

Streszczenie

Rtęć (Hg) jest jednym z najniebezpieczniejszych metali śladowych i jednym z najbardziej toksycznych pierwiastków, powodującym szereg negatywnych oddziaływań dla zdrowia, szczególnie w przypadku długotrwałej ekspozycji. Mimo to, jest nadal szeroko stosowana w różnych gałęziach przemysłu, co znacząco przyczynia się do zanieczyszczenia środowiska (Jahanbakht i in., 2002; Gochfeld, 2003). W odpowiedzi na globalny problem zanieczyszczenia rtęcią, ustanowiono międzynarodową Konwencję Minamata, której celem jest ograniczenie emisji i stosowania tego metalu oraz ochrona zdrowia ludzkiego i ekosystemów (UNEP, 2024). Mimo tych działań, rtęć jest jednak wciąż emitowana do środowiska jako zanieczyszczenie towarzyszące obróbce materiałów ją zawierających (np. spalanie paliw kopalnych czy hutnictwo). Ponadto, rtęć uwolniona do środowiska w przeszłości krąży w nim wskutek procesów reemisji z powierzchni lądów i oceanów, co sprawia, że jej całkowite wyeliminowanie jest niemożliwe. Jedną z najbardziej toksycznych form rtęci jest metylortęć (MeHg), która łatwo ulega biomagnifikacji i bioakumulacji w łańcuchu troficznym. Wpływ rtęci na organizmy morskie obejmuje uszkodzenie układu nerwowego, co może prowadzić do zaburzeń zachowania, koordynacji i orientacji. W organizmach wodnych rtęć może także wpływać na zdolność poruszania się, zdobywania pożywienia i unikania drapieżników, co zmniejsza ich szanse na przeżycie. Ponadto rtęć może zakłócać procesy rozrodcze, prowadząc do zmniejszenia liczby potomstwa i problemów z płodnością u wielu gatunków (Crump i Trudeau, 2009).

Chociaż rtęć naturalnie występuje w hydrosferze, litosferze i atmosferze (w niskich stężeniach), jej forma i zachowanie znacznie różni się w zależności od środowiska (Gworek i Rateńska, 2009). Od czasów rewolucji przemysłowej działalność człowieka doprowadziła do znacznej redystrybucji rtęci w środowisku — z naturalnych rezerwarów, w których występuje w formach słabo dostępnych biologicznie, została przeniesiona do atmosfery, wód i organizmów, gdzie przyjmuje bardziej mobilne i biodostępne formy, prowadząc do wzrostu ich stężenia. Rtęć pochodząca zarówno ze źródeł naturalnych, jak i antropogenicznych, emitowana jest głównie do atmosfery. W powietrzu dominującą formą Hg jest rtęć elementarna (Hg^0), która stanowi ponad 95% całkowitej atmosferycznej rtęci (Gustin i Jaffe, 2010; Korejwo i in., 2020). Ta stabilna, lotna i słabo rozpuszczalna w wodzie forma charakteryzuje się długim czasem przebywania w atmosferze – od 6 miesięcy do roku – co umożliwia jej transport na duże odległości i sprawia, że Hg staje się zanieczyszczeniem transgranicznym. W konsekwencji rtęć jest często wykrywana w odległych rejonach, takich jak Arktyka i Antarktyka (Schroeder i Munthe, 1998; Selin i in., 2007). W atmosferze Hg^0 może ulegać utlenieniu do Hg^{2+} (Gworek i Rateńska, 2009), co jest kluczowym procesem w obiegu biogeochemicznym rtęci, ponieważ około 5% rtęci w atmosferze występuje w formie Hg^{2+} . W rejonach polarnych zaobserwowano unikatowe zjawisko zaniku rtęci atmosferycznej (ang. Atmospheric Mercury Depletion Event, AMDE). Ma ono miejsce szczególnie wiosną, kiedy dochodzi do utleniania Hg^0 do Hg^{2+} i jej późniejszej depozycji na lądzie i powierzchni morza. W regionach polarnych to zjawisko przyczynia się do depozycji około 100 ton rtęci w ciągu roku. Część zdeponowanej rtęci jest ponownie uwalniana do atmosfery, a część jest włączana do sieci troficznej (Angot i in., 2016).

Rtęć w regionach polarnych jest wypadkową źródeł lokalnych, takich jak stacje badawcze i inna działalność człowieka oraz globalnego transportu atmosferycznego i procesów naturalnych, w tym aktywności wulkanicznej, wietrzenia skał czy topnienia wiecznej zmarzliny (Cossa i in., 2011; Mason i in., 2012; Gionfriddo i in., 2016; Obrist i in., 2018). Zmiana klimatu może znacząco wpłynąć na obieg rtęci w tych obszarach (AMAP, 2021; Chiang i in., 2021). W wyniku intensyfikacji topnienia lodowców

oraz degradacji wiecznej zmarzliny może dochodzić do uwalniania się znacznych ilości rtęci, która została wcześniej zmagazynowana w lodowcach czy glebach (Schuster i in., 2018). W Arktyce i Antarktyce ocieplenie oceanów może przyspieszyć remineralizację materii organicznej, potencjalnie zwiększając produkcję metylortęci w środowisku morskim. W rejonach polarnych głównym czynnikiem produkcji MeHg jest aktywność mikrobiologiczna. Proces ten może się nasilić na skutek zachodzących zmian środowiskowych.

Stężenie rtęci całkowitej nie jest wystarczającym wskaźnikiem do oceny jej zachowania w środowisku. Związki nieorganiczne rtęci są bowiem słabo wchłaniane przez przewód pokarmowy (<10%), podczas gdy organiczne formy rtęci, takie jak metylortęć, są niemal całkowicie wchłaniane tą drogą (95–100%) (WHO, 1990; 1991). Metylortęć ulega biomagnifikacji w morskich łańcuchach pokarmowych, prowadząc do stopniowego wzrostu jej stężenia w organizmach na kolejnych poziomach troficznych – od planktonu przez ryby, aż po drapieżniki takie jak ptaki i ssaki morskie oraz ludzie. Nagromadzenie różnych substancji toksycznych w polarnych ekosystemach morskich budzi szczególny niepokój, ponieważ systemy te są wyjątkowo wrażliwe na zanieczyszczenia. Nawet niskie stężenie Hg w środowisku może negatywnie wpływać na organizmy, zwłaszcza drapieżniki szczytowe znajdujące się na końcu łańcucha pokarmowego (King i Riddle, 2001).

Ze względu na swoją toksyczność, rtęć jest szeroko badana zarówno w środowisku abiotycznym, jak i w organizmach morskich. W ostatnich latach pojawiło się wiele prac dotyczących obiegu rtęci w regionach polarnych (np. Andersson i in., 2008; Agather i in., 2019; Seco i in., 2021; Dastoor i in., 2022; Jonsson i in., 2022; Bank i in., 2023; Cusset i in., 2023; Yurkowski i in., 2023; Galloway i in., 2024; Yang i in., 2024), jednak wciąż przedstawiają one jedynie częściowy obraz tego zjawiska, koncentrując się głównie na całkowitym stężeniu rtęci, podczas gdy to forma tego metalu determinuje jego biodostępność. Również temat włączania rtęci do morskiego łańcucha pokarmowego jest rzadko podejmowany (np. Hilgendorf i in., 2022; Asiedu i in., 2023b; Carrasco i in., 2024) mimo, że organizmy znajdujące się u podstawy łańcucha troficznego są kluczowe dla zrozumienia procesów transformacji rtęci w kolejnych ogniwach sieci pokarmowej. Plankton, ze względu na swoją znaczną biomasę oraz zdolność do efektywnego wchłaniania rtęci z otaczającej wody, odgrywa kluczową rolę w wprowadzaniu tego pierwiastka do wodnej sieci troficznej. Jako główny producent I konsument 1 rzędu, ta grupa organizmów stanowi pierwszy istotny rezerwuar rtęci w łańcuchu pokarmowym (Harding i in., 2018; Saniewska, 2019; Jędruch i in., 2024). Plankton jest szczególnie ważny, ponieważ szybko reaguje na zmiany środowiskowe, w tym na zmiany stężenia rtęci w kolumnie wody i może pełnić funkcję organizmu wskaźnikowego (Kehrig, 2011; Asiedu, 2023a). Mimo jego znaczenia ekologicznego, plankton polarny – z wyjątkiem kryla – jest słabo zbadany pod kątem całkowitego stężenia rtęci, a dane dotyczące poszczególnych form tego metalu są jeszcze bardziej ograniczone (Morel i in., 1998; Bargagli, 2008). Podobnie, badania nad rtęcią wśród organizmów dennych w regionach polarnych są nieliczne i w większości skupiają się na rtęci całkowitej (Ali i in., 1997; Guns i in., 1999; Fox i in., 2017). Jest to znacząca luka w wiedzy, ponieważ szacuje się, że ponad 90% z 4000 gatunków zamieszkujących Arktykę żyje na dnie morskim (arcodiv.org). Bentos, podobnie jak plankton, odgrywa kluczową rolę w włączaniu rtęci do sieci troficznej.

Biorąc pod uwagę obecny stan wiedzy, sformułowano następujące hipotezy badawcze:

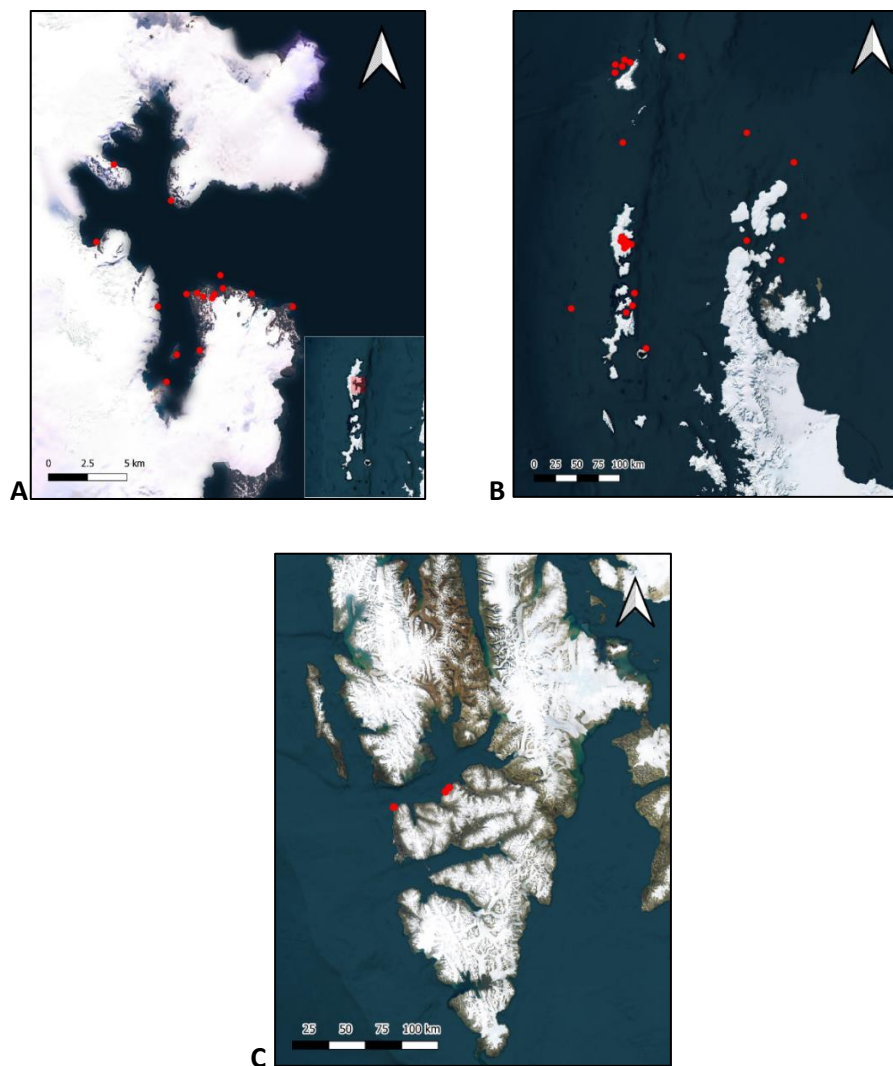
- I. Topniejące lodowce stanowią dodatkowe źródło rtęci w ekosystemach polarnych, przyczyniając się do podwyższonego stężenia rtęci w organizmach morskich. ([publikacja 1](#), [publikacja 3](#))
- II. Pochodzenie materii organicznej pełni kluczową rolę w biodostępności związanej z nią rtęci w rejonach polarnych. ([publikacja 1](#), [publikacja 3](#))
- III. Organizmy zajmujące najniższe poziomy troficzne odgrywają kluczową rolę w transferze rtęci w ramach polarnej sieci troficznej, a międzygatunkowe różnice w poziomie akumulacji rtęci wynikają przede wszystkim z odmienności w zachowaniu i diecie tych organizmów. ([publikacja 2](#), [publikacja 3](#))

Głównym celem rozprawy doktorskiej było uzupełnienie wiedzy dotyczącej włączania rtęci do ekosystemów polarnych, w tym jej dystrybucji w organizmach z najniższych poziomów troficznych, a także określenie wpływu czynników środowiskowych na stężenie Hg w tych organizmach oraz biomagnifikację Hg w polarnej sieci pokarmowej. Biorąc pod uwagę, że to forma Hg determinuje biodostępność tego metalu, w pracy szczególnie nacisk położono na rozpoznanie form rtęci w badanych próbkach. W związku z tym sformułowano następujące cele badawcze:

- I. Identyfikacja stężeń i form rtęci w ekosystemach polarnych (woda, osady, zawiesina, organizmy).
- II. Określenie czynników wpływających na stężenie i formę rtęci w organizmach z najniższych poziomów troficznych polarnego łańcucha pokarmowego.
- III. Identyfikacja czynników wpływających na włączanie i transfer rtęci u podstawy polarnej sieci troficznej.

Realizacja tych celów umożliwiła bardziej kompleksowe zrozumienie cyklu biogeochemicznego rtęci w regionach polarnych oraz weryfikację postawionych hipotez badawczych.

Materiał badawczy obejmował próbki wody morskiej, zawiesiny oraz mikroplanktonu z Antarktyki, pobrane w latach 2018 ([publikacja 1](#)) z Zatoki Admiralicji – największej zatoki na Wyspie Króla Jerzego, uznawanej za jeden z najbardziej zanieczyszczonych obszarów morskiej Antarktyki ze względu na intensywną działalność człowieka i obecność licznych stacji badawczych (**Rys. 1A**) ([Bargagli i in., 1998](#), [2007](#); [Santos i in., 2007](#)). Badania obejmowały również próbki zooplanktonu (*Euphausia superba*, *Thysanoessa macrura*, *Themisto gaudichaudii*) z rejonu Półwyspu Antarktycznego, pobrane w 2018 roku (**Rys. 1B**) ([publikacja 2](#)). Badane gatunki odgrywają kluczową rolę w antarktycznej sieci pokarmowej ([Murphy i in., 2007](#)). Stanowią one istotny składnik diety różnych organizmów morskich, takich jak ryby, pingwiny i wieloryby ([Panasiuk i in., 2020](#); [McCormack i in., 2021](#); [Wawrzynek-Borejko i in., 2022](#)). Zebrany materiał obejmował również próbki osadów powierzchniowych i organizmów bentosowych z Arktyki (makrofitobentosu: *Laminaria digitata*, węzowideł: *Ophiopholis aculeata*, rozgwiazd: *Henricia* sp., jeżowców: *Strongylocentrotus droebachiensis* oraz ślimaków: *Buccinum glaciale*), pobrane w 2018 roku ([publikacja 3](#)) z Isfjorden – drugiego co do długości fiordu w archipelagu Svalbard (**Rys. 1C**).



Rysunek 1 Lokalizacja stacji badawczych podczas ekspedycji w 2018 roku **A** Zatoka Admiralicji, Antarktyka ([publikacja 1](#)); **B** zachodnia część Półwyspu Antarktycznego ([publikacja 2](#)); **C** Spitsbergen, Isfjorden, archipeląg Svalbard ([publikacja 3](#)).

Próbki stałe (zawiesina, osad, organizmy) zostały poddane analizie z wykorzystaniem następujących **metod**:

- I. Analiza stężenia rtęci całkowitej (THg) za pomocą metody termodesorpcji w temperaturze 750°C sprzężonej z atomową spektrometrią absorpcyjną (TD-AAS) przy użyciu analizatora DMA-80 (Milestone) ([publikacja 1](#); [publikacja 2](#); [publikacja 3](#)).
- II. Analiza stężenia frakcji rtęci (**Tabela 1**) metodą pięciostopniowej termodesorpcji w zakresie temperatur od 175°C do 750°C sprzężoną z atomową spektrometrią absorpcyjną (TD-AAS) przy użyciu analizatora DMA-80 (Milestone) (opracowaną przez [Saniewską i Bełdowską \(2017\)](#), zmodyfikowaną przez [Jędruch i in. \(2018\)](#) oraz [Wilman i in. \(2023\)](#)), ([publikacja 1](#); [publikacja 2](#); [publikacja 3](#)).
- III. Analiza stężenia metylortęci przy użyciu chromatografii gazowej sprzężonej z atomową spektrometrią fluorescencyjną (GC-AFS) na zautomatyzowanym systemie MERX-M do metylortęci (Brooks Rand) ([publikacja 1](#); [publikacja 2](#); [publikacja 3](#)).

- IV. Analizy stężenia węgla organicznego (C_{ORG}) i azotu całkowitego (N_{TOT}), a także stabilnych izotopów węgla ($\delta^{13}C$) i azotu ($\delta^{15}N$) przy użyciu analizatora elementarnego Flash EA 1112 Series sprzężonego z masowym spektrometrem izotopowym Delta V Advantage (IRMS) (Thermo Electron Corp.), zgodnie z procedurą opracowaną przez [Koziorowską i in. \(2016\)](#) ([publikacja 2](#); [publikacja 3](#)), a w części próbek zgodnie z metodą opisaną przez [Madeja i in. \(2022\)](#) przy użyciu masowego spektrometru izotopowego HS20–22 Continuous Flow Isotope Ratio (IRMS) (Sercon Limited), połączonego z analizatorem elementarnym SL (Sercon Limited) ([publikacja 1](#)).
- V. Analiza podstawowych parametrów osadów: wilgotność metodą liofilizacji do stałej masy, zawartość materii organicznej na podstawie straty po prażeniu w temperaturze 550°C w piecu muflowym ([publikacja 3](#)).

Próbki wody zostały poddane analizie z wykorzystaniem następujących **metod**:

- I. Analiza stężenia rtęci całkowitej została przeprowadzona zgodnie z metodą 1631 ([US EPA, 2002](#)) za pomocą atomowej spektrometrii fluorescencyjnej w zimnych parach (CV-AFS) na analizatorze Tekran 2600 (Tekran Instruments Corporation) ([publikacja 1](#)).
- II. Analiza stężenia metylortęci została przeprowadzona na zautomatyzowanym systemie MERX-M do analizy metylortęci (Brooks Rand) zgodnie z metodą 1630, wykorzystując atomową spektrometrię fluorescencyjną (CV-AFS) po wcześniejszym rozdzieleniu na kolumnie chromatograficznej (GC) ([publikacja 1](#)).

Tabela 1 Frakcje rtęci uwalniane podczas metody termodesorpcji ([publikacja 1](#); [publikacja 2](#); [publikacja 3](#)). (za [Kwasigroch et al., 2023](#))

Frakcja	Grupy związków Hg	Związki Hg	Właściwości
Hg_{F1}	halogenki rtęci	HgCl ₂ , HgBr ₂ , HgI ₂	związki rtęci luźno związane z powierzchnią matrycy (zaadsorbowane)
Hg_{F2}	rtęć związana z materią organiczną oraz inne związki Hg z ligandami organicznymi, w tym MeHg	Hg(SCN) ₂ , (CH ₃ COO) ₂ Hg, Hg(NO ₃) ₂ ·H ₂ O, Hg(ClO ₄) ₂ ·xH ₂ O) i MeHg	związki rtęci silnie związane z matrycą (zaabsorbowane)
Hg_{F3}	siarczek rtęci	HgS	frakcja stabilna, najmniej toksyczna i niedostępna dla organizmów
Hg_{F4}	siarczan rtęci i tlenek rtęci	HgSO ₄ , HgO	częściowo labilne związki rtęci
Hg_{F5}	rtęć związana z minerałami	frakcja rezydualna	niespecyficzne związki rtęci będące pozostałością po procesie termodesorpcji

Uzyskane wyniki pozwoliły na osiągnięcie celów niniejszej rozprawy oraz zweryfikowanie hipotez badawczych. Pierwszy cel badania, którym była **identyfikacja stężeń i form rtęci w ekosystemach polarnych**, został zrealizowany w publikacjach 1, 2 i 3. Przeanalizowano stężenia i formy Hg w najniższych poziomach troficznych pelagicznego łańcucha pokarmowego – od wody morskiej i zawiesiny, przez mikroplankton (publikacja 1) i zooplankton (publikacja 2), aż po organizmy bentosowe (publikacja 3). **Dominującą formą rtęci całkowitej w wodzie z Zatoki Admiralicji była rtęć rozpuszczona, która jest bardziej biodostępna dla organizmów morskich niż ta związana z zawiesiną pochodzenia lodowcowego (publikacja 1; hipoteza II została częściowo pozytywnie zweryfikowana).** Średnie stężenie rtęci całkowitej w próbkach wody z potoków, które mogą odzwierciedlać spływ z topniejących lodowców i śniegu, było 2,5 razy wyższe niż w wodzie morskiej z Zatoki Admiralicji, co sugeruje, że **topniejące lodowce i śnieg należy uznać za dodatkowe źródła rtęci w strefie przybrzeżnej obszarów polarnych (publikacja 1; hipoteza I została częściowo pozytywnie zweryfikowana).** Dominującą formą Hg w zawiesinie (SPM) była frakcja Hg_{F2} , czyli Hg w połączeniach organicznych, w tym MeHg. Koncentracja zawiesiny w wodzie z Zatoki Admiralicji malała wraz ze wzrostem odległości od lodowca, co jednoznacznie wskazuje, że lodowce były również znaczącym źródłem SPM w wodzie morskiej (publikacja 1). Zawiesina ta ulegała depozycji w pobliżu lodowców, co najprawdopodobniej miało wpływ na życie organizmów bentosowych. SPM odgrywa także kluczową rolę jako nośnik rtęci, szczególnie w półzamkniętych akwenach o dużym spływie powierzchniowym, takich jak Zatoka Admiralicji. W tych środowiskach zawiesina ma istotne znaczenie dla transportu i rozmieszczenia rtęci w kolumnie wody, ponieważ zawieszone cząstki mogą adsorbować, absorbować i zatrzymywać ten pierwiastek, umożliwiając jego przemieszczanie się w systemach wodnych (Saniewska i in., 2014; 2022). **Mikroplankton zdominowany przez okrzemki wolniej akumulował Hg niż SPM (publikacja 1),** co pozwala wnioskować, że w SPM najprawdopodobniej oprócz zawiesiny mineralnej znajdował się również nanoplankton (bakterie i sinice), który stymulował kumulację Hg w SPM. Jednak ten element wymaga dalszych badań. **Stężenie rtęci w planktonie wzrastało wraz ze wzrostem stężenia Hg w wodzie i SPM, co może sugerować morskie pochodzenie Hg (publikacja 1; hipoteza I została częściowo negatywnie zweryfikowana).**

Udział metylortęci w rtęci całkowitej różnił się w zależności od komponentu środowiska: w wodzie wynosił 1,1%, w SPM 0,7%, a w mikroplanktonie 2,4%. Wyniki te potwierdzają wpływ procesów produkcji MeHg w środowisku na uzyskane wyniki. Stężenie metylortęci w wodzie wzrastało wraz z odległością od lodowca, co sugeruje, że **produkcja metylortęci w morzu ma większy wpływ na stężenie tej formy rtęci u podstawy pelagicznego łańcucha pokarmowego niż topniejące lodowce i śnieg (hipoteza I została częściowo negatywnie zweryfikowana) (publikacja 1).** Stężenie metylortęci w SPM również wzrastało wraz z odległością od lodowców, co wskazuje, że **produkcja MeHg in situ w kolumnie wody stanowiła istotne źródło tej formy Hg w zawiesinie, zaś zawiesina generowana przez lodowiec zawiera głównie nieorganiczną formę tego metalu (hipoteza II została częściowo pozytywnie zweryfikowana) (publikacja 1).** Zaobserwowano spadek stężenia metylortęci wraz ze wzrostem masy mikroplanktonu, co potwierdza, że mogło dojść do biologicznego rozcieńczenia MeHg w czasie intensywnego namnażania się organizmów.

Mediana stężenia rtęci całkowitej w mikroplanktonie z Zatoki Admiralicji była 2,5 razy wyższa niż mediana THg w krylu (*Euphausia superba*) z Półwyspu Antarktycznego (publikacja 2). Jednak stężenie THg w mikroplanktonie było porównywalne do poziomów odnotowanych w drapieżnym *Themisto gaudichaudii*. Oba gatunki (*Euphausia superba* i *Themisto gaudichaudii*) należą do makrozooplanktonu i reprezentują kolejne ogniwo w pelagicznej sieci troficznej w porównaniu do

mikroplanktonu zdominowanego przez okrzemki. Kryl wykazywał umiarkowane stężenie rtęci, które różniło się w zależności od wieku i diety ([publikacja 2](#)). W przypadku frakcji rtęci w obu grupach organizmów dominowały formy labilne, potencjalnie biodostępne. Dodatkowo, **w krylu aktywność wulkaniczna obserwowana w badanym obszarze wpływała na udział stabilnej frakcji zawierającej HgS ([publikacja 2](#))**. Zwiększała ona udział tej frakcji, zwłaszcza w młodocianych organizmach żywiących się glonami z lodu morskiego, który podczas topnienia może uwalniać cząstki pochodzenia lądowego wcześniej zdeponowane na jego powierzchni (hipoteza II została częściowo pozytywnie zweryfikowana). Potwierdza to lądowe pochodzenie tej frakcji ([Cichecka i in., 2024](#)). We wszystkich badanych gatunkach kryla, dominującymi frakcjami były frakcje Hg_{F1} i Hg_{F2} , gdzie średni udział pierwszej z nich stanowił od 21% w *T. gaudichaudii* do 48% w *E. superba*. Z kolei udział frakcji Hg_{F2} średnio wahał się od 44% w *E. superba* do 78% w *T. gaudichaudii*. Najwyższy udział frakcji Hg_{F2} zaobserwowano w drapieżnym gatunku *T. gaudichaudii*, co może wskazywać na biomagnifikację tej frakcji rtęci w sieci troficznej. W krylu udział metylortęci w frakcji Hg_{F2} stanowił 31%. Co pozwala wnioskować, że **nie tylko MeHg, ale również inne związki Hg ulegają biomagnifikacji w polarnej pelagicznej sieci troficznej** (hipoteza II została częściowo pozytywnie zweryfikowana).

W bentosowej sieci troficznej skupiono się na najliczniej występujących organizmach, takich jak makrofitobentos, szkarłupnie (rozwgiazdy, jeżowce, węzowidła) i mięczaki (ślimaki), a także zbadano osady powierzchniowe jako tło środowiskowe ([publikacja 3](#)). **Stężenie rtęci całkowitej w osadach było zależne od lokalnych źródeł tego metalu** (hipoteza II została częściowo pozytywnie zweryfikowana). Najwyższe stężenie THg, pięć razy wyższe niż na stacji odniesienia (morskiej), oznaczono na stacji położonej bezpośrednio przy kolonii ptaków morskich oraz w pobliżu pozostałości rosyjskiej kopalni węgla, które prawdopodobnie stanowiły istotne wtórne źródła rtęci w tym rejonie ([publikacja 3](#)). Z kolei na stacji najbliższej lodowca stężenie rtęci w osadach było niższe niż w pozostałych lokalizacjach, pomimo wysokiej zawartości materii organicznej. Sugeruje to, że chociaż lodowiec przyczynił się do zwiększenia zawartości materii organicznej w osadach, jego wpływ na poziom rtęci w osadach był znacznie mniejszy w porównaniu do wpływu kolonii ptaków morskich lub pozostałości kopalni (hipoteza I została negatywnie zweryfikowana, hipoteza II została częściowo pozytywnie zweryfikowana) ([publikacja 3](#)). W przypadku badanych zoobentosowych organizmów morskich najwyższe stężenie rtęci całkowitej oraz metylortęci pomierzono w rozwgiazdach. Dominującą formą rtęci w tych organizmach była frakcja labilna Hg_{F2} , która może ulegać bioakumulacji i może być przenoszona na wyższe poziomy troficzne ([Jędruch i in., 2018](#)). Zauważono, że udział frakcji labilnej Hg_{F2} wzrasta wraz z poziomem troficznym. **Podobnie jak w krylu, również badania Hg w zoobentosie potwierdziły, że nie tylko MeHg ulega biomagnifikacji w morskiej sieci troficznej** (hipoteza III została częściowo pozytywnie zweryfikowana).

Kolejnym celem badań było **określenie czynników wpływających na stężenie i formę rtęci w organizmach z najniższych poziomów troficznych polarnej sieci pokarmowej**, co zostało omówione w [publikacjach 1, 2 i 3](#). Dane literaturowe wskazują, że różnice w stężeniu i formie rtęci między gatunkami mogą wynikać z ich diety i rozmiaru. Jednak w przypadku mikroplanktonu, który obok zawiesiny (prawdopodobnie wzbogaconej w nanoplankton) odpowiadał za efektywne włączanie Hg w morską sieć troficzną, stężenie w planktonie było 40 000 razy wyższe niż w wodzie (40×10^3) ([publikacja 1](#)), **istotnym czynnikiem wpływającym na frakcje Hg było źródło pochodzenia i forma metalu w środowisku**. Frakcja labilna, Hg_{F1} , wykazała ujemną korelację ze stężeniem rozpuszczonej rtęci w wodzie morskiej i dodatnią korelację z rtęcią związaną z zawiesiną. Sugeruje to, że ta frakcja rtęci była adsorbowana na powierzchni mikroplanktonu ([publikacja 1](#)). Zwiększona biomasa

mikroplanktonu, która zapewnia większą powierzchnię sorpcyjną, zwiększyła udział Hg_{F1} w mikroplanktonie, co wskazuje, że rtęć adsorbuje się na dostępnych powierzchniach planktonu (Morel i in., 1998). Dodatkowo, frakcja ta wykazała ujemną korelację z $\delta^{15}N$, co sugeruje, że **atmosferyczne źródła azotu – izotopowo lżejsze niż te pochodzenia morskiego (Jiskra i in., 2019) – prawdopodobnie transportują do morza halogenowe (nieorganiczne) formy rtęci (publikacja 1).**

W następnym ogniwie pelagicznego łańcucha pokarmowego, zooplanktonie, **czynniki takie jak dieta, wiek i rozmiar organizmu miały duży wpływ na stężenie i formę Hg (publikacja 2).** Najwyższe stężenie THg stwierdzono w gatunku *Themisto gaudichaudii*, który jest drapieżny, a zatem narażony na wyższe dawki tego metalu przyswojone wraz z pokarmem. *Euphausia superba* akumulowała więcej metalu niż mniejszy od niej *Thysanoessa macrura* (publikacja 2). **Oprócz diety również stadium rozwoju miało wpływ na stężenia Hg w krylu.** Młodociane osobniki, wykazywały wyższe stężenie rtęci i metylortęci w porównaniu do dorosłych, co można przypisać ich intensywnemu żywieniu i różnicom w mechanizmach eliminacji toksyn (Coelho i in., 2008; Jędruch i in., 2019a; Seco i in., 2019) (publikacja 2). Dorosłe organizmy mogą przekazywać rtęć do swoich jaj w ramach procesów detoksykacji, co może przyczyniać się do wyższych stężeń Hg obserwowanych w najmłodszych stadiach. Potwierdza to najniższe stężenie rtęci stwierdzone w najbardziej dojrzałych stadiach kryla (publikacja 2). **Ponadto „rozcieńczenie” wraz ze wzrostem masy organizmu może również przyczynić się do niższych stężeń Hg w osobnikach dorosłych (hipoteza III została pozytywnie zweryfikowana).** Niemniej jednak, ten aspekt wymaga dalszych badań.

W bentosowym łańcuchu pokarmowym najwyższe stężenie rtęci zaobserwowano w rozgwiżdżach, mimo że nie znajdowały się one na najwyższym poziomie troficznym. Wpłynęła na to ich strategia behawioralna. Rozgwiżdzy są wszystkożerne, a więc są narażone na wyższe stężenia rtęci akumulowane wraz z pokarmem w porównaniu do innych badanych organizmów bentosowych (publikacja 3). Dodatkowo, **długość życia miała istotny wpływ na uzyskane wyniki.** Mimo że ślimaki reprezentują najwyższy poziom troficzny spośród badanych organizmów bentosowych, ich krótsza długość życia (około roku) ogranicza zdolność do akumulacji rtęci w takim samym stopniu jak długożyjące rozgwiżdzy, które mogą żyć nawet kilkadziesiąt lat (Fraussen i Terryn, 2019) (hipoteza III została częściowo pozytywnie zweryfikowana).

Celem pracy było również **zidentyfikowanie czynników wpływających na włączenie i transfer rtęci u podstawy polarnej morskiej sieci pokarmowej**, co zostało omówione w publikacjach 1, 2 i 3. Jednym z kluczowych czynników determinujących włączenie rtęci przez organizmy morskie na początku sieci troficznej była jej forma chemiczna niż samo stężenie rtęci. Metylortęć i labilne formy rtęci, głównie Hg_{F1} i Hg_{F2} , były bardziej biodostępne dla organizmów niż stabilne formy rtęci (Bełdowska i in., 2018; Jędruch et al., 2018). **Frakcje rtęci takie jak Hg_{F1} mogą adsorbować się na powierzchni mikroplanktonu**, co podkreśla znaczenie biomasy organizmów planktonowych i dostępnej powierzchni w procesach akumulacji rtęci (hipoteza III została częściowo pozytywnie zweryfikowana). Współczynnik biokoncentracji (BCF) metylortęci w zawiesinie był dziesięciokrotnie wyższy niż średni BCF dla mikroplanktonu (publikacja 1). Wynika to najprawdopodobniej z faktu, że organizmy nanoplanktonowe (w tym bakterie) obecne w SPM mogą efektywnie prowadzić metylację Hg niż mikroplankton (Monperrus i in., 2007). Podobny trend zaobserwowano dla rtęci całkowitej. **W zooplanktonie najwyższe stężenie rtęci pomierzono w organizmach drapieżnych, co sugeruje, że zachodzi biomagnifikacja Hg w sieci pelagicznej (publikacja 2).** Metylortęć stanowiła średnio 16% rtęci całkowitej w organizmach zooplanktonu. **Proporcja MeHg zmniejszała się wraz z wiekiem**

organizmów, co sugeruje skuteczne mechanizmy demetylacji lub eliminacji tej formy rtęci ([publikacja 2](#)). Dodatkowym czynnikiem wpływającym na zmniejszoną proporcję MeHg wraz z wiekiem mogło być rozcieńczenie stężenia wraz z przyrostem masy organizmów.

Ważnym czynnikiem wpływającym na transfer rtęci w morskiej sieci troficznej były przemiany Hg zachodzące wewnątrz organizmu ([publikacja 3](#); hipoteza III została częściowo pozytywnie zweryfikowana). Spośród organizmów bentosowych rozgwieżdżki miały najwyższe stężenia Hg, przynajmniej 10 razy wyższymi niż w innych badanych organizmach ([publikacja 3](#)), jednak skutecznie radziły sobie z obecnością rtęci, transportując ją do tkanek twardych. **Rozgwieżdżki i jeżowce wykazywały najwyższą efektywność w transferze rtęci do tkanek twardych, przy czym rozgwieżdżki transportowały około 50% rtęci całkowitej do tych tkanek ([publikacja 3](#)).** W przeciwieństwie do tego, ślimaki były mniej efektywne w oczyszczaniu organizmu z Hg, transportując tylko około 10% rtęci całkowitej do tkanek twardych, przy czym toksyczna metylortęć była dominującą formą rtęci w ich muszlach. Ta różnica ma znaczenie dla organizmów drapieżnych i transferu Hg na wyższe szczeble bentosowej sieci troficznej, ponieważ to, czy organizmy spożywają tylko miękkie tkanki, czy cały organizm, wpływa na ilość zakumulowanej rtęci. Obserwacje te sugerują, że **specyficzne cechy biologiczne organizmów bentosowych, takie jak dieta, styl życia i mechanizmy detoksykacyjne, odgrywają kluczową rolę w akumulacji i transferze rtęci w ramach ekosystemów polarnych** (hipoteza III została częściowo pozytywnie zweryfikowana) ([publikacja 3](#)). Dodatkowo, obecność labilnej rtęci (w tym MeHg) w organizmach podkreśla potencjalne ryzyko biomagnifikacji rtęci na wyższych poziomach troficznych.

Wyniki uzyskane w niniejszych badaniach pozwoliły na sformułowanie następujących **wniosków**:

1. Rtęć w wodzie morskiej występowała głównie w formie rozpuszczonej, co sprawia, że jest bardziej biodostępna dla organizmów morskich. Metylortęć stanowiła jedynie 1,1% całkowitej rtęci obecnej w wodzie (zweryfikowana **hipoteza II**);
2. Topniejące lodowce i śnieg, kolonie ptaków oraz kopalnia węgla pełniły rolę dodatkowych źródeł rtęci w strefie przybrzeżnej regionów polarnych. Jednak rtęć uwolniona z tych źródeł różniła się biodostępnością. Hg wyłukana z gleb w pobliżu kolonii ptaków oraz kopalni węgla szybko osadzała się w osadach, czyniąc je lokalnym źródłem tego metalu w bentosowej sieci troficznej. Nie wykazano, aby rtęć pochodząca z topniejących lodowców była efektywnie włączana w pelagiczny czy bentosowy obieg. Potwierdziły to również badania planktonu. Stężenie rtęci całkowitej i metylortęci w planktonie wzrastało wraz ze wzrostem stężenia Hg w wodzie i SPM, co może sugerować morskie pochodzenie Hg (negatywnie zweryfikowana **hipoteza I**);
3. Dominującą formą rtęci w badanych organizmach była forma labilna (Hg_{F2}), która jest potencjalnie bioakumulowana i może być przenoszona na wyższe poziomy troficzne. Oprócz metylortęci również inne związki rtęci, wbudowane w tkanki organizmów, mogą ulegać biomagnifikacji. Potwierdza to procentowy udział MeHg we frakcji Hg_{F2} , który wzrastał wraz z poziomem troficznym – od 0.8% w zawieszynie do 31% w zooplanktonie drapieżnym i 58% w zoobentosie (ślimaki). Wskazuje to na to, że inne formy rtęci niż MeHg są kumulowane w organizmach w obu sieciach pokarmowych – pelagicznej i bentosowej (zweryfikowana **hipoteza III**);

4. Procesy akumulacji i transferu rtęci w sieci pokarmowej ekosystemów polarnych są złożone i zależą od specyficznych cech biologicznych organizmów, takich jak dieta, wielkość, długość życia i mechanizmy detoksykacyjne (zweryfikowana **hipoteza III**);
5. Kluczowym czynnikiem wpływającym na stężenie i formę rtęci w organizmach bentosowych była efektywność eliminacji rtęci z organizmu. Rozgwiazdy i jeżowce były bardziej efektywne w transferze rtęci do twardych tkanek niż ślimaki, co wpływało na dalszą biomagnifikację Hg w bentosowej sieci troficznej (zweryfikowana **hipoteza III**).