

---

## STRESZCZENIE

Rtęć (Hg) jest neurotoksyną, która pozostaje tematem badań naukowców na całym świecie. Pomimo tego, iż metal ten występuje naturalnie w środowisku, ciągle rozwijająca się działalność człowieka przyczynia się do wzrostu jego stężenia w różnych matrycach takich jak powietrze, gleba, woda, organizmy żywe oraz osady dennie. W środowisku przyrodniczym Hg istnieje w trzech głównych formach: rtęć elementarna, nieorganiczna i organiczna, które różnią się od siebie pod względem adsorpcji, rozkładu i akumulacji w organizmie człowieka (Holmes i in., 2009). Toksyczność rtęci jest różna w zależności od formy, w której występuje. Najbardziej szkodliwą formą Hg jest dimetylo- metylortęć (Boeing, 2000). Jako jon metylortęci jest najbardziej biodostępna, łatwo ulega bioakumulacji i biomagnifikacji w organizmach żywych oraz transformacji w środowisku morskim. Hg przedostaje się do organizmu człowieka poprzez kontakt ze skórą, inhalację, ale przede wszystkim poprzez konsumpcję ryb i owoców morza (Bernard i in., 2001). Rtęć negatywnie oddziałuje głównie na układ nerwowy człowieka, przyczyniając się do nieodwracalnych uszkodzeń mózgu, co w konsekwencji może prowadzić do wielu schorzeń neurologicznych takich jak choroby Parkinsona czy Alzheimerera. Rtęć przyczynia się również do zaburzenia funkcjonowania układu krążenia oraz nerek, z łatwością przenika przez barierę łożyskową, powodując uszkodzenia płodu (Bose-O'Reilly i in., 2010; Hong i in., 2012).

Przez wiele lat (głównie lata '70 i '80) rtęć była wykorzystywana w licznych sektorach przemysłu oraz produktach gospodarczych takich jak środki ochrony roślin (preparaty grzybobójcze, bakteriobójcze), barwniki jak również termometry, lekarstwa czy kosmetyki. Przełożyło się to na znaczną emisję metalu do środowiska. Obecnie emisja ta jest zredukowana przez zastosowanie wielu restrykcji prawnych (HELCOM, 2013). Wprowadzenie ograniczeń w przetwarzaniu rtęci spowodowało spadek jej emisji z krajów nadbałtyckich o 35 % (Bartnicki i in., 2013). Niemniej jednak wprowadzone zmiany nie są proporcjonalne do spadku stężenia rtęci w środowisku. Ponadto istotnym źródłem Hg do atmosfery było i ciągle jest spalanie paliw kopalnych (Pacyna i in., 2006; 2010; Pirrone i in., 2010). Oznacza to, że Hg od wielu lat ulega suchej i mokrej depozycji atmosferycznej na powierzchni wód i lądu (Bełdowska i in., 2012; Saniewska i in., 2014). Szacuje się, że 75% rtęci pochodzącej z atmosfery ulega kumulacji w warstwie powierzchniowej gleby (Wang i in., 2003), co czyni ją „lądowym” magazynem omawianego metalu. Pomimo tego, iż znaczna część rtęci ulega depozycji na lądzie, jej obecność w glebie wpływa również na

stężenie Hg w rzekach oraz morzu. Jedną z przyczyn tego zjawiska jest remobilizacja Hg z lądu do wód rzecznych, a następnie jej transport do strefy brzegowej morza (Shuster i in., 2008; Svoray i Ben-Said 2010). Proces ten jest stymulowany przez deszcze i roztopy, które powodują spływ powierzchniowy i wymywanie metalu z gleby do wody (Shuster i in., 2008; Selvendiran i in., 2008). Biorąc pod uwagę fakt, że obecnie obserwujemy zmianę klimatu przejawiającą się między innymi poprzez bardzo intensywne deszcze, a nawet powodzie, problem ten staje się szczególnie istotny. Dodatkowo to właśnie rzeki, do których rtęć jest wymywana ze zlewni, stanowią główne źródło metalu do strefy brzegowej Bałtyku.

Rzeki stanowią skomplikowany ciek wodny otoczony przez zmienny typ zagospodarowania terenu, który w istotny sposób wpływa na wysokość stężenia rtęci zarówno w glebie wchodzącej w skład zlewni rzek, jak również w samych rzekach. Rodzaj zagospodarowania zlewni wpływa także na formę, w której występuje rtęć (Hurley i in., 1997; Lacerda i in., 2012). Hg występuje w glebie zarówno w formie stabilnej (trudno rozpuszczalnej) jak i labilnej (łatwo ulegającej transformacji oraz biomagnifikacji w organizmach). Rtęć wykazuje duże powinowactwo względem drobnej frakcji oraz materii organicznej, z którymi wiąże się poprzez zredukowane związki siarki w grupach funkcyjnych jak tiole oraz disiarczki (Xia i in., 1991). Jednym z najbardziej stabilnych związków rtęci występującym w glebie jest HgS, którego stężenie wzrasta wraz z pojawianiem się warunków redukcyjnych (Bełdowski i Pempkowiak, 2003). Do labilnych form zalicza się związki organiczne rtęci, w tym metylortęć (MeHg) (Kibria, 2014). Wyższe stężenia MeHg odnotowywane są na terenach pastwiskowych oraz podmokłych, gdzie występują warunki sprzyjające metylacji (Haynes i in., 2017).

Zlewnie rzek, w obrębie których dochodzi do intensywnego spalania paliw kopalnych w okresie zimowym, charakteryzują się wyższym stężeniem rtęci. Dlatego właśnie dotychczasowe badania stężenia Hg w zlewniach rzek skupiały się na zmianach sezonowych (wiosna, lato, jesień, zima) lub były prowadzone z podziałem na sezon grzewczy i niegrzewczy. Jednakże biorąc pod uwagę fakt, że rtęć występuje w środowisku w wielu różnych formach (Boszke i Kowalski 2008; Lacerda i in., 2012; Haynes i in., 2017), jak również, że każda z tych form może zostać wprowadzona do Morza Bałtyckiego, istotne jest określenie jak duży ładunek oraz w jakiej formie Hg przedostaje się do strefy brzegowej morza na skutek zmian meteorologiczno-hydrologicznych takich jak ulewy czy długotrwałe susze. Wzbogacona w rtęć zawiesina pochodzenia lądowego stanowi pokarm dla organizmów bytujących w strefie brzegowej, co docelowo stwarza zagrożenie również dla

człowieka. Przyczyną tego jest zdolność Hg do biokumulacji i biomagnifikacji, w wyniku czego rtęć przedostaje się do wyższych ogniw łańcucha troficznego, na szczycie którego znajduje się człowiek.

Biorąc pod uwagę powyższe informacje, pojawia się pytanie, czy zmiana klimatu prowadzi do wzrostu czy spadku stężenia rtęci w środowisku? Uwzględniając dotychczasowy stan wiedzy, w tym studia literaturowe, **hipotezy badawcze poddane weryfikacji w niniejszej pracy, zostały sformułowane następująco:**

- i. *Zmiany warunków meteorologiczno-hydrologicznych istotnie wpływają na transformacje rtęci w glebie zlewni rzek;*
- ii. *Ekstremalne zjawiska meteorologiczno-hydrologiczne prowadzą do zwiększenia ładunku zawieszanej labilnej rtęci wprowadzanej do południowego Bałtyku.*

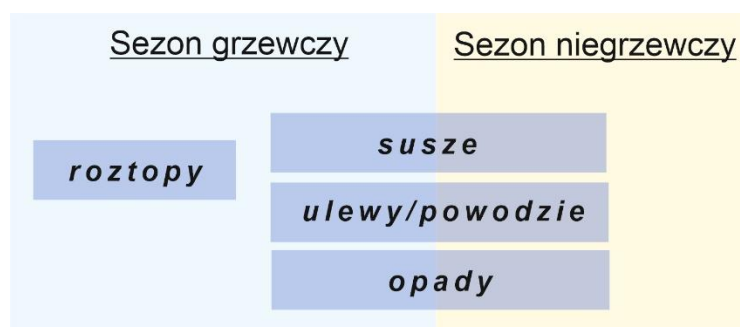
**W celu zweryfikowania hipotez wyznaczono następujące cele naukowe:**

- i. *Rozpoznanie procesów wpływających na transformacje związków rtęci w glebie zlewni rzek;*
- ii. *Określenie wpływu zjawisk meteorologiczno-hydrologicznych oraz typu zlewni na wymywanie labilnych form Hg z gleby i ich transport rzekami do morza;*
- iii. *Wskazanie wpływu zjawisk meteorologiczno-hydrologicznych na frakcje rtęci zawieszanej w rzekach;*
- iv. *Oszacowanie wpływu ekstremalnych zjawisk na dopływ labilnych form rtęci zawieszanej do morza w rejonie Zatoki Puckiej.*

Materiał do badań wstępnych stanowiły próbki wody rzecznej, które zostały pobrane ze stacji ujściowych raz w miesiącu: od stycznia 2012 do grudnia 2013 z rzeki Redy, od grudnia 2011 do listopada 2012 z Zagórskiej Strugi i rzeki Kaczej oraz od grudnia 2011 do października 2013 z rzeki Gizdepki. W celu przeprowadzenia badań dotyczących transformacji rtęci w systemach rzecznych, próbki zarówno wody, gleby jak i osadów zostały pobrane w latach 2015-2017 z czterech rzek należących do zlewiska Morza Bałtyckiego: Reda, Zagórska Struga, Gizdepka oraz Płutnica. Wybrane rzeki charakteryzują się różnym typem zagospodarowania terenu. W tym przypadku próbki nie zostały pobrane tylko ze stacji ujściowych, lecz badania były przeprowadzone na całej długości rzek. Każda

z wymienionych rzek została podzielona na stacje badawcze od źródła do ujścia: Reda – 7 stacji, Zagórska Struga – 5 stacji, Gizdepka – 5 stacji oraz Płutnica – 4 stacje. Każda z tych stacji reprezentowała inny typ zlewni. Dodatkowo wyznaczono stacje w strefie brzegowej na wysokości ujścia każdej z badanych rzek, które były oddalone o około 200 m od lądu. W celu wyznaczenia wpływu zmiany klimatu na transformacje Hg w środowisku próbki zostały pobrane podczas średniego przepływu wody rzeki Redy ( $3.3-4.3 \text{ m}^3/\text{s}$ ) oraz po skrajnych warunkach meteorologiczno-hydrologicznych takich jak niski przepływ wody ( $<3.2 \text{ m}^3/\text{s}$ ) oraz wysoki przepływ wody ( $>4.3 \text{ m}^3/\text{s}$ ) w każdym sezonie (wiosna, lato, jesień, zima) (rys. 1). Pobrano próbki gleb, wody i osadów rzecznych oraz morskich. W przypadku gleby, próbki zostały pobrane z dwóch profili: (i) rzadko zalewanego i zlokalizowanego w odległości 1-3 m od koryta rzeki (woda rzecznej była odnotowywana tylko podczas intensywnych opadów/powodzi); (ii) często zalewanego i zlokalizowanego tuż przy korycie rzeki (woda w tym profilu znajdowała się przez cały rok, wyjątek stanowił okres suszy). Z każdego profilu materiał został pobrany z 3 głębokości: 0-20 cm, 20-40 cm, 40-60 cm. Każdorazowo pobrano również osad rzeczny za pomocą ręcznego czerpacza Van-Veena. Łącznie w ciągu dwuletnich badań pobrano: 1780 próbek gleb i osadu (rzecznego i morskiego) oraz 1330 próbek wody (recznej i morskiej). Zarówno podczas pobierania próbek do badań wstępnych jak i do badań nad transformacją rtęci (badań szczegółowych) dokonywano także pomiaru podstawowych parametrów środowiskowych takich jak temperatura, natlenienie, pH i przewodnictwo wody. Podczas badań szczegółowych badano także Eh osadu in situ oraz pH gleby i osadu w laboratorium. Pobieranie próbek odbyło się zgodnie z wytycznymi do analiz metali śladowych (US EPA 1996 oraz US EPA 1631), dzięki czemu możliwość kontaminacji próbek została zminimalizowana.

Próbki wody rzecznej i morskiej zostały przesączone w laboratorium przez wcześniej wyprażone oraz zważone sączki Whatman GF/F (średnica porów  $0,7 \mu\text{m}$ ). Następnie sączki z zawiesiną zostały zamrożone i zliofilizowane.



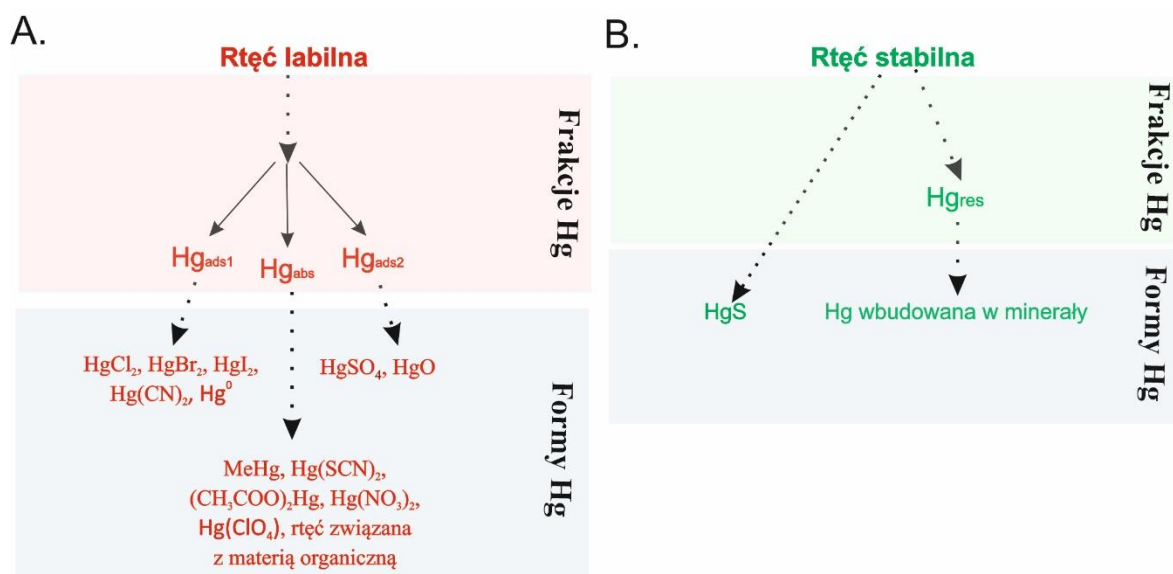
**Rys. 1 Sezony (grzewczy i niegrzewczy) oraz okresy (roztopy, susze, ulewy/powodzie, opady), w których pobrano próbki**

Stężenie rtęci całkowitej w próbkach stałych podczas badań wstępnych zostało oznaczone za pomocą metody termodesorpcji z wykorzystaniem atomowej spektrometrii absorpcyjnej przy użyciu automatycznego analizatora AMA-254. Limit oznaczalności metody był na poziomie 0,005 ng/g, a RSD (względne odchylenie standardowe) wyniosło 5% (**publikacja 1**). W przypadku badań nad transformacją rtęci, które obejmowały zarówno oznaczenie stężeń rtęci całkowitej jak i frakcji Hg w środowisku wykorzystano udoskonaloną metodę termo-desorpcji, która opiera się na spalaniu próbek środowiskowych w zakresie temperatur od 175 do 750°C przy zastosowaniu atomowej spektrometrii absorpcyjnej z wykorzystaniem automatycznego analizatora DMA-80 (**publikacje 2-4**) (Saniewska i Bełdowska 2017; Bełdowska i in., 2018). Dzięki tej metodzie wydzielono łącznie pięć frakcji rtęci, w skład których wchodziły określone formy rtęci należące do dwóch grup (rys. 2): **rtęć labilna**, czyli takie formy Hg, które łatwo ulegają transformacjom w środowisku:

- $Hg_{ads1}$  (głównie halogenki:  $HgCl_2$ ,  $HgBr_2$ ,  $HgI_2$ ,  $Hg(CN)_2$  oraz  $Hg^0$ ), rtęć zaadsorbowana na materii organicznej/drobnej frakcji, uwalniana w 175°C,
- $Hg_{abs}$  (głównie formy organiczne:  $MeHg$ ,  $Hg(SCN)_2$ ,  $(CH_3COO)_2Hg$ ,  $Hg(NO_3)_2$ ,  $Hg(ClO_4)$  oraz Hg związana z materią organiczną), rtęć zaabsorbowana w materii organicznej, uwalniana w 225°C,
- $Hg_{ads2}$  ( $HgSO_4$ ,  $HgO$ ), rtęć zaadsorbowana na materii organicznej/drobnej frakcji osadów, uwalniana w 475°C

oraz **rtęć stabilna**, czyli formy Hg, które nie ulegają łatwo transformacjom w środowisku:

- $HgS$  (uwalniany w 375°C),
- $Hg_{res}$  (frakcja rezydualna), rtęć wbudowana w minerały, uwalniana w 750°C (Bełdowska i in., 2018).



**Rys. 2** Labilna i stabilna rtęć z podziałem na frakcje oraz formy

Dzięki dopasowaniu odpowiedniego czasu do osiągnięcia docelowej temperatury (np. 175°C w 9 minut) uniknięto samozapłonu i spalenia organicznej części próbki już na samym początku analizy. Granica wykrywalności (LOD) dla zawiesiny jak i gleby wyniosła: rtęć całkowita 0,05 ng/g s.m.; frakcje rtęci 0,06 ng/g s.m.. Odzysk analizy stanowiący różnicę między rtęcią całkowitą, a sumą poszczególnych frakcji Hg wynosił ok. 90%. Dodatkowo metodę tę wyróżnia fakt, że proces przygotowania próbki do analizy jest znacznie krótszy w porównaniu do analizy specjacji Hg metodą Wallshlagera i in. (1998), co ogranicza możliwość kontaminacji zebranego materiału (Saniewska i Bełdowska, 2017; Bełdowska i in., 2018).

Wykonano także analizę stężenia rtęci całkowitej ( $Hg_{tot}$ ) w wodzie rzecznej poprzez zastosowanie atomowej spektrometrii fluorescencyjnej (CVAFS) (TEKRAN 2600) (U.S. EPA metoda 1631). Badania zostały wykonane w Pracowni Geotoksykologii Morza Instytutu Oceanologii Polskiej Akademii Nauk (**publikacja 1**). Aby uzyskać informację o pochodzeniu zawiesiny w ujściach rzek przeprowadzono analizę składu elementarnego (stężenie węgla organicznego  $C_{org}$  i azotu całkowitego  $N_{tot}$ ) oraz określono stosunki stabilnych izotopów węgla ( $\delta^{13}C$ ) i azotu ( $\delta^{15}N$ ). W tym celu wykorzystano analizator elementarny Flash EA 1112 (Thermo Scientific) połączony ze spektrometrem mas typu IRMS Thermo Delta V Advantage (Thermo Electron) (Kuliński i in., 2014). Analizy te zostały wykonane w Pracowni Biogeochemii Morza Instytutu Oceanologii Polskiej Akademii Nauk (**publikacja 1**). W próbkach gleb i osadów określono także wilgotność,

skład granulometryczny oraz zawartość materii organicznej wyrażoną jako strata po prażeniu w 550°C (LOI) (**publikacja 1 i 2**). Wykonano także analizę stężenia Mn i Fe w próbkach zawiesiny poprzez wykorzystanie atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu (FAAS) z zastosowaniem spektrometru Perkin Elmer (Lukawska-Matuszewska 2016) (**publikacja 4**).

W celu określenia ładunków form rtęci w zawieszynie wprowadzanej do morza wykorzystano interpolację liniową zaproponowaną przez Niemirycz (2011). Do szacowania ładunków wprowadzonych wraz z rumowiskiem wleczonym zastosowano równanie służące do określenia jednostkowej, objętościowej intensywności transportu rumowiska wlezonego w rzekach środkowej Polski (Skibiński, 1976, Dąbkowski i in., 1982).

Wstępne badania przeprowadzone w latach 2011-2013 umożliwiły rozpoznanie procesów wpływających na wymywanie rtęci ze zlewni do rzek, co jest elementem pierwszego celu badań tj. Rozpoznanie procesów wpływających na transformacje związków rtęci w glebie zlewni rzek. Uzyskane wyniki wykazały, że wyższe stężenia rtęci całkowitej ( $Hg_{tot}$ ) i zawieszanej w wodzie rzecznej zostały odnotowane w okresie intensywnego spalania paliw kopalnych (okres grzewczy) niż w okresie niegrzewczym. Dodatkowo spływ powierzchniowy spowodowany intensywnymi opadami bądź roztopami doprowadził do wymywania zaadsorbowanej na materii organicznej rtęci w okresie zimowym, co również wpłynęło na wzrost stężenia  $Hg_{tot}$  w rzekach, a docelowo przyczyniło się do wzrostu ładunku rtęci wprowadzonego do strefy brzegowej Zatoki Puckiej. Wielkość wprowadzonego do morza ładunku Hg nie była dodatnio skorelowana z przepływem wody rzecznej, a tylko ze stężeniem rtęci całkowitej w profilu przyujściowym. Sugeruje to, że na ilość wprowadzonego metalu do morza znaczny wpływ może mieć rodzaj zlewni, z którego rtęć jest wymywana do rzek. Dodatkowo wzrost stężenia rtęci w rzece Kaczej został odnotowany w okresie niegrzewczym, co było spowodowane faktem, iż rzeka ta przepływa przez ogródki działkowe, na których wciąż są wykorzystywane środki ochrony roślin zawierające rtęć (informacja ustna od działkowców, 2018), co sprawia że stają się dodatkowym źródłem metalu. Ponadto, rzeka Kacza przepływa przez tereny, gdzie domki letniskowe nie są podłączone do kanalizacji miejskiej a jedynie do zbiorników nieczystości (tzw. szamba), które są często nieszczelne stanowiąc kolejne źródło Hg w środowisku. Tym samym w tym przypadku ładunek Hg, wprowadzony do morza nie był związany ze spalaniem paliw kopalnych, lecz wymywaniem metalu z ogródków działkowych.

Ponadto przeprowadzone analizy izotopów  $\delta^{13}C$ ,  $\delta^{15}N$  oraz stosunek C/N wykazały typowo terygeniczne pochodzenie zawiesiny rzecznej badanych rzek, co wskazuje iż to

właśnie lądowa materia organiczna była nośnikiem rtęci do morza. Nie stwierdzono bezpośredniej korelacji między stężeniem  $Hg_{tot}$  a zawartością  $C_{org}$ ,  $N_{tot}$ ,  $\delta^{13}C$ ,  $\delta^{15}N$ ,  $C/N$  w zawieszynie, co sugeruje, że tylko niektóre formy rtęci mogą zostać zaadsorbowane na lądowej materii organicznej, a następnie zostać przetransportowane do morza (**publikacja 1**).

Informacje uzyskane w ramach badań wstępnych stały się motywacją do kontynuowania dalszych, szczegółowych analiz. Badania przeprowadzone w ramach **publikacji 2** wykazały, że największą zmienność stężenia rtęci całkowitej w glebie ( $Hg_{SOIL}$ ) zlewni rzeki Redy odnotowano po intensywnych deszczach w profilu zalewanym (zlokalizowanym bliżej koryta rzeki). W przypadku profilu oddalonego od rzeki, największą zmienność stężenia rtęci w glebie odnotowano w warstwie powierzchniowej, 0-20 cm. Zmiana stężeń  $Hg_{SOIL}$  była związana ze zmiennością udziału poszczególnych frakcji rtęci stanowiących formę całkowitą metalu. Badania wykazały, że gleba zlewni rzeki Redy była głównie wzbogacona w labilną rtęć, tj:  $Hg_{ads1}$ ,  $Hg_{abs}$  oraz  $Hg_{ads2}$ , w związku z tym zlewnia ta jest potencjalnym źródłem toksycznych form Hg do organizmów żyjących w strefie brzegowej morza i w konsekwencji do człowieka. Niemniej jednak w przypadku stacji źródłowej rzeki, obszarów rolnych bądź też pastwisk odnotowano istotny udział także najbardziej stabilnej formy rtęci,  $HgS$ . Zarówno wymienione formy labilne jak i siarczki rtęci ulegają przenoszeniu poprzez spływy powierzchniowe w okolice koryta rzeki, ale także wymyciu z profili glebowych do wody rzecznej nawet z warstw 20-40 cm. Potwierdził to zarówno spadek stężenia  $Hg_{SOIL}$  jak i wzrost stężenia wymytych form rtęci w zawieszynie oraz osadzie rzecznej. Oprócz samego transportu poszczególnych form Hg do rzeki, ważną rolę pełni transformacja form labilnych w siarczki rtęci. Taką sytuację odnotowano między innymi w warstwach 20-40 cm profilu glebowego stale zalewanego wodą w okresie jesiennym oraz podczas suszy w zlewni zdominowanej przez pastwiska i tereny uprawne. W takich warunkach w wyniku degradacji materii organicznej może dochodzić do powstawania deficytu tlenowego, który sprzyja formowaniu się siarczku rtęci, co docelowo prowadzi do ograniczenia biodostępności rtęci w środowisku wodnym (Bełdowski i Pempkowiak 2003). Niemniej jednak odnotowano także sytuację, w której dochodziło do konwersji stabilnego siarczku rtęci w formę labilną ( $HgS \rightarrow HgSO_4$ ). Taką sytuację zaobserwowali również Bełdowski i Pempkowiak (2003), Lecher i in., (1997). Przyczyną wzrostu udziału  $HgSO_4$  była przebudowa koryta rzek polegająca na pogłębianiu i poszerzaniu rzeki, w celu zapobiegania podtopieniom/powodziom. W wyniku tego typu prac wyniesiono na brzeg rzeki osad rzeczny wzbogacony w  $HgS$ . Wraz ze zmianą



warunków beztlenowych na tlenowe doszło do powstania biodostępnej rtęci, która następnie mogła zostać wymyta ponownie do rzeki stanowiąc potencjalne zagrożenie dla organizmów wodnych. Szczegółowo ten problem został opisany przez Saniewską i in. (2019).

Powyższe obserwacje, podkreśliły istotną rolę spływu powierzchniowego oraz rodzaju zlewni na wymywanie Hg z gleby do rzek, dlatego podjęto się realizacji celu 2: Określenie wpływu zjawisk meteorologiczno-hydrologicznych oraz typu zlewni na wymywanie labilnych form Hg z gleby i ich transport rzekami do morza w ramach publikacji 3. Przeprowadzone analizy wykazały, że różnice w stężeniu rtęci całkowitej w glebie powierzchniowej pomiędzy stacjami Redy oraz Gizdepki w okresach typowych (sezon grzewczy i niegrzewczy) nie były istotne statystycznie, a zawartość frakcji rtęci była zbliżona do median uzyskanych dla całych zlewni. Odwrotne zależności natomiast stwierdzono w stosunku do roztopów oraz nietypowych okresów jak ulewy czy susze, które odnotowano podczas dwuletnich badań. Zgodnie z zagadnieniami poruszonymi zarówno w **publikacji 1** jak i **publikacji 2** susze, opady, ulewy/powodzie oraz roztopy w sposób statystycznie istotny wpłynęły na obieg labilnych i stabilnych frakcji rtęci pomiędzy systemem lądowym a morskim. Należy jednak pamiętać, że każdy z wymienionych okresów występuje w jednym bądź obydwu sezonach typowych (grzewczy i niegrzewczy). Oznacza to, że to właśnie takie sezony determinowały początkową formę rtęci w glebie, a występujące warunki ekstremalne wpłynęły na transformacje rtęci w środowisku bądź jeszcze bardziej zintensyfikowały dominację konkretnej formy metalu. W okresie, w którym intensywnie rozwija się flora, odnotowano wzrost zawartości rtęci zaabsorbowanej w materii organicznej ( $Hg_{abs}$ ) w warstwie powierzchniowej gleby zlewni. Natomiast w okresie grzewczym w glebie badanych zlewni dominowała Hg związana z halogenkami ( $Hg_{ads1}$ ), która została wyemitowana podczas spalania paliw kopalnych, co potwierdziły badania wstępne przeprowadzone w latach 2011-2013. Dwuletnie badania przeprowadzane dla zlewni Redy i Gizdepki potwierdziły także, że intensywne deszcze, które są typowe dla strefy umiarkowanej, niekoniecznie prowadziły do zmiany stężenia rtęci całkowitej w glebie, ale wpłynęły na zmianę zawartości poszczególnych frakcji Hg. W okresie deszczowym, podczas ulew oraz roztopów na stacjach Redy jak i Gizdepki dochodziło do wzmożonego spływu powierzchniowego powodującego wymywanie rtęci słabo związanej z powierzchnią gleby ( $Hg_{ads1}$ ) oraz napływu w rejon koryta rzeki rtęci związanej z leśną materią organiczną ( $Hg_{abs}$ ). Zgodnie z wynikami uzyskanymi w ramach **publikacji 2**, deszcze, ulewy oraz roztopy, które zostały odnotowane w okresie grzewczym doprowadziły do transportu w okolice koryta rzeki głównie rtęci związanej z halogenkami zdeponowanej

na liściach drzew (Choi i in., 2008; Blackwell i Driscoll, 2015) jak i na powierzchni łąd w okolicy indywidualnych palenisk domowych. W przypadku stacji antropogenicznych spływ powierzchniowy w okresie niegrzewczym spowodował wymywanie do rzeki również  $Hg_{ads1}$ , która w tym przypadku została wymyta z ulic i chodników. Pomimo tego, iż gleby zlewni rzek były głównie zdominowane przez formy biodostępne rtęci (labilne), siarczek rtęci, który występował w glebie w okolicy pastwisk, terenów podmokłych oraz rolnych również wraz ze spływem powierzchniowym był transportowany w okolice koryta rzeki. Wraz z intensyfikacją spływu łądowego determinowanego przez opady i roztopy, dochodziło do znacznie większej erozji gruntu jak i wymywania zarówno form labilnych jak i  $HgS$  do rzek. Niemniej jednak transport rtęci ze zlewni w okolice rzek, jak również wymywanie  $Hg$  do rzeki zależało od obszaru, na którym dochodziło do spływu powierzchniowego. W zlewniach o charakterze antropogenicznym już niewielkie opady były w stanie przetransportować  $Hg_{abs}$  i  $Hg_{ads1}$  w okolice koryta rzeki, natomiast zlewnie naturalne, które były silnie porośnięte roślinnością, ulegały erozji dopiero przy bardzo intensywnych opadach/ulewach (**publikacja 3**).

Zmiany meteorologiczno-hydrologiczne w sposób statystycznie istotny wpłynęły także na zawartość poszczególnych frakcji oraz form rtęci w zawiesinie rzecznej, co zostało stwierdzone podczas realizacji kolejnego, trzeciego celu naukowego: Wskazanie wpływu zjawisk meteorologiczno-hydrologicznych na frakcje rtęci zawieszanej w rzekach (**publikacja 4**). Wykazano różnice w udziale poszczególnych form  $Hg$  w zawiesinie zarówno w sezonach typowych (grzewczy i niegrzewczy) oraz po deszczach, ulewach/powodziach, roztopach oraz suszy. Niemniej jednak w tym przypadku nie stwierdzono istotnych różnic pomiędzy poszczególnymi stacjami rzek: Reda, Zagórska Struga, Gizdepka i Płutnica. Odnotowane zmiany zawartości frakcji rtęci w glebie powierzchniowej na skutek występujących ekstremalnych/skrajnych zjawisk meteorologiczno-hydrologicznych (**publikacja 3**) były zgodne z udziałem frakcji  $Hg$  w zawiesinie rzecznej (**publikacja 4**). Tak samo jak w przypadku gleb, w sezonie intensywnego spalania paliw kopalnych odnotowano wzrost udziału rtęci związanej głównie z halogenkami ( $Hg_{ads1}$ ) w zawiesinie rzecznej. Najwyższe zawartości  $Hg_{ads1}$  odnotowano, podobnie jak w **publikacji 3**, w zlewni rzeki zdominowanej przez indywidualne paleniska domowe. Wraz ze zmianą zagospodarowania zlewni na tereny naturalne udział  $Hg_{ads1}$  spadał. Odnotowano także przypadki, w których w każdym rodzaju zlewni zawartość  $Hg_{ads1}$  w zawiesinie spadła wraz ze wzrostem np.  $HgS$  oraz  $Hg_{abs}$ . Prawdopodobnie było to związane z napływem innego rodzaju materii organicznej do rzek. Tak samo jak

w przypadku gleb, wyższa zawartość rtęci związanej z materią organiczną ( $Hg_{abs}$ ) w stosunku do  $Hg_{ads1}$  była typowa dla sezonu niegrzewczego, gdzie materia organiczna została wzbogacana przez napływ świeżej flory (pyłki, nasiona roślin). Z kolei siarczek rtęci dominował głównie w okresie suszy, gdzie w wyniku niskiego przepływu wody rzecznej oraz wysokiej temperatury dochodziło do powstawania warunków beztlenowych w strefie przydennej. Następnie w wyniku resuspensji materia organiczna wzbogacona w HgS przedostała się do kolumny wody.

Jednymi z najbardziej dynamicznych okresów w ciągu dwuletnich badań był okres po opadach oraz po ulewach/powodziach. Okresy te głównie powodowały transport poszczególnych form rtęci z całej zlewni do rzeki, co zostało już odnotowane w **publikacjach 1-3**. Wzrost zawartości poszczególnych form Hg w zawieszynie był determinowany dominacją konkretnych frakcji metalu w glebie, np.  $Hg_{ads1}$  w okresie grzewczym i  $Hg_{abs}$  w okresie niegrzewczym. Ważny jest również fakt, że badane rzeki przepływają przez tereny o różnym typie zagospodarowania. Pomimo, że nie odnotowano istotnych statystycznie różnic w udziale formy zawieszony rtęci pomiędzy stacjami rzek to wykazano podobieństwa pomiędzy rzekami. Tym samym do wzbogacenia zawiesziny w rtęć związaną z halogenkami dochodziło zarówno w okolicy obszarów zdominowanych przez paleniska domowe jak również w większych miastach, gdzie rtęć była słabo związana z drobną frakcją, która została wypłukana do rzek z chodników i ulic. Niejednoznaczne wyniki odnotowano w przypadku wszystkich rzek po roztopach, w wyniku których zawieszina rzeczna została wzbogacona w  $Hg_{ads1}$ , ale również w  $Hg_{abs}$ , co nie zostało wcześniej odnotowane. Wzrost biodostępnej rtęci ( $Hg_{abs}$ ) w tym okresie prawdopodobnie był wynikiem transportu wraz z roztopami materii organicznej, której proces rozkładu został zahamowany wraz z pojawieniem się przymrozków. Tym samym wraz z roztopami materia organiczna wzbogacona w  $Hg_{abs}$  (w tym metylortęć) wzbogaciła zawieszinę rzeczna.

Ostatnim lecz w mojej ocenie najistotniejszym etapem niniejszej rozprawy była realizacja czwartego celu: Oszacowanie wpływu ekstremalnych zjawisk na dopływ labilnych form rtęci zawieszony do morza w rejonie Zatoki Puckiej, który został zrealizowany w ramach **publikacji 3** oraz **publikacji 4**. Część rtęci wymytej wraz ze spływem powierzchniowym trafia do wód rzecznych i ulega sedymentacji w korycie rzeki, co powoduje wzbogacenie osadów rzecznych w różne formy Hg. Ze względu na to, że metal ten wykazuje powinowactwo względem drobnej frakcji osadu, może zostać przeniesiony korytem rzeki do strefy brzegowej morza. Pomimo tego, iż część przetransportowanego

osadu ulega ponownej depozycji w osadach morskich, w wyniku remobilizacji Hg może zostać włączona ponownie do kolumny wody i stworzyć zagrożenie dla bytujących w strefie przybrzeżnej organizmów. Tym samym oszacowano ładunek form rtęci, który został wprowadzony wraz z rumowiskiem wleczonym do Zatoki Puckiej. Spośród wszystkich wyznaczonych okresów w ciągu dwuletnich badań, okres typowy oraz susze były najmniej dynamiczne i trwały najdłużej (odpowiednio 240 i 241 dni). Oznacza to, że ładunek był wprowadzany przez dłuższy czas z taką samą intensywnością. Docelowo nie doprowadziło to do zmiany zawartości poszczególnych form rtęci w osadach morskich w strefie przybrzeżnej. Prawdopodobnie wprowadzony osad został częściowo wyniesiony w głąb zatoki podczas okresu typowego, co potwierdzają badania przeprowadzone przez Saniewską i in., (2019). Z kolei podczas suszy dochodziło prawdopodobnie do częściowego rozcieńczenia zawiesiny rzecznej zawierającej HgS przez zawiesinę morską zanim uległa depozycji w osadzie morskim. Inną sytuację odnotowano podczas najbardziej dynamicznych okresów, które charakteryzowały się znacznie podwyższonymi przepływami wody rzecznej (ulewy/powodzie: 47 dni oraz roztopy: 26 dni), w wyniku czego doszło do wzbogacenia osadów morskich w labilną rtęć. W przypadku ulew/powodzi osady strefy brzegowej morza zostały znacznie wzbogacone w  $Hg_{abs}$ , a podczas roztopów w Hg głównie związaną z halogenkami, co było zgodne z udziałem frakcji Hg w zlewni Gizdepki. Prawdopodobnie było to spowodowane znacznie szybszą sedymentacją drobnej frakcji i flokulacją **(publikacja 3)**.

Zawiesina jest najbardziej znanym nośnikiem zanieczyszczeń, który wzbogaca strefę brzegową morza w Hg (Beldowski i Beldowska 2008). Tym samym dodatkowo oszacowano ładunek poszczególnych form zawieszanej rtęci, który został wprowadzony do Zatoki Puckiej przez Redę, Zagórską Strugę, Płutnicę oraz Gizdepkę w sezonach typowych jak i ekstremalnych. Adekwatnie do sytuacji odnotowanej w każdej z rzek, zawiesina wprowadzona do Bałtyku była głównie wzbogacona w labilną rtęć ( $Hg_{ads1}$ ,  $Hg_{abs}$ ). Ponadto najwyższe ładunki biodostępnej rtęci zostały wprowadzone przez największe rzeki (Reda i Zagórska Struga), co potwierdza wyniki badań wstępnych przeprowadzonych w latach 2011-2013. Niemniej jednak istotną rolę w wielkości ładunków biodostępnej Hg wprowadzonych do Bałtyku odegrały mniejsze rzeki charakteryzujące się zlewnią zdominowaną przez pastwiska i tereny podmokłe (Płutnica) oraz tereny rolnicze i lasy (Gizdepka). Badania wykazały, że Gizdepka (najmniejsza pod względem wielkości zlewni spośród badanych rzek) w okresie grzewczym wprowadziła znacznie wyższy ładunek

zawieszanej rtęci do morza niż dwa razy większa Płutnica. Było to głównie związane z większym przepływem wody rzecznej, który spowodował wymywanie labilnej rtęci ze zlewni do rzeki. Z kolei zlewnia zdominowana przez pastwiska i tereny podmokłe sprzyjała powstawaniu organicznej rtęci, która znacznie wzbogaciła ładunek rtęci zawieszanej wprowadzony do morza przez Płutnicę. W miarę wzrostu intensywności zjawisk meteorologiczno-hydrologicznych wyższy ładunek labilnych i stabilnych frakcji Hg został wprowadzony do Bałtyku. Najwyższy ładunek został wniesiony w okresie ulew/powodzi, nieco mniejszy podczas opadów. Wysoki udział  $Hg_{ads1}$  w glebie zlewni rzek jak i w zawieszaniu rzecznej podczas okresu grzewczego doprowadził do wzbogacenia ładunku rtęci zawieszanej wprowadzonej do morza w rtęć związaną z halogenkami. Najbardziej wzbogacony ładunek w  $Hg_{ads1}$  wprowadziła rzeka Gizdepka, której zlewnia była najbardziej zdominowana przez paleniska domowe. Niemniej jednak wysoki ładunek  $Hg_{ads1}$  został także odnotowany w okresie letnim (lipiec-ulewy), co prawdopodobnie było wynikiem zakwitnięcia fitoplanktonu, który intensywnie adsorbuje rtęć (Bełdowska i in., 2015). Po raz kolejny odnotowano, że to właśnie mniejsze rzeki jak Płutnica i Gizdepka przyczyniają się do wprowadzenia najbardziej biodostępnej rtęci do strefy brzegowej morza. Prawdopodobnie było to wynikiem intensywnego wymywania rtęci ze zlewni bogatej w materię organiczną (**publikacja 4**).

Biorąc pod uwagę zarówno ładunek rtęci wprowadzony do strefy brzegowej morza wraz z rumowiskiem wleczonym jak i zawieszoną rzeczno potwierdzono, że to zawieszina jest bardziej efektywnym nośnikiem zanieczyszczeń. Ładunek wprowadzony wraz z drobną frakcją osadu rzeczno stanowił mniej niż 1% ładunku wprowadzonego w tych samych okresach, przez tę samą rzekę wraz z zawieszoną (**publikacja 3, publikacja 4**). Intensywne zjawiska meteorologiczno-hydrologiczne w znaczny sposób zwiększają całkowity ładunek rtęci zawieszanej wprowadzanej do strefy brzegowej Zatoki Puckiej o biodostępną Hg. Jest to szczególnie istotne, gdyż to właśnie zawieszina stanowi pokarm dla organizmów wodnych bytujących w tym obszarze. Wyniki badań przeprowadzonych przez Jędruch i in. (2020) oraz Jędruch i in. (2018) wykazały, że organizmy znajdujące się na początku łańcucha troficznego (np. makrozoobentos) jak i te z wyższego poziomu zawierają niekiedy nawet 90% organicznej rtęci. Wskazuje to na zależność między zawartością poszczególnych form rtęci w osadach i zawieszaniu, a udziałem Hg w organizmach wodnych. Jest to szczególnie istotne, gdyż rtęć ulega biomagnifikacji, co oznacza że docelowo przedostaje się do organizmu człowieka znajdującego się na szczycie drabiny troficznej.

**Wyniki uzyskane w ramach niniejszej pracy pozwoliły na sformułowanie najważniejszych wniosków:**

- i. Rozpoznano następujące procesy wpływające na transformacje Hg w glebie zlewni rzek (**publikacja 2**):
  - a. Konwersja związków labilnych ( $Hg_{ads1}$ ,  $Hg_{abs}$ ) w stabilną rtęć ( $HgS$ ) wraz ze zmianą warunków tlenowych na beztlenowe w profilach glebowych;
  - b. Transformacja stabilnej rtęci w formę labilną ( $HgS \rightarrow HgSO_4$ ) w wyniesionym na brzeg rzeki osadzie wraz ze zmianą warunków beztlenowych na tlenowe w wyniku pogłębiania i poszerzania koryta rzeki.
- ii. Wymywanie z warstwy powierzchniowej gleby rtęci pochodzącej ze spalania paliw kopalnych przyczyniło się do znacznego wzrostu stężenia rtęci w rzekach. Proces wymywania Hg zachodził zarówno z warstwy powierzchniowej jak i z głębszych warstw gleby (20-40cm) (**publikacja 1, publikacja 2**).
- iii. W rejonie zlewni antropogenicznych już niewielkie opady powodowały transport w pobliże koryta rzeki i wymywanie do wody rzecznej rtęci zaadsorbowanej i zaabsorbowanej w materii organicznej. W przypadku zlewni naturalnych proces ten był limitowany przez silnie rozwinięty system korzeniowy, co prowadziło do ograniczenia erozji gleby. Tym samym bardziej efektywne wymywanie labilnej rtęci zachodziło podczas ulew/powodzi. Rzeki, których zlewnia zdominowana była przez tereny podmokłe oraz pastwiska wprowadzały wraz z zawiesiną do morza głównie rtęć organiczną i związaną z materią organiczną ( $Hg_{abs}$ ), która może ulegać bioakumulacji w łańcuchu troficznym (**publikacja 2, publikacja 3, publikacja 4**).
- iv. Wraz ze spływem powierzchniowym spowodowanym roztopami dochodziło do wzbogacenia zawiesiny i osadów rzecznych w rtęć związaną z halogenkami ( $Hg_{ads1}$ ). Natomiast spływ powierzchniowy spotęgowany opadami w okresie niegrzewczym prowadził do wzbogacenia zawiesiny i osadów rzecznych w  $Hg_{abs}$ , co w konsekwencji prowadziło do wzrostu udziału labilnych form rtęci w osadach morskich (**publikacja 3, publikacja 4**).

- v. Podczas ulew/powodzi został wprowadzony najwyższy ładunek zawieszanej, labilnej rtęci do południowego Bałtyku. Jednak ładunek najbardziej wzbogacony w biodostępne formy Hg został wprowadzony podczas roztopów przez małe rzeki o charakterze leśno-rolny. Okres suszy z kolei prowadził do ograniczenia ilości wprowadzanej labilnej rtęci do strefy brzegowej morza (**publikacja 4**).

Osiągnięcie założonych celów badawczych pozwala na pozytywną weryfikację przyjętych hipotez. Przeprowadzone badania w sposób istotny wpłynęły na zrozumienie wpływu zmian klimatu (intensywne ulewy oraz długotrwałe susze) na transformacje rtęci w systemie rzeczonym oraz na styku lądu i morza. Ze względu na to, że to właśnie rzeki stanowią główne źródło rtęci do południowego Bałtyku (Jędruch i in., 2017), zmiany zachodzące w zlewniach rzek w sposób istotny wpływają na formę rtęci, która jest wprowadzana do morza wraz zawiesiną. Przeprowadzone badania wykazały, że jest to głównie rtęć labilna, której ładunek wprowadzany do Bałtyku jest potęgowany intensywnymi zjawiskami meteorologiczno-hydrologicznymi. Jest to szczególnie istotne ze względu na fakt, że strefa brzegowa morza jest zamieszkała przez organizmy wodne, dla których zawiesina rzeczna stanowi pożywienie (Jędruch i in., 2017, 2018, 2020). Docelowo może prowadzić to do wzrostu stężenia Hg w kolejnych ogniwach łańcucha troficznego na szczycie którego znajduje się człowiek.

Przeprowadzone badania wykazały także, że istnieje jeszcze wiele matryc środowiska, które powinny zostać przebadane. Ważne jest wykazanie korelacji między udziałem labilnej rtęci wprowadzanej do morza, a jej zawartością w organizmach butujących w ujściach rzek. Pozwoli to na poznanie bezpośredniej odpowiedzi środowiska na zachodzącą zmianę klimatu.