naukowy w ramach współpracy międzyuczelnianej na Uniwersytecie Masaryka w Brnie (Czechy) w czerwcu 2016 roku.

Dr Artur Kowalski ma również doświadczenie i sukcesy w nawiązywaniu współpracy naukowej. W ostatnich latach na liście jego partnerów naukowych znajdują się liczne jednostki naukowe z Polski, m.in.: Uniwersytet Technologiczno-Przemysłowy w Bydgoszczy, Akademia Pomorska w Bydgoszczy, Instytut Ochrony Środowiska w Warszawie oraz Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu. Habilitant ma bardzo dobre doświadczenie w pozyskiwaniu funduszy na prowadzenie badań naukowych. W realizacji 7-u grantów był ich kierownikiem, natomiast w 5-u był jednym z wykonawców.

### **Ocena rozprawy habilitacyjnej**

Rozprawa habilitacyjna dra Artura Kowalskiego „Rtęć w próbkach o zróżnicowanej matrycy, aspekty analityczne, środowiskowe i zdrowotne” składa się z jednotematycznego cyklu 11-u artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach o międzynarodowym zasięgu, takich jak: Environmental Sciences and Pollution Research, Regulatory Toxicology and Pharmacology, Environmental Geology, Oceanological and Hydrobiological Studies, Polish Journal of Environmental Studies i Environmental Geology.

W mojej ocenie ideą przewodnią prac badawczych, których efektem jest przedstawiona do recenzji rozprawa habilitacyjna, było opracowanie, modyfikacja i optymalizacja procedur analitycznych oraz zastosowanie ich do oznaczania rtęci całkowitej oraz frakcji rtęci w próbkach środowiskowych o zróżnicowanej matrycy. W rozprawie habilitacyjnej zwrócono również uwagę na aspekty pobierania i przygotowania próbek do analizy śladowej. Przedmiotem badań były wody rzeczne i opadowe, skały, gleby, osady denne, liście drzew oraz leki i suplementy diety. Habilitant stanął przed trudnym zadaniem modyfikacji procedury analitycznej, której celem było wyeliminowanie błędów pochodzących od etapu przygotowania próbek, czystości pojemników i szkła laboratoryjnego oraz czystości odczynników chemicznych stosowanych w trakcie analizy oznaczania rtęci. Mając do dyspozycji sprawdzoną przez siebie procedurę analityczną, dr Artur Kowalski przystąpił do realizacji prac badawczych wchodzących w skład cyklu habilitacyjnego.

W publikacji H1 Habilitant zamieścił wyniki przestrzennego rozkładu stężenia rtęci w próbkach wód powierzchniowych i podziemnych pobranych z terenu miasta Poznania. Stosując analizę wariancji ANOVA, wykazał statystycznie istotne różnice pomiędzy stężeniami rtęci oznaczonymi w próbkach pobranych z Warty oraz miejskich jezior. Otrzymane wyniki zawartości rtęci w wodach powierzchniowych są typowe dla terenów przemysłowych, a źródłem tego pierwiastka są zarówno emisje przemysłowe (elektrociepłownie i kotłownie), jak też odpady komunalne i szpitalne, podczas gdy wody Warty są zasilane rtęcią pochodzącą z odprowadzanych ścieków. Wyniki przeprowadzonych badań pozwoliły Habilitantowi na wysunięcie hipotezy, że rtęć zawarta w wodach powierzchniowych pochodzi głównie z reemisji atmosferycznej rtęci i jest związana zarówno z opadem mokrym, jak i suchym. W kolejnych badaniach (H2 i H4) dr Artur Kowalski oznaczył rtęć w próbkach gleb i osadów dennych pobranych z terenów zalewowych środkowej części Warty i zaobserwował większe stężenie tego pierwiastka w próbkach pobranych poza miastem Poznań. Ponadto stwierdził, że gleby zalewowe Warty charakteryzują się większymi zawartościami rtęci niż osady rzeczne.

Wykorzystując metody ekstrakcyjne, Habilitant zmodyfikował, zoptymalizował i opracował metodykę oznaczania frakcji rtęci w próbkach skał osadowych pobranych w dolinie Warty (H3). W badaniach nad mobilnością rtęci ze skał osadowych jako ekstrahent zastosował  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  roztwór HCl. Przeprowadzając nowatorskie badania nad mobilnością rtęci we frakcjach granulometrycznych skał, wykazał że największe zawartości tego pierwiastka charakteryzują frakcje  $<0,063 \text{ mm}$  w powierzchniowej warstwie profilu skał, mniejsze do głębokości 4 m, po czym kolejno stężenie analizowanego pierwiastka wzrastało

do głębokości 22 m w warstwie mułków w utworach zlodowacenia bałtyckiego oraz w warstwie utworów interglacjału mazowieckiego. Z tych osadów pobierana jest woda pitna dla Poznania, stąd znaczenie tych badań dla zdrowia jego mieszkańców jest niezwykle istotne. Zaproponowana przez Habilitanta procedura ekstrakcji jednoetapowej może być z powodzeniem wykorzystywana do badań geochemicznych mobilnych form nie tylko rtęci, ale też innych metali ciężkich (np. Al, Pb, Cd) (H3).

Ideą przewodnią następnych prac dra Artura Kowalskiego (H4-H8) było opracowanie ekstrakcji sekwencyjnej, którą zastosował do rutynowych oznaczeń frakcji rtęci w glebach i osadach zalewowych Warty (H4, H7) i Wisły (H6) oraz glebie pochodzącej z silnie skontaminowanych terenów Spółdzielni Pracy „Areometr” w Warszawie (H8) i osadach dennych naniesionych przez falę tsunami w Tajlandii (H5). Zastosowanie ekstrakcji sekwencyjnej pozwoliło na wyizolowanie 5-u frakcji rtęci, oznaczenie w nich jej zawartości oraz określenie jej mobilności. Z punktu widzenia ochrony środowiska uzyskane przez Habilitanta wyniki dają znacznie pełniejszy obraz o stanie środowiska przyrodniczego człowieka, zarówno z terenów niezanieczyszczonych, jak również antropogenicznie przekształconych.

Kolejnym etapem badań dra Artura Kowalskiego było zrealizowanie pionierskiego projektu dotyczącego rozkładu przestrzennego stężeń rtęci w glebach, jak również liściach lipy szerokolistnej i klonu zwyczajnego na terenie Poznania oraz określenie biodostępności rtęci z gleby do liści drzew (H9, H11). Habilitant wykazał, że największe stężenia rtęci występują w glebach oraz liściach drzew z centrum miasta i stwierdził dodatnią korelację pomiędzy zawartością rtęci w glebach i liściach lipy ( $r=0,655$ ). Badania przeprowadzone w pełnym okresie wegetacyjnym drzew (od kwietnia do listopada) wykazały, że w analizowanych próbkach gleb, pąków i liści drzew zawartość rtęci zmieniała się sezonowo: wzrastała w okresie od kwietnia do czerwca, a następnie malała od sierpnia do listopada (H11). Ta obserwacja prowadzi Habilitanta, do wniosku, że w czerwcu gleby zasilane są rtęcią pochodzenia atmosferycznego oraz rtęcią będącą efektem mineralizacji materii organicznej, natomiast rtęć pobierana jest przez liście klonu i lipy w postaci gazowej z atmosfery (poprzez aparaty szparkowe) oraz w procesie adsorpcji aerozoli po ich powierzchniach. Potwierdzeniem tego wniosku są wartości współczynnika przenikania rtęci z gleby dla obu analizowanych drzew (1,43 dla klonu i 1,40 dla lipy) (H9). Wymiana rtęci przez aparaty szparkowe liści jest coraz mniej intensywna pod koniec okresu wegetacyjnego drzew (listopad), kiedy proces ich starzenia jest najintensywniejszy. Słusznie konkluduje Habilitant, że obserwowana poprawa jakości powietrza atmosferycznego w Poznaniu w

latach 2007-2013 i zmniejszająca się obecność rtęci w nim, wpływa bezpośrednio na zawartość tego pierwiastka w glebie i analizowanych liściach drzew rosnących w centrum miasta (H11).

Końcowym etapem badań cyklu habilitacyjnego dra Artura Kowalskiego było oznaczenie rtęci w dużej grupie leków (przeciwbólowe, moczopędne, nasercowe, obniżające ciśnienie krwi, przeciwgrypowe, antybiotyki, przeciwalergiczne, uspakajające i przeciwbakteryjne) i suplementów diety (zawierające mikro i makro elementy, witaminę Q, poprawiające stan skóry włosów i paznokci) dostępnych na polskim rynku oraz oszacowanie ich potencjalnego zagrożenia dla zdrowia konsumentów (H10). Znaczenie i nowatorskość naukowa tych badań jest znacząca, ponieważ są one pionierskimi i pierwszymi badaniami wykonanymi zarówno w Polsce, jak i Europie. Największe zawartości rtęci Habilitant stwierdził w lekach na receptę (Rx) (mediana  $7,4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ) oraz bez recepty (OTC) (mediana  $6,0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ), najmniejsze natomiast w suplementach diety (mediana  $5,9 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ). Przebadane przez Habilitanta leki i suplementy diety są bezpieczne i nie stanowią zagrożenia dla osób zażywających dany farmaceutyk. Wartości wskaźnika tolerowanego tygodniowego pobierania rtęci (PTWI) dla medykamentów o największych zawartościach rtęci:  $474,1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  (lek z grupy Rx na chorobę układu krążenia),  $45,8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  (lek grupy OTC na zaburzenia lękowe) i  $16,7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  (suplement diety wzbogacony w witaminę C i rutynę), stanowią zaledwie 0,28%, 0,21% i 0,09% wartości zalecanej przez WHO. Nie należy jednak zapominać, że farmaceutyki nie są głównym źródłem rtęci w organizmie człowieka, ponieważ jest ona przyjmowana głównie z powietrza, wody pitnej i żywności.

Wyniki dra Artura Kowalskiego dotyczące oznaczeń zawartości rtęci, jak również jej frakcji w analizowanych próbkach środowiskowych o zróżnicowanej matrycy, są rzetelne i miarodajne, ponieważ zostały one na każdym etapie analizy chemicznej poddane procesowi walidacji. Habilitant zastosował certyfikowane materiały odniesienia (SRM 2711 Montana soil), SMR 2709 (San Joaquin soil), LGC 6137 (Estuarine sediment) oraz SMR 1515 (Apple leaves) i określił dokładność oznaczeń na poziomie poniżej 10%. Zawartość rtęci całkowitej, jak również jej form specyjalnych w analizowanych próbkach, oznaczył przy wykorzystaniu spektrometrii atomowej fluorescencyjnej z generowaniem zimnych par (CV-AFS), firmy Millenium Merlin Analyzer 10.025 (PSAnalytical, England).

Wyniki badań naukowych dra Artura Kowalskiego zawarte w cyklu habilitacyjnym są bardzo interesujące i powinny być w dalszy ciągu kontynuowane, zwłaszcza na obszarach, gdzie mamy do czynienia ze zwiększoną obecnością rtęci pochodzenia zarówno naturalnego, jak również antropogenicznego. Takie badania muszą uwzględniać oznaczenie różnych form

rtęci (zwłaszcza tych najbardziej kancerogennych) w przyrodzie oraz powinny być realizowane we współpracy z przemysłem, który w Polsce jest w dalszym ciągu głównym źródłem antropogenicznej rtęci do środowiska przyrodniczego.

### **Pozostałe osiągnięcia naukowo-badawcze**

Poza publikacjami wchodzącymi w skład cyklu habilitacyjnego dr Artur Kowalski jest autorem i współautorem 37-u artykułów naukowych oraz 1 monografii oraz 10-u rozdziałów w książkach. Sześć z tych publikacji powstało przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora i badania tam przedstawione były realizowane w ramach jego pracy doktorskiej, natomiast późniejsze prace poświęcone są między innymi: czystości wód rzecznych, oznaczaniu rtęci w moczu mieszkańców Poznania, obecności metali w kościach biodrowych osób chorych na osteoporozę, oznaczaniu metali ciężkich w odpadach opakowaniowych oraz oznaczaniu kofeiny w kawach, ekstraktach kofeinowych oraz herbatach. Ponadto Habilitant pracował nad technikami łączonym HPLC-UV-CV-AFS i ich zastosowaniu do oznaczenia metaloidów i rtęci, specjacji rtęci w glebach i osadach dennych. Dr Artur Kowalski jest również autorem 3 ekspertyz i opracowań poświęconych monitorowaniu wód i osadów dennych jezior powiatu poznańskiego.

### **Podsumowanie**

Najbardziej istotnymi elementami decydującymi o naukowej wartości i oryginalności przedstawionej do recenzji rozprawy habilitacyjnej jest opracowanie metodyk i procedur analitycznych ekstrakcji jednoetapowej oraz sekwencyjnej, które dr Artur Kowalski wykorzystał do oznaczania rtęci w próbkach o złożonej matrycy (wody podziemne i powierzchniowe, skały osadowe, gleby, osady rzeczne, liście drzew, leki i suplementy diety). Jako pierwszy naukowiec na świecie oznaczył rtęć we frakcjach chemicznych w próbkach osadów naniesionych przez fale tsunami w Tajlandii. Jako pierwszy w Polsce dokonał również oznaczenia rtęci w glebach zalewnych rzeki Warty. Podjął bardzo ważne i nowatorskie badania określenia źródeł pochodzenia rtęci w glebach i drzewach na terenie Poznania i wykazał, że głównym źródłem rtęci w badanych liściach lipy i klonu jest rtęć pochodząca z zanieczyszczeń pyłowych zaadsorbowanych na ich powierzchni oraz rtęć związana z wymianą gazową przez aparaty szparkowe liści. Ponadto wykazał, że największe zawartości rtęci występują zarówno w glebach, jak też liściach drzew w okresie wiosennym. Wykonane przez Habilitanta badania zawartości rtęci w lekach i suplementach dostępnych na polskim rynku były pierwszymi takimi badaniami zarówno w Polsce, jak i Europie. Dowiodły

one, że analizowane lekarstwa zawierają małe ilości rtęci, są bezpieczne, a ich konsumpcja stanowi zaledwie ułamek zalecanego przez WHO dopuszczalnego tygodniowego spożycia rtęci przez człowieka. Wykazana przez Habilitanta większa zawartość rtęci w lekach w porównaniu do suplementów diety może być podstawą do wprowadzenia regulacji prawnych dopuszczalnej zawartości rtęci w lekach, analogicznie jak dla suplementów diety.

W świetle powyższych stwierdzeń jestem przekonany, że przedstawiona mi do oceny praca habilitacyjna, w postaci jednotematycznego cyklu 11-u publikacji dra Artura Kowalskiego, pt. „Rtęć w próbkach o zróżnicowanej matrycy, aspekty analityczne, środowiskowe i zdrowotne”, spełnia wymogi ustawowe (ustawa z dnia 18 marca 2011 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, Dziennik Ustaw 2011, Nr 84, poz. 455), jakim powinno odpowiadać osiągnięcie naukowe tego rodzaju i moim zdaniem stanowi dobrą podstawę do ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitowanego. Dr Artur Kowalski jest dojrzałym i dobrze przygotowanym naukowcem, który z powodzeniem zrealizował własne badania. Stanowią one rzetelną podstawę do dalszych eksperymentów naukowych dotyczących zachowania, specjacji i biodostępności nie tylko rtęci, ale także innych toksycznych metali (np. arsenu, cyny czy ołowiu) w środowisku przyrodniczym oraz stworzenia własnej grupy badawczej na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Wyniki badań naukowych dra Artura Kowalskiego stanowią istotny wkład Habilitanta w rozwój chemii w zakresie ochrony środowiska, chemii środowiska i analizy śladowej.

Wnoszę zatem do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego w Gdańsku wniosek o dopuszczenie dra Artura Kowalskiego do kolejnych etapów postępowania habilitacyjnego.

B. Skłodowska