

STRESZCZENIE

Rtęć (Hg) jest jednym z najbardziej niebezpiecznych pierwiastków w środowisku i od lat stanowi ważny przedmiot zainteresowania naukowców. Jest to związane przede wszystkim z aktywnością chemiczną i biologiczną Hg, jej dużą mobilnością i szybkim rozprzestrzenianiem się w środowisku oraz zdolnością do biokumulacji i biomagnifikacji (Fröstner i Wittmann, 1981; Jackson, 1998). Hg jest pierwiastkiem wysoce toksycznym – powoduje nieodwracalne uszkodzenia mózgu i układu nerwowego, prowadząc między innymi do chorób Alzheimera i Parkinsona. Hg przyczynia się również do zaburzeń w funkcjonowaniu nerek oraz układu krążenia, może także pokonywać barierę łożyskową, powodując uszkodzenia płodu i poronienia (Bose-O'Reilly i in., 2010; Hong i in., 2012). Zarówno toksyczność Hg, jak i jej dostępność biologiczna, zależne są od formy w jakiej występuje w środowisku, przy czym najbardziej niebezpieczne są jej związki organiczne, szczególnie metylortęć (MeHg).

Hg wprowadzana jest do organizmu człowieka głównie drogą pokarmową, zwłaszcza poprzez spożywanie ryb i owoców morza (Boeing, 2000). Jest to związane z faktem, że środowisko morskie przez wiele lat narażone było na niekontrolowany dopływ zanieczyszczeń zawierających Hg, zarówno z ładu (wraz ze sphywem powierzchniowym oraz ściekami przemysłowymi), jak i poprzez depozycję atmosferyczną (Jackson, 1998; Bełdowska i in., 2014; 2016a; Saniewska i in., 2014; Kwasigroch i in., 2018; Zaborska i in., 2019). Znaczna część Hg docierającej do morza ulega gromadzeniu w strefie brzegowej, głównie poprzez sedimentację w osadach (Bełdowska i in., 2013; Jędruch i in., 2013; 2015), skąd może być włączana do łańcucha troficznego przez roślinne i zwierzęce organizmy bentosowe (Falandysz, 1994; Boszke i in., 2003; Bełdowska i in., 2015; 2016b). Ma to szczególne znaczenie, zważywszy na fakt, że strefa brzegowa jest rejonem cechującym się wysokim zagęszczeniem i bogatym składem gatunkowym flory i fauny dennej, względem rejonów otwartego morza (Warzocha, 2009). Organizmy zasiedlające dno morskie to istotny element ekosystemu morskiego – są początkowym ogniwem łańcucha troficznego, stanowiąc ważny składnik pokarmu wielu ryb, ptaków i ssaków morskich, a także człowieka.

Poziom stężenia Hg w organizmach morskich od lat stanowi przedmiot wielu badań naukowych, w większości dotyczyły one jednak organizmów zajmujących wysoką pozycję troficzną, takich jak ryby drapieżne, ptaki i ssaki (Braune, 1987; Skaare i in.,

1994; Falkowska i in., 2010; Beldowska i Falkowska, 2016; Szumilo-Pilarska i in., 2016; Nehring i in., 2017; Polak-Juszczak, 2017; 2018). W przypadku organizmów reprezentujących początkowe ogniwa łańcucha pokarmowego, dotychczasowe badania skupiały się głównie na wybranej grupie organizmów (np. zooplankton, małże) (Falandysz, 1994; Gutiérrez i in., 2006; Di Leo i in., 2010; Beldowska i Kobos, 2016; Beldowska i Mudrak-Cegiołka, 2017). W większości przypadków w badaniach tych nie brano również pod uwagę stężenia Hg w pożywieniu organizmów lub analizowano wyłącznie jedno z potencjalnych źródeł pokarmu. Materiał badawczy najczęściej pobierany był wyłącznie w jednym sezonie (najczęściej latem) – tym samym nie uwzględniano różnic w procesach metabolicznych organizmów i fluktuacji parametrów środowiska w ciągu roku, jak również zmian w wielkości dopływu autochtonicznej i allochtonicznej materii organicznej, a tym samym zmian w dopływie i biodostępności Hg. Ponadto, wyłącznie kompleksowe badania wielu elementów ekosystemu morskiego, uwzględniające preferencje pokarmowe organizmów i ich pozycję w sieci troficznej, umożliwiającą poprawne określenie wielkości współczynnika biomagnifikacji Hg w akwencie (Lavoie i in., 2013).

Z punktu widzenia transferu troficznego Hg, istotne jest także określenie formy w jakiej występuje ten pierwiastek – wyłącznie labilne związki Hg mogą ulegać absorpcji w tkankach organizmów, a wskutek procesu biomagnifikacji osiągać wysokie stężenia w konsumentach wyższych rzędów (Jackson, 1998). Dotychczasowe badania prowadzone na organizmach zajmujących niską pozycję troficzną w większości dotyczyły poziomu stężenia Hg całkowitej (Falandysz, 1994; Boszke i in., 2003; Meng i in., 2015; Beldowska i in., 2015; 2016b; Beldowska i Kobos, 2016) lub MeHg (Mikac i in., 1996; Andersen i Depledge, 1997; Loukmas i in., 2006; Molina i in., 2010; Hammerschmidt i in., 2013; Chen i in., 2014). MeHg, pomimo że jest najbardziej toksyczna, nie jest jednak jedyną formą Hg stanowiącą zagrożenie dla organizmów oraz mogącą ulegać włączeniu do łańcucha troficznego. Pozostałe formy organiczne rtęci również ulegają biomagnifikacji, chociaż ich udział jest znacznie mniejszy niż MeHg (Broussard i in., 2002; Bradley i in., 2017). Niedostatek badań na temat poszczególnych form Hg w organizmach tworzących podstawę piramidy troficznej wynika przede wszystkim z trudności analitycznych – najpopularniejsze metody oznaczania specjacji Hg, z uwagi na wieloetapowość są pracochłonne i kosztowane, wymagają też stosunkowo dużej masy próbki, co w przypadku organizmów o niewielkich rozmiarach, takich jak zoobentos, jest trudne do uzyskania (Wallschläger i in., 1998; Taylor i in., 2008).

Istotą niniejszej pracy było wypełnienie luki poznawczej obecnej w badaniach dotyczących kumulacji rtęci w organizmach zoobentosowych stanowiących ważne, początkowe ogniwo morskiego łańcucha troficznego. **Stąd też wyznaczono następujące**

cele badawcze:

- i. wskazanie pochodzenia materii organicznej w akwencie oraz określenie stężenia rtęci w elementach diety organizmów zoobentosowych,
- ii. rozpoznanie czynników warunkujących przestrzenną i czasową zmienność stężenia rtęci w faunie dennej,
- iii. określenie roli organizmów zoobentosowych w transferze rtęci w morskim łańcuchu troficznym.

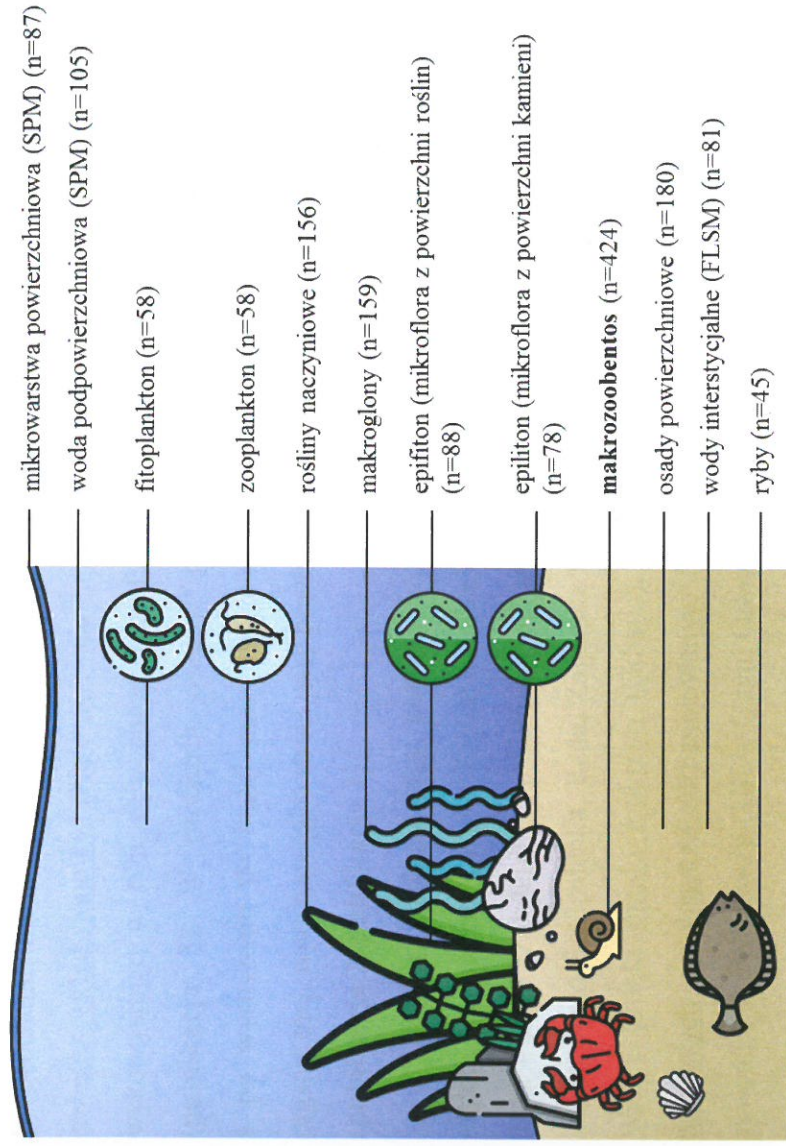
Uwzględniając dotychczasowy stan wiedzy na temat zagadnienia, w tym studia literaturowe oraz wyniki wcześniej prowadzonych badań własnych, **hipotezy badawcze** **poddane weryfikacji w niniejszej pracy, zostały sformułowane następująco:**

- i. stężenie rtęci w organizmach zoobentosowych zależy nie tylko od przynależności taksonomicznej oraz sposobu odżywiania, ale również od pochodzenia materii organicznej stanowiącej ich pokarm oraz wielkości produkcji pierwotnej w akwencie,
- ii. kumulacja rtęci w organizmach reprezentujących początkowe ogniwa morskiej sieci troficznej związana jest z warunkami środowiskowymi strefy przydennej, charakterem osadów dennych oraz strukturą zbiorowisk bentosowych, a co za tym idzie podlega zmienności w ciągu roku,
- iii. organizmy zoobentosowe odgrywają ważną rolę w transferze biodostępnej rtęci w morskim łańcuchu troficznym.

Zakres badań został ograniczony do obszaru Zatoki Gdańskiej, przy czym z uwagi na wysoką bioróżnorodność oraz biomasę organizmów bentosowych, stacje badawcze zlokalizowano w zachodniej części akwenu – wewnętrznej Zatoce Puckiej. Jest ona obszarem wyjątkowo cennym pod względem przyrodniczym, co jest związane przede wszystkim z występowaniem łąk roślin naczyniowych, takich jak trawa morską *Zostera marina* (Węslawski i in., 2013; Jankowska i in., 2019). Intensywny rozwój roślinności dennej w tym rejonie możliwy jest głównie z uwagi na niewielką głębokość (średnio 3 m) i łagodnie nachylone dno akwenu, a także jego osłonięcie od pełnego morza Półwyspem Helskim (Nowacki, 1993). Z drugiej strony, uwarunkowania te, sprzyjają nagromadzeniu materii organicznej oraz zatrzymywaniu w wewnętrznej części Zatoki

Puckiej dopływających do niej zanieczyszczeń, w tym Hg. Stacje badawcze zlokalizowano w strefie brzegowej akwenu, co jest związane z wysoką biomasą oraz bogactwem gatunkowym flory i fauny dennej, względem rejonów oddalonych od brzegu. Ponadto, organizmy bentosowe zasiedlające rejony przybrzeżne stanowią bazę pokarmową dla żerującego ptactwa oraz wielu ryb, w tym gatunków konsumowanych przez człowieka, takich jak stornia, okoń czy przedstawiciele rodziny babkowatych (Warzocha, 2009).

Materiał do badań pobierano w latach 2011 – 2013, w trybie comiesięcznym, na dwóch stacjach badawczych położonych w odległości około 10 m od brzegu (**publikacja 1, publikacja 2, publikacja 3**). Lokalizacja stacji uwzględniała różnice w warunkach ekohydrodynamicznych strefy przydennej, jak również nasilenie wpływu powierzchniowego i wielkość antropopresji. Materiał badawczy stanowiło 20 taksonów makrozoobentosu (organizmy o rozmiarze powyżej 0,5 mm), reprezentowanych przez: małże (sercówka pospolita *Cerastoderma glaucum*, rogowiec bałtycki *Limecola balthica*, małgiew piaszkołaz *Mya arenaria*), skorupiaki (pąkla *Amphibalanus improvisus*, piaszczyk *Bathyporeia pilosa*, bełkaczek *Corophium* sp., kielż *Gammarus* sp., podwoik *Idotea* sp., jera *Jaera* sp., krabik amerykański *Rhithropanopeus harrisi*, stulnik pasiasty *Lekanesphaera hookeri*), ślimaki (wodożyłka *Peringia* sp., błotniarka *Radix labiata*, rozdeпка rzeczna *Theodoxus fluviatilis*), wieloszczety (nereida różnokolorowa *Hediste diversicolor*, *Marenzelleria* sp., *Streblospio shrubsolii*), skąposzczety, wstężnice oraz larwy owadów. Oprócz składu taksonomicznego, określono także biomasę i liczebność zoobentosu. Analizie poddano również pozostałe komponenty ekosystemu morskiego, stanowiące pokarm fauny dennej oraz ich środowisko życia: materię zawieszoną (SPM) w wodzie morskiej (mikrowarstwa powierzchniowa, woda powierzchniowa), fitoplankton (organizmy o rozmiarze powyżej 20 μm), zooplankton (organizmy o rozmiarze powyżej 50 μm), makrofitobentos wraz z mikroflorą poroślową na jego powierzchni (epifiton), mikrofitobentos z powierzchni kamieni (epiliton), osady powierzchniowe, materię zawieszoną na granicy woda-osad (FLSM) oraz wody interstycjalne (Rys. 1). Do analizy pobrano również wybrane ryby bentosowe, będące konsumentami zoobentosu (stornia *Platichthys flesus*, babka mała *Pomatoschistus minutus*, cierniczek *Pungitius pungitius*). Każdorazowo, dokonywano także pomiaru podstawowych parametrów środowiskowych strefy przydennej – temperatury, zasolenia i pH wody naddennej, jak również potencjału oksydacyjno-redukcyjnego osadów.



Rys. 1 Badane elementy ekosystemu morskiej strefy brzegowej wraz z liczbą próbek (n), w których wykonano analizę stężenia rtęci całkowitej (Hg_{TOT})

Analiza stężenia rtęci całkowitej (Hg_{TOT}) w pobranych próbkach została przeprowadzona metodą termodesorpcji z wykorzystaniem atomowej spektrometrii absorpcyjnej, z zastosowaniem analizatora AMA-254 (Altec). Co istotne, w przypadku organizmów zoobentosowych stężenie Hg_{TOT} analizowano w poszczególnych gatunkach, a jeżeli masa próbki była wystarczająca także w pojedynczych osobnikach. Łącznie, w tej części badań (**publikacja 1, publikacja 2, publikacja 3**) analizę stężenia Hg_{TOT} przeprowadzono w ponad 1 500 próbek (Rys. 1).

Dodatkowo, oprócz analizy stężenia Hg_{TOT} , w pobranych materiale wykonano szereg analiz dodatkowych, mających na celu pomoc w interpretacji uzyskanych wyników. Oznaczono stężenie materii zawieszanej (SPM) odfiltrowanej z próbek mikrowarstwy powierzchniowej i wody podpowierzchniowej oraz przeprowadzono w niej 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) (**publikacja 1**). Analizy te zostały wykonane w Pracowni

Biogeochemii Morza Instytutu Oceanologii Polskiej Akademii Nauk. Określony został również skład jonowy (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-}) wód interstycjalnych, wykorzystując w tym celu chromatograf jonowy 850 Professional IC (Metrohm) (**publikacja 3**). W próbkach osadów powierzchniowych określono wilgotność, a po wysuszeniu do stałej masy, także skład granulometryczny i udział materii organicznej, wyrażony jako strata przy prażeniu w 550°C (LOI) (Santisteban i in., 2004) (**publikacja 2, publikacja 3**).

Materiał uzupełniający, pobrany w celu identyfikacji allochtonicznych źródeł materii organicznej i Hg w Zatoce Gdańskiej (**publikacja 1**), został pobrany w latach 2012 – 2013. Zawierał on próbki materii zawieszanej w wodzie rzek uchodzących do Zatoki Puckiej (Gizdepka, Reda, Zagórska Struga) lub jej bliskim sąsiedztwie (Kacza, Wisła), próbki opadu mokrego (Gdynia), próbki wody w rejonie ujść kanalizacji burzowych na obszarze zurbanizowanym (Gdynia), osady klifowe usypujące się do akwenu wskutek abrazji (klif w Gdyni Orłowo i Ostoninie). W próbkach tych określono stężenie Hg_{TOT} , wykonano analizę elementarną (stężenie C_{ORG} i N_{TOT}) i izotopową ($\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{15}\text{N}$), zgodnie ze wspomnianymi wcześniej metodami (**publikacja 1**).

Prowadzone badania zostały również poszerzone o analizę dotatkowych organizmów. Dzięki temu możliwe było określenie udziału form labilnych Hg w zoobentosie względem organizmów znajdujących się na szczycie morskiej piramidy troficznej (**publikacja 4**). Próbki zostały pobrane w latach 2016 – 2017 w rejonie Zatoki Gdańskiej. Należało do nich 7 gatunków makrofauny bentosowej (wodożyłka *Peringia* sp., rogowiec bałtycki *Limicola balthica*, kielż *Gammarus* sp., podwoik *Idotea* sp., podwój wielki *Saduria entomon*, krab wehniostozczy pcy *Eriochelone sinensis*, nereida *Hediste diversicolor*) 3 gatunki ryb (śledź *Clupea harengus*, dorsz *Gadus morhua*, łosoś *Salmo salar*) oraz foka szara *Halichoerus grypus*. W pobranym materiale wykonano analizę stężenia Hg_{TOT} oraz analizę udziału poszczególnych form Hg. Analizę wykonano metodą termodesorpcji (Saniewska i Beldowska, 2017; Beldowska i in., 2018), z wykorzystaniem analizatora DMA-80 (Milestone). Metoda pozwala na wydzielenie pięciu frakcji Hg, uwzględniając jej biodostępność dla środowiska – trzech frakcji labilnych: i. $\text{Hg}_{\text{labilna 1a}}$ (Hg związana głównie z halogenkami), ii. $\text{Hg}_{\text{labilna 1b}}$ (Hg organiczna, w tym MeHg), iii. $\text{Hg}_{\text{labilna 2}}$ (siarczan i tlenek Hg) oraz dwóch form stabilnych: iv. HgS (siarczek Hg), v. Hg_{res} (Hg rezydualna). Co istotne, w przeprowadzonych badaniach, metoda wyznaczenia różnych form rtęci przy pomocy termodesorpcji, została zastosowana po raz pierwszy w literaturze światowej do analizy

tkanek zwierzęcych. W celu weryfikacji poprawności metody, część próbek poddano także analizie stężenia MeHg. Została ona wykonana przy użyciu analizatora MEXX-M (Brooks Rand), metodą atomowej spektrometrii fluorescencyjnej po uprzedniej separacji techniką chromatografii gazowej (**publikacja 4**).

Uzyskane wyniki pozwoliły na realizację celów, przyjętych w niniejszej rozprawie. Osiągnięciu pierwszego celu badawczego, tj. **wskazania pochodzenia materii organicznej w Zatoce Puckiej oraz określenia stężenia rtęci w elementach diety organizmów zoobentosowych**, poświęcone zostały **publikacja 1 i publikacja 2**. W **publikacji 1** wykazano, że stacje badawcze w wewnętrznej Zatoce Puckiej, pomimo dzielącej je niewielkiej odległości (około 10 km w linii prostej), różniły się pod względem ilości oraz jakości docierającej do nich materii organicznej. Materia zawieszona (SPM) w wodzie morskiej na stacji położonej na zachodnim brzegu Zatoki Puckiej, cechowała się typowo ładowym pochodzeniem, potwierdzonym przez wyniki analizy składu elementarnego i izotopowego. Było to związane z intensywnym splywem powierzchniowym w tym rejonie, spowodowanym bliskością ujść rzecznych, takich jak Reda, Gizdepka czy Zagórska Struga, ale także sąsiedztwem silnie abradowanych odcinków klifowych, w tym klifu ostonińskiego. W przypadku stacji badawczej, położonej przy Półwyspie Helskim, SPM charakteryzowała się pochodzeniem morskim, co było efektem oddalenia stacji od ładu. Głównym źródłem SPM w tym rejonie była produkcja pierwotna in situ – fitoplankton, mikroglony oraz produkty ich degradacji. Istotny udział miała także materia pochodząca z otwartego morza, transportowana do rejonu stacji wraz z prądami morskimi wzdłuż Półwyspu Helskiego. Nasilenie splywu powierzchniowego warunkowało także stężenie SPM, jak również poziom stężenia Hg w środowisku strefy brzegowej. W rejonie stacji podlegającej oddziaływaniu ładu, stężenie Hg w SPM było ponad dwukrotnie wyższe względem wartości pomierzonych w rejonie stacji o ograniczonym wpływie terygenicznym. Jest to istotne, zważywszy na fakt, że SPM jest ważnym źródłem pokarmu organizmów zoobentosowych w rejonie badań (Jankowska i in., 2018). Zróżnicowany ładunek Hg wprowadzany do poszczególnych rejonów akwenu skutkował także odmiennym stężeniem Hg w innych komponentach środowiska, co zostało opisane w **publikacji 2**. Wykazano w niej, że podobnie, jak w przypadku SPM, stężenie Hg w innych źródłach pokarmu fauny dennej (fitoplanktonie, zooplanktonie, mikro- i makrofitobentosie) było wyższe w rejonie stacji o nasilonym splywie powierzchniowym. Największe różnice odnotowano jednak

w przypadku stężenia Hg w osadach powierzchniowych – w rejonie pod wpływem ładunku było one ponad 3-krotnie wyższe względem stacji pod wpływem otwartego morza. Było to związane z sedymentacją bogatej w Hg zawiesiny, którą umożliwiła niewielka dynamika wód w rejonie stacji położonej na zachodnim brzegu Zatoki Puckiej. Wyjątek stanowiła zawiesina naddenna (FLSM), w której wyższe stężenia Hg pomierzono na stacji oddalonej od ładunku, co może wskazywać na remobilizację Hg z osadów, wskutek procesów resuspensji i dyfuzji (Bełdowski i Pempkowiak, 2007). Spośród badanych źródeł pokarmu makrofauny bentosowej, najwyższym stężeniem Hg cechowały się organizmy zooplanktonowe, a wśród organizmów roślinnych fitoplankton i epifity. Dla porównania, poziom stężenia Hg w makrofitobentosie (roślinach naczyniowych i makroglonach) był kilkukrotnie niższy niż w mikroflorze bentosowej.

Kolejnym etapem dyskursu, było **rozpoznanie czynników warunkujących przestrzenną i czasową zmienność stężenia rtęci w faunie dennej**, stanowiące drugi cel niniejszej rozprawy. Wyniki zaprezentowane w **publikacji 2 i publikacji 3** wskazały, że poziom stężenia Hg w organizmach zoobentosowych zależny był od rodzaju pobieranego pokarmu. Najwyższe stężenie Hg, na obu stacjach badawczych, pomierzono w makrozoobentosie należącym do grupy, tzw. zdrapywaczy, czyli organizmów odżywiających się głównie mikrofitobentosem, ale również planktonem roślinnym, cechującymi się wysokim poziomem stężenia Hg. W przypadku makrofauny o innych preferencjach pokarmowych, kumulacja Hg w ich tkankach zależała od rejonu badań. W strefie brzegowej o nasilonym splywie powierzchniowym, wzbogacenie materii zawieszanej w Hg skutkowało podwyższonym stężeniem pierwiastka w zoobentosie należącym do grupy filtratorów, w porównaniu do rejonu o ograniczonym oddziaływaniu ładunku. Z kolei, podwyższone stężenie Hg w zawieszynie na granicy woda-osad, na stacji pod wpływem otwartego morza prowadziło do wzrostu stężenia Hg w makrofaunie odżywiającej się głównie materią zdeponowaną na dnie. Zależność poziomu stężenia Hg w zoobentosie od stężenia Hg w ich pożywieniu potwierdziły także badania prowadzone w poszczególnych miesiącach okresu badań. Dodatkowo, w badaniach tych wykazano, że istotną rolę w procesie kumulacji Hg w organizmach dennych odgrywają, podlegające zmienności w ciągu roku, czynniki biotyczne takie jak wielkość produkcji pierwotnej oraz biomasa zoobentosu. Stwierdzono, że wzrost biomasy organizmów w środowisku prowadzi do obniżenia stężenia Hg w zoobentosie, co jest związane z tzw. „biorozcieńczeniem” Hg. Miało to istotny wpływ na zmienność poziomu stężenia Hg w badanych organizmach w ciągu roku – najniższe stężenie Hg w faunie dennej

pomierzono w miesiącach ciepłych, w których ich biomasa była największa. Kumulacja Hg w zoobentosie warunkowana była również przez szereg parametrów środowiskowych, takich jak zasolenie i skład jonowy wód porowych. Było to widoczne, szczególnie w przypadku rejonu poddanemu zwiększonemu oddziaływaniu lądu – wraz z dopływem wód słodkich, a co za tym idzie zasobnej w Hg materii rzecznej, stężenie Hg w zoobentosie wzrastało. Poziom stężenia Hg w faunie dennej kształtowany był także przez warunki tlenowe strefy przydennej, przy czym stwierdzono, że niedobór tlenu wraz z okresowo pojawiającym się siarkowodorem i obniżonym pH wpływały na ograniczoną kumulację Hg w zoobentosie. Ważnym czynnikiem wpływającym na stężenie Hg w zoobentosie oraz jego zmienność w ciągu roku, była wielkość spływu lądowego, a co za tym idzie fluktuacje ładunku SPM wprowadzanego do akwenu. Zależność tę obserwowano bez względu na sposób odżywiania fauny dennej, co świadczy o tym, że SPM stanowi ważne źródło pożywienia, nawet w przypadku gatunków preferujących inne źródła pokarmu.

Wyniki badań umożliwiły także realizację trzeciego celu pracy, czyli **określenia roli organizmów zoobentosowych w transferze rtęci w morskim łańcuchu troficznym**. W publikacji 2 wielkość tego transferu oszacowano stosując model bazujący na funkcji zlogarytmowanego stężenia Hg w badanych elementach ekosystemu od ich pozycji w sieci troficznej określonej poprzez wartość $\delta^{15}\text{N}$ (Broman i in., 1992; Rolff i in., 1993). Wartość współczynnika kierunkowego tej funkcji, określającego kąt jej nachylenia, w literaturze określana jest jako TMS (*ang.* trophic magnification slope). Parametr ten jest obecnie uważany za jeden z najlepszych wskaźników transferu troficznego zanieczyszczeń, w tym Hg, w środowisku wodnym (Lavoie i in., 2010; 2013; Kim i in., 2012; Riyadi i in., 2015; Chauvelon i in., 2018). TMS określony dla rejonu badań był nieznacznie wyższy od średniej światowej obliczonej dla morskich sieci troficznych (Lavoie i in., 2013). Był także wartością typową notowaną w morzach strefy umiarkowanej. Współczynnik TMS nie uwzględnia jednak struktury badanej sieci troficznej, wpływającej na przepływ energii i substancji chemicznych (Sokołowski i in., 2012). Długość łańcucha pokarmowego została natomiast wzięta pod uwagę w przypadku współczynnika biomagnifikacji Hg BMF (*ang.* biomagnification factor), obliczonego zgodnie z metodą Hobsona i Welcha (1992). Uzyskane wyniki wykazały, że transfer troficzny Hg w Zatoce Puckiej był bardziej wydajny względem średniej światowej (1.8) i wynosił średnio 2.2. Oznacza to, że stężenie Hg wzrastało ponad dwukrotnie w każdym kolejnym ogniwie łańcucha troficznego. Stwierdzono również, że efektywność transferu

troficznego Hg jest różna, w zależności od badanego rejonu. W przypadku stacji podlegającej oddziaływaniu łądu, obliczony BMF był około 30% niższy niż w przypadku stacji o ograniczonym wpływie powierzchniowym. Jest to istotne, zważywszy na fakt, że stężenie Hg pomierzone w elementach diety zoobentosu w rejonie pod wpływem łądu było wyższe, niż na stacji pod wpływem morza. Podobnie, jak w przypadku kumulacji Hg w zoobentosie, również w przypadku jej transferu w łańcuchu pokarmowym, ważną rolę pełniły struktura sieci troficznej (w tym biomasa producentów i konsumentów) i preferencje żywieniowe makrofauny, jak również parametry środowiska strefy przydennej (w tym ilość i jakość materii organicznej, pH, temperatura oraz warunki tlenowe). W **publikacji 4** stwierdzono też, że wraz ze wzrostem pozycji organizmów w piramidzie troficznej, wzrastało nie tylko stężenie Hg w ich tkankach, ale także udział biodostępnych, labilnych form Hg (Hg_{labilna 1a}, Hg_{labilna 1b}, Hg_{labilna 2}). Sumaryczny udział tych form we wszystkich badanych gatunkach zoobentosu przekraczał 90% i był zbliżony do wartości określonych dla organizmów o wysokiej pozycji troficznej, takich jak ryby drapieżne czy foki. Co istotne, wysokim udziałem cechowały się także najbardziej niebezpieczne formy Hg (Hg_{labilna 1b}) – Hg w połączeniach organicznych, w tym MeHg. Udział tej frakcji w organizmach zoobentosowych wynosił średnio 60%, co jest wartością około dwukrotnie wyższą względem udziału MeHg w organizmach zoobentosowych według danych literaturowych (Andersen i Depledge, 1997; Margetinova i in., 2008). Stwierdzono także, że MeHg stanowiła około 90% Hg organicznej (Hg_{labilna 1b}) skumulowanej w tkankach organizmów zoobentosowych, co jest wynikiem zbliżonym to wartości uzyskanych dla konsumentów szczytowych.

Wyniki uzyskane w ramach badań przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- i. Materia organiczna dopływająca do Zatoki Puckiej cechowała się zróżnicowanym pochodzeniem, w zależności od rejonu akwenu. Oznacza to także odmienne źródła Hg dla odżywiających się tą materią organizmów bentosowych. Jakość materii organicznej w danym rejonie Zatoki Puckiej była zależna od intensywności splywu powierzchniowego, wielkości produkcji pierwotnej oraz dynamiki środowiska. Co istotne, materia organiczna pochodząca z łądu cechowała się wzbogaceniem w Hg względem materii pochodzenia morskigo (**publikacja 1**).
- ii. Poziom stężenia Hg w faunie dennej związany był z trybem odżywiania się organizmów. Najwyższymi stężeniem oraz najwyższą biokoncentracją Hg

cechowały się organizmy żywiące się mikrofitobentosem i fitoplanktonem, które to dzięki dużej powierzchni adsorpcji charakteryzowały się podwyższonym stężeniem Hg względem innych źródeł pokarmu fauny dennej. Stężenia Hg w organizmach odżywiających się materią zawieszoną i/lub materią zdeponowaną w osadach oraz wszystkichożercach były średnio 40% niższe niż w roślinożercach (**publikacja 2, publikacja 3**).

iii. Stężenie Hg w organizmach zoobentosowych było kształtowane, nie tylko przez ilość, ale także jakość materii organicznej w akwencie. Istotne znaczenie miała również dynamika środowiska warunkująca kumulację lub transport Hg w rejonie badań. Nasilony spływ powierzchniowy z łądu wraz z ograniczoną wymianą wód, sprzyjały wzrostowi stężenia Hg w zawieszinie oraz przedstawicielach mikroflory, a w konsekwencji w odżywiających się tymi elementami filtratorach. Dopyw pochodzącej z głębszych rejonów akwenu materii morskiej, w tym bogatych w rtęć osadów drobnoziarnistych, wpływał z kolei na wzrost stężenia Hg w organizmach odżywiających się materią organiczną zdeponowaną na dnie (**publikacja 2, publikacja 3**).

iv. Poziom stężenia Hg w organizmach zoobentosowych podlegał zmienności w ciągu roku, przy czym była ona związana nie tylko ze stężeniem Hg w pożywieniu makrofauny, ale także z wahaniami biomasy organizmów w ciągu roku, fluktuacjami warunków środowiskowych oraz różnicowanym dopływem Hg wraz ze silywem powierzchniowym z łądu (**publikacja 3**).

v. Stężenie Hg w badanych organizmach wzrastało średnio ponad 2-krotnie w każdym kolejnym poziomie troficznym, przy czym współczynnik biomagnifikacji Hg był około 40% niższy w rejonie pod silnym wpływem łądu, względem rejonu o ograniczonym silywie powierzchniowym, cechującym się niższą produkcją pierwotną oraz mniejszą biomasą organizmów bentosowych. Było to związane z tzw. „efektem biorozcieńczenia” Hg w początkowych ogniwach łańcucha pokarmowego (**publikacja 2**).

vi. Ponad 90% Hg w tkankach organizmów zoobentosowych występowało w formie biodostępnej, przy czym dominującym udziałem (średnio: 60%) cechowała się najbardziej niebezpieczna Hg w połączeniach organicznych. Oznacza to, że większość Hg skumulowanej w organizmach bentosowych może być przekazywana na wyższe poziomy troficzne, a badane organizmy ogrywają istotną rolę w transferze troficznym Hg w środowisku morskim (**publikacja 4**).

Wyniki przedstawione w niniejszej rozprawie w istotny sposób wzbogacają wiedzę na temat krążenia Hg w przyrodzie. Umożliwiają też lepsze zrozumienie procesów wpływających na włączanie oraz przenoszenie tego toksycznego pierwiastka w morskim łańcuchu troficznym. Poziom stężenia Hg oraz forma w jakiej występuje w organizmach zoobentosowych ma także znaczenie z uwagi na fakt, że tzw. owoce morza są ważnym składnikiem diety człowieka. Jest zatem ważnym aspektem, który powinien być uwzględniany w ocenie potencjalnego ryzyka dla zdrowia człowieka wynikającego ze wzmożonej konsumpcji morskich bezkręgowców (FAO, 2014). Rozpoznanie czynników warunkujących kumulację Hg w faunie dennej może także znaleźć zastosowanie w gospodarce morskiej, np. przy określaniu rejonów połowowych czy planowaniu lokalizacji farm hodowlanych małży lub skorupiaków.

Uzyskane wyniki ukazały także nowe perspektywy badawcze – obszary wymagające dalszych, bardziej szczegółowych analiz. Istotnym, jak dotąd słabo rozpoznanym aspektem, jest określenie poziomu stężenia Hg oraz udziału jej poszczególnych form w elementach diety fauny dennej, takich jak fitoplankton czy mikrofitobentos. Ciekawym zagadnieniem, jest również poziom stężenia Hg oraz jej form w organizmach mejo- i mikrozoobentosowych. Z uwagi na trudności metodyczne, tego typu badania nie były, jak do tej pory, prowadzone. Zaproponowana metoda oznaczania labilnych i stabilnych form Hg poprzez frakcjonowanie z zastosowaniem termodesorpcji umożliwia ograniczenie masy analizowanej próbki, jak również zminimalizowanie ryzyka jej kontaminacji, co jest szczególnie ważne w przypadku materiału o niskim poziomie stężenia Hg (Taylor i in., 2008). Metoda ta cechuje się też krótkim czasem analizy, a ponieważ nie wymaga użycia reagentów, jest także ekonomiczna. Może być także wykorzystywana jako narzędzie wstępnej selekcji próbek do analizy MeHg. Daje to zatem metodzie termodesorpcji potencjał do szerokiego zastosowania w badaniach biogeochemicznego cyklu Hg w środowisku.