

Załącznik nr 2

Autoreferat

Dr Dominika Saniewska
Wydział Oceanografii i Geografii
Uniwersytet Gdański
Al. Piłsudskiego 46
81-378 Gdynia

Gdynia 2024



1. Imię i nazwisko

Dominika Maria Saniewska (nazwisko panięskie Murawiec)

ORCID: 0000-0002-0630-9602

Scopus: 36247937300

Web of Science ResearcherID: G-1472-2015

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

Magister, kierunek oceanografii w zakresie oceanografii fizycznej, Wydział Biologii, Geografii i Oceanologii, Uniwersytet Gdański, 2007.

Praca magisterska *Rtęć w otwartych wodach Morza Bałtyckiego* wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Lucyny Falkowskiej.

Doktor nauk o Ziemi w zakresie Oceanologii, Wydział Oceanografii i Geografii, Uniwersytet Gdański, 2013.

Rozprawa doktorska *Drogi transportu rtęci do strefy brzegowej Zatoki Gdańskiej* wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Lucyny Falkowskiej. Promotor pomocniczy dr Magdalena Bełdowska (obecnie profesor). Praca doktorska obroniona z wyróżnieniem.

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych

2015 – 2017	adiunkt – pracownik naukowy (postdoc) Wydział Oceanografii i Geografii Uniwersytetu Gdańskiego
2017 – 2020	adiunkt – pracownik naukowo-dydaktyczny (0,5 etatu) Wydział Oceanografii i Geografii Uniwersytetu Gdańskiego
2020 – obecnie	adiunkt – pracownik badawczo-dydaktyczny (cały etat) Wydział Oceanografii i Geografii Uniwersytetu Gdańskiego

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r.

Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.)

4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

Czynniki kształtujące dopływ i przemiany związków rtęci w morzu

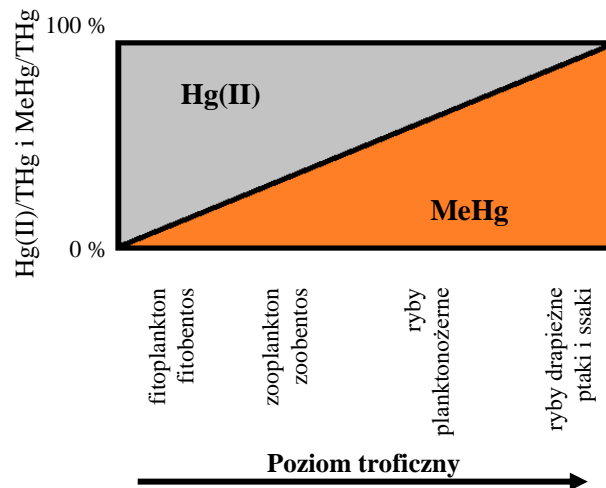
4.2. Osiągnięcie naukowe

Moja praca naukowa koncentruje się wokół zagadnień związanych z przemianami rtęci (Hg) w przyrodzie ze szczególnym uwzględnieniem strefy kontaktu lądu, morza i atmosfery. Rtęć jest jednym z najbardziej toksycznych pierwiastków (WHO, 2020), dlatego problem jej emisji do środowiska, rozprzestrzeniania i transformacji wzbudza od wielu lat ogromne zainteresowanie. Jednak po dziesięcioleciach badań i starań włożonych w zrozumienie obiegu rtęci w ekosystemie, pewne aspekty tych procesów nadal pozostają niedostatecznie poznane (Obrist i in., 2018; Bank, 2020). Wynika to w dużym stopniu z zakresu prowadzonych badań. Rtęć w przyrodzie występuje w niskich stężeniach oraz w wielu formach chemicznych. Znajomość tych form ma kluczowe znaczenie dla zrozumienia transformacji, jakim metal ten ulega w środowisku, a także jego biodostępności (Lu i in., 2001).

Pomimo świadomości złożoności obiegu rtęci w przyrodzie, dotychczasowe badania skupiają się głównie na analizie stężenia rtęci całkowitej oraz metylortęci, czyli jednej z najbardziej toksycznych form Hg (Boening, 2000). Spowodowane jest to czasochłonnością i wysokimi kosztami analizy specjacyjnej Hg. W rezultacie przemiany rtęci nieorganicznej, która jest dominującą formą Hg w próbkach abiotycznych i organizmach w pierwszych ogniwach łańcucha troficznego (Rys. 1), pozostają wciąż mało rozpoznane. Wobec tego uważam, że **moim największym osiągnięciem naukowym jest wykazanie, że we wszystkich badanych próbkach środowiskowych dominowały labilne frakcje rtęci, które ulegały transformacjom w środowisku. Rozpoznałam również czynniki kształtujące dopływ związków rtęci do morza i ich transfer w morskiej sieci troficznej.** Badania te stały się możliwe do przeprowadzenia dzięki opracowaniu przez zespół, którego jestem członkiem, prostej i stosunkowo szybkiej metody frakcjonowania rtęci z wykorzystaniem standardowego analizatora rtęci oraz wdrożenie tego rozwiązania do badań w szerokim spektrum próbek środowiskowych. **Za sukces uważam również zastosowanie tej metody w badaniach rtęci w próbkach biologicznych.** Do tej pory wyżej opisana procedura była stosowana jedynie do analizy gleb i osadów. Wzrastająca liczba cytowań artykułów metodycznych (**publikacja O1-O4**; Tabela 1) wskazuje na to, że opracowana metoda została zauważona przez naukowców z innych ośrodków badawczych.


Podstawą niniejszej rozprawy habilitacyjnej jest cykl jedenastu artykułów opublikowanych w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, które zostały przedstawione w punkcie 4.3. oraz w Tabeli 1. W pięciu z publikacji byłam pierwszym lub korespondencyjnym autorem, a w pozostałych sześciu pełniłam opiekę merytoryczną podczas analiz rtęci i metylortęci, interpretacji wyników oraz tworzenia manuskryptów. Na moje osiągnięcie naukowe składają się cztery publikacje opisujące działania podjęte w celu opracowywania metody frakcjonowania rtęci z wykorzystaniem termicznej desorpcji i

spektroskopii absorpcji atomowej, jak również problemy z tym związane (**O1-O4**). W kolejnych siedmiu pracach skupiam się na przemianach rtęci i jej związków (w tym metylortęci) w środowisku naturalnym (**O5-O11**).



Rys. 1. Udział procentowy rtęci nieorganicznej (Hg(II)) i metylortęci (MeHg) w rtęci całkowitej (THg) w organizmach z różnych poziomów troficznych (rysunek poglądowy, opracowanie własne na podstawie Mason i in., 1995)

4.3. Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego

O1. Saniewska D. , Bełdowska M., 2017. *Mercury fractionation in soil and sediment samples using thermo-desorption method*. Talanta 168, 152-161. doi: 10.1016/j.talanta.2017.03.026.

Mój wkład w powstanie publikacji naukowej obejmował: współtworzenie koncepcji badań i formułowanie problemu badawczego, pobranie próbek oraz przygotowanie materiału do analiz chemicznych, opracowanie metody frakcjonowania rtęci oraz wdrożenie jej do badań próbek gleb i osadów, graficzne i statystyczne opracowanie wyników, interpretacja uzyskanych wyników, współtworzenie manuskryptu, pełnienie funkcji autora korespondencyjnego.

O2. Bełdowska M., Saniewska D., Gębka K., Kwasigroch U., Korejwo E., Kobos J., 2018. *Simple screening technique for determination of adsorbed and absorbed mercury in particulate matter in atmospheric and aquatic environment*. Talanta 182, 340-347. doi: 10.1016/j.talanta.2018.01.082.


Mój wkład w powstanie publikacji naukowej obejmował: udział w tworzeniu koncepcji badań i formułowaniu problemu badawczego, przygotowanie materiału do analiz chemicznych, opracowanie metody frakcjonowania rtęci oraz wdrożenie jej do badań próbek zawiesiny i aerozoli, interpretacja uzyskanych wyników, współtworzenie manuskryptu.

O3. Jędruch A., Bełdowska M., Kwasigroch U., Normant-Saremba M., **Saniewska D.**, 2018. *Mercury fractionation in marine macrofauna using thermodesorption technique: Method and its application.* Talanta 189, 534-542. doi: 10.1016/j.talanta.2018.07.047.


Mój wkład w powstanie publikacji naukowej obejmował: współdział w tworzeniu koncepcji badań i formułowaniu problemu badawczego, opiekę merytoryczną podczas opracowania metody frakcjonowania rtęci oraz wdrożenie jej do badań próbek makrofauny, współdział w analizach chemicznych (analiza metylortęci w wybranych próbkach), współdział w interpretacji uzyskanych wyników (w szczególności omówienie zależności pomiędzy stężeniami metylortęci i stężeniami labilnej frakcji rtęci 1b oraz potencjalnego wykorzystania frakcjonowania rtęci do typowania próbek przeznaczonych do analizy metylortęci), współtworzenie manuskryptu.

O4. Wilman B., **Saniewska D.**, Pyta H., Wysiecki D., Bełdowska M., 2023. *Mercury fractionation - Problems in method application.* Marine Pollution Bulletin 187, 114560. doi: 10.1016/j.marpolbul.2022.114560.

Mój wkład w powstanie publikacji naukowej obejmował: współdział w tworzeniu koncepcji badań, formułowaniu problemu badawczego, opiekę merytoryczną podczas opracowania metody frakcjonowania rtęci oraz wdrożenie jej do badań szerokiego spektrum próbek środowiskowych, współdział w interpretacji uzyskanych wyników (w szczególności omówienie zależności pomiędzy stężeniami metylortęci i stężeniami labilnej frakcji rtęci 1b oraz potencjalnego wykorzystania frakcjonowania rtęci do typowania próbek przeznaczonych do analizy metylortęci), współtworzenie manuskryptu.

O5. Korejwo E., **Saniewska D.** , Bełdowska M., 2020. *Fractionation of mercury in aerosols of the southern Baltic coastal zone.* Atmospheric Environment 235, 117623. doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117623.

Mój wkład w powstanie publikacji naukowej obejmował: stworzenie koncepcji badań i sformułowanie problemu badawczego, wprowadzenie i walidację metody frakcjonowania rtęci oraz wdrożenie jej do badań próbek aerozoli, opiekę merytoryczną podczas analiz chemicznych, pomoc w interpretacji uzyskanych wyników, współtworzenie manuskryptu, pełnienie funkcji autora korespondencyjnego.

O6. **Saniewska D.** , Gębka K., Bełdowska M., Siedlewicz G., Bełdowski J., Wilman B., 2019. *Impact of hydrotechnical works on outflow of mercury from the riparian zone to a river and input to the sea.* Marine Pollution Bulletin 142, 361-376. doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.03.059.

Mój wkład w powstanie publikacji naukowej obejmował: stworzenie koncepcji badań i sformułowanie problemu badawczego, pobranie próbek oraz przygotowanie materiału do badań, analizy chemiczne,

graficzne i statystyczne opracowanie wyników, interpretację uzyskanych wyników, współtworzenie manuskryptu, pełnienie funkcji autora korespondencyjnego.

- O7. Saniewska D.** ✉, Bełdowska M., Szymczak E., Kuliński K., Bełdowski J., Voss M., Pryputniewicz-Flis D., Burska D., 2022. *Processes affecting the transformation of mercury in the coastal zone in the vicinity of two river mouths in the southern Baltic Sea*. *Marine Chemistry* 238, 104065. doi: 10.1016/j.marchem.2021.104065.

Mój wkład w powstanie publikacji naukowej obejmował: stworzenie koncepcji badań i sformułowanie problemu badawczego, częściowe pobranie próbek (próbki z ujścia rzeki Redy), przygotowanie materiału do badań, analizy chemiczne, graficzne i statystyczne opracowanie wyników, interpretację uzyskanych wyników, współtworzenie manuskryptu, pełnienie funkcji autora korespondencyjnego.

- O8. Korejwo E., Saniewska D.,** Bełdowski J., Bałazy P., Saniewski M., 2022. *Mercury concentration and speciation in benthic organisms from Isfjorden, Svalbard*. *Marine Pollution Bulletin* 184, 114115. doi: 10.1016/j.marpolbul.2022.114115.

Mój wkład w powstanie publikacji naukowej obejmował: stworzenie koncepcji badań i sformułowanie problemu badawczego, wprowadzenie i walidację metody frakcjonowania rtęci oraz analizy metylortęci, a także wdrożenie ich do badań próbek osadów morskich i bentosu, opiekę merytoryczną podczas przygotowania materiału do badań oraz podczas analiz chemicznych, pomoc w interpretacji uzyskanych wyników, współtworzenie manuskryptu.


- O9. Grajewska A., Falkowska L., Saniewska D.,** Pawliczka I., 2019. *Changes in total mercury, methylmercury, and selenium blood levels during different life history stages of the Baltic grey seal (*Halichoerus grypus grypus*)*. *Science of the Total Environment* 676, 268-277. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.04.204.

Mój wkład w powstanie publikacji naukowej obejmował: współudział w tworzeniu koncepcji badań i formułowaniu problemu badawczego, wprowadzenie i walidację metody analizy metylortęci oraz wdrożenie jej do badań próbek krwi, opiekę merytoryczną podczas przygotowania materiału do badań oraz analiz metylortęci, pomoc w interpretacji uzyskanych wyników, współtworzenie manuskryptu.

- O10. Grajewska A., Falkowska L., Saniewska D.,** Pawliczka I., 2020. *Fur and faeces – Routes of mercury elimination in the Baltic grey seal (*Halichoerus grypus grypus*)*. *Science of the Total Environment* 717, 37050. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137050.

Mój wkład w powstanie publikacji naukowej obejmował: współudział w tworzeniu koncepcji badań i formułowaniu problemu badawczego, wprowadzenie i walidację metody frakcjonowania rtęci oraz analizy metylortęci i wdrożenie ich do badań próbek sierści i odchodów, opiekę merytoryczną podczas

przygotowania materiału do badań oraz analiz metylortęci, współudział w analizach chemicznych (oznaczenie 5 frakcji rtęci w próbkach odchodów i sierści), pomoc w interpretacji uzyskanych wyników, współtworzenie manuskryptu.

O11. Jarzynowska M., **Saniewska D.** , Fudala K., Wilman B., Bałazy P., Płonska P., Saniewski M., 2023. *Mercury and methylmercury in birds and marine mammals inhabiting the coastal zone of the two King George Island's bays Admiralty and King George Bay (maritime Antarctic)*. *Marine Pollution Bulletin* 193, 115237. doi: 10.1016/j.marpolbul.2023.115237.

Mój wkład w powstanie publikacji naukowej obejmował: stworzenie koncepcji badań i sformułowanie problemu badawczego, pobranie próbek, wprowadzenie i walidację metody analizy metylortęci i wdrożenie jej do badań próbek skorupki, piór, sierści i odchodów, opiekę merytoryczną podczas analiz chemicznych, pomoc w interpretacji uzyskanych wyników, współtworzenie manuskryptu, pozyskanie funduszy na badania, pełnienie funkcji autora korespondencyjnego.

Tabela 1 Lista opublikowanych prac składających się na osiągnięcie habilitacyjne wraz z liczbą cytowań wg bazy Scopus na dzień 25.03.2024 (w nawiasie liczba cytowań bez autocytowań), punktami MNiSW i Impact Factor przypisany czasopismom w roku ukazania się publikacji.

No	Czasopismo	Rok wydania	Liczba cytowań	Punktacja MNiSW/MEiN	IF
O1	Talanta	2017	50 (37)	<u>40</u>	4,224
O2	Talanta	2018	37 (27)	<u>40</u>	4,916
O3	Talanta	2018	23 (17)	<u>40</u>	4,916
O4	Marine Pollution Bulletin	2023	6 (5)	140	5,8
O5	Atmospheric Environment	2020	7 (3)	100	4,039
O6	Marine Pollution Bulletin	2019	12 (6)	100	4,049
O7	Marine Chemistry	2022	10 (8)	140	3,0
O8	Marine Pollution Bulletin	2022	4 (3)	100	5,8
O9	Science of the Total Environment	2019	22 (19)	200	6,551
O10	Science of the Total Environment	2020	9 (7)	200	7,963
O11	Marine Pollution Bulletin	2023	0 (0)	140	5,8
			Σ 180 (132)	Σ 1240	Σ 57,058
				<u>w tym 120 pkt.</u>	
				<u>wg starej</u>	
				<u>punktacji</u>	

4.4. Omówienie celu naukowego oraz wyników prac stanowiących osiągnięcie habilitacyjne

Rtęć (Hg) jest silnie toksycznym zanieczyszczeniem obecnym w ekosystemach lądowych i wodnych całego świata. Wynika to z charakterystycznych właściwości tego pierwiastka: lotności, trwałości i wysokiej toksyczności (zwłaszcza jej organicznych form). Do dziś nie wykazano, aby Hg i jej związki pełniły jakiegokolwiek pozytywne funkcje fizjologiczne w organizmach żywych. Wiadomo natomiast, że jest ona toksyczna w każdej formie. Rtęć wykazuje właściwości neurotoksyczne, mutagenne, cytotoksyczne, nefrotoksyczne i alergizujące, może również zaburzać działanie układu mięśniowego oraz wielu enzymów i białek. Pierwiastek ten jest szczególnie niebezpieczny dla kobiet w ciąży, ponieważ przenika przez barierę łożyskową, wywołując embriotoksyczne i teratogenne działanie na płód (Scheuhammer i in., 2007).

Rtęć emitowana jest do środowiska głównie w formie nieorganicznej (Hg^0). Jest to stabilna forma Hg, która w normalnych warunkach jest lotna i nierozpuszczalna w wodzie. Sprawia to, że Hg^0 może przebywać w atmosferze wiele miesięcy i być transportowana na duże odległości od źródła emisji. W wyniku przemian zachodzących w atmosferze Hg^0 utlenia się do formy reaktywnej – Hg^{2+} , która znacznie szybciej niż Hg^0 ulega depozycji atmosferycznej (Selin, 2009). Rtęć zdeponowana na powierzchni lądu lub wody może podlegać metylacji mikrobiologicznej. W wyniku tego procesu powstaje jedna z najbardziej toksycznych form rtęci - metylortęć (MeHg), która następnie może ulegać biomagnifikacji w sieci troficznej (Gworek i Rateńska, 2009). Szczególnie wrażliwe na zanieczyszczenie rtęcią są ekosystemy wodne, gdzie Hg ulega bioakumulacji i biomagnifikacji na każdym poziomie łańcucha troficznego. W konsekwencji tych procesów stężenie rtęci mierzone w drapieżnych rybach, ptakach i ssakach morskich jest nawet 1 000 000 razy wyższe niż w otaczającym środowisku (Boening, 2000). Globalnie spożywanie ryb i owoców morza jest główną drogą wprowadzania Hg do organizmu człowieka. Z tego też powodu problem rtęci poruszany jest głównie w kontekście skażenia mórz i oceanów, ponieważ to właśnie z tych akwenów pochodzi większość spożywanych produktów rybnych.

Badania nad rtęcią w morzu skupiają się głównie na próbkach abiotycznych (woda i osady) oraz na organizmach z wyższych szczebli piramidy troficznej. Mało rozpoznane są przemiany rtęci w pierwszych ogniwach sieci troficznej. Jest to istotna luka w wiedzy, ponieważ na tym etapie metal ten ulega bioakumulacji ze środowiska w największym stopniu (Scheuhammer i in., 2007). Kolejnym problemem jest również fakt, że większość naukowców koncentruje się na analizie stężenia rtęci całkowitej oraz metylortęci w organizmach, podczas gdy dominującą formą rtęci w próbkach nieożywionych oraz w początkowych ogniwach sieci troficznej jest rtęć nieorganiczna (Hg^{2+}) (Rys. 1). W związku z tym, pomimo dziesięcioleci badań i starań włożonych w zrozumienie obiegu rtęci w przyrodzie, pewne jego aspekty nadal pozostają niedostatecznie poznane (Obrist i in., 2018; Bank, 2020). Liczne badania wykazały, że stężenie

rtęci całkowitej w atmosferze i w wodzie nie przekłada się na stężenie tego metalu w organizmach z wyższych ogniw sieci troficznej bytujących w tych środowiskach (Wang i in., 2019; Wu i in., 2019). Te rozbieżności w dużym stopniu wynikają z formy, w jakiej Hg występuje w przyrodzie, ponieważ każda z nich różni się między sobą właściwościami fizycznymi i chemicznymi tj. rozpuszczalnością, stabilnością termiczną, biodostępnością czy toksycznością (Biester i in., 1999). **Dlatego właśnie forma metalu ma bezpośredni wpływ na jego transport i przemiany zachodzące w środowisku przyrodniczym.**

Znanych jest wiele metod analizy specyficjnej rtęci, spośród których najczęściej stosowane są: ekstrakcja sekwencyjna, absorpcyjna spektroskopia rentgenowska oraz termiczna desorpcja połączona ze spektroskopią absorpcji atomowej. Specyfika tych metod (czasochłonność, koszty, wysokie ryzyko kontaminacji, brak standaryzacji procedur itp.) sprawiła, że pomimo wartości merytorycznej uzyskanych wyników, techniki te są rzadko wykorzystywane w rutynowych badaniach, co w dużym stopniu ogranicza zrozumienie obiegu rtęci w środowisku. Spośród trzech wymienionych metod najbardziej rozpowszechniona jest termiczna desorpcja rtęci połączona ze spektroskopią absorpcji atomowej, która od kilkudziesięciu lat stosowana jest w badaniach rtęci w próbkach gleb i osadów (Windmöller i in., 1996; Biester i in., 1999; Reis i in., 2012; Sedlar i in., 2015). Jest to metoda, w której związki Hg identyfikuje się na podstawie temperatury, w której zostają uwolnione z próbki, przy czym pomiary te przeprowadzane są w różnych warunkach w samodzielnie skonstruowanych piecach/grzałkach. Jak wynika z literatury (Biester i Scholz, 1997; Shuvaeva i in., 2008), warunki panujące podczas badań (masa próbki, szybkość ogrzewania, natężenie przepływu, rodzaj gazu itp.) mogą przyczyniać się do różnic w uzyskanych wynikach. Rozmaitość procedur stosowanych przez badaczy skutkowałą dużą liczbą nieporównywalnych danych. **Dlatego głównym zamysłem moich badań było opracowanie metody frakcjonowania rtęci w oparciu o dostępny na rynku automatyczny analizator rtęci, w którym można kontrolować temperaturę spalania próbki bez konieczności ingerencji w oprogramowanie oraz wdrożenie tej metody do badań szerokiego spektrum próbek środowiskowych (w tym dla próbek biologicznych, w których związki rtęci nie były badane jeszcze tą metodą).** Moim celem była standaryzacja warunków analizy, a tym samym uzyskanie porównywalnych wyników badań pomiędzy laboratoriami. Równocześnie pracowałam nad wprowadzeniem i walidacją metody analizy metylortęci w naszym laboratorium. Chciałam porównać użyteczność wyników uzyskanych obiema metodami (termicznego frakcjonowania Hg z analizą MeHg) w interpretacji przemian rtęci zachodzących w środowisku. Powyższe informacje skłoniły mnie do postawienia następujących hipotez badawczych:

1. Frakcjonowanie rtęci z wykorzystaniem termicznej desorpcji połączonej ze spektroskopią absorpcji atomowej jest metodą, która ma zastosowanie do analiz form rtęci w szerokim spektrum próbek środowiskowych (w tym do próbek biologicznych).
2. Pomiar frakcji rtęci jest metodą alternatywną do czasochłonnej i kosztownej analizy metylortęci.
3. Identyfikacja źródeł rtęci w atmosferze i przemian zachodzących w tym środowisku jest możliwa dzięki frakcjonowaniu Hg w aerozolach.
4. Mobilność rtęci w systemach rzecznych, transformacje jej związków w środowisku wodnym oraz włączenie ich w morską sieć troficzną są determinowane przez udział poszczególnych frakcji Hg w glebie, zawiesinie i osadach.
5. Zróżnicowany udział poszczególnych frakcji rtęci w ekosystemie dostarcza informacji dotyczących biodostępności Hg w środowisku, jak również jest wskaźnikiem dróg wnikania i eliminacji tego metalu z organizmów żywych.

W celu weryfikacji powyższych hipotez wyznaczyłam następujące zadania badawcze:

1. Opracowanie metody frakcjonowania rtęci w próbkach gleb i osadów o wysokiej zawartości materii organicznej, zawiesiny rzecznej i morskiej, aerozoli oraz organizmów morskich z różnych poziomów troficznych z wykorzystaniem seryjnie produkowanego automatycznego analizatora Hg.
2. Porównanie udziału labilnych frakcji rtęci ze stężeniami metylortęci w próbkach biologicznych.
3. Rozpoznanie poszczególnych frakcji rtęci występujących w aerozolach oraz czynników wpływających na transformacje Hg i jej dopływ do morza.
4. Określenie udziału frakcji rtęci w systemach rzecznych oraz czynników kształtujących ich dopływ do morza, a także przemiany zachodzące w strefie brzegowej w rejonie ujść rzecznych.
5. Wyznaczenie głównych czynników kontrolujących bioakumulację, transfer i transformacje rtęci w morskiej sieci troficznej.

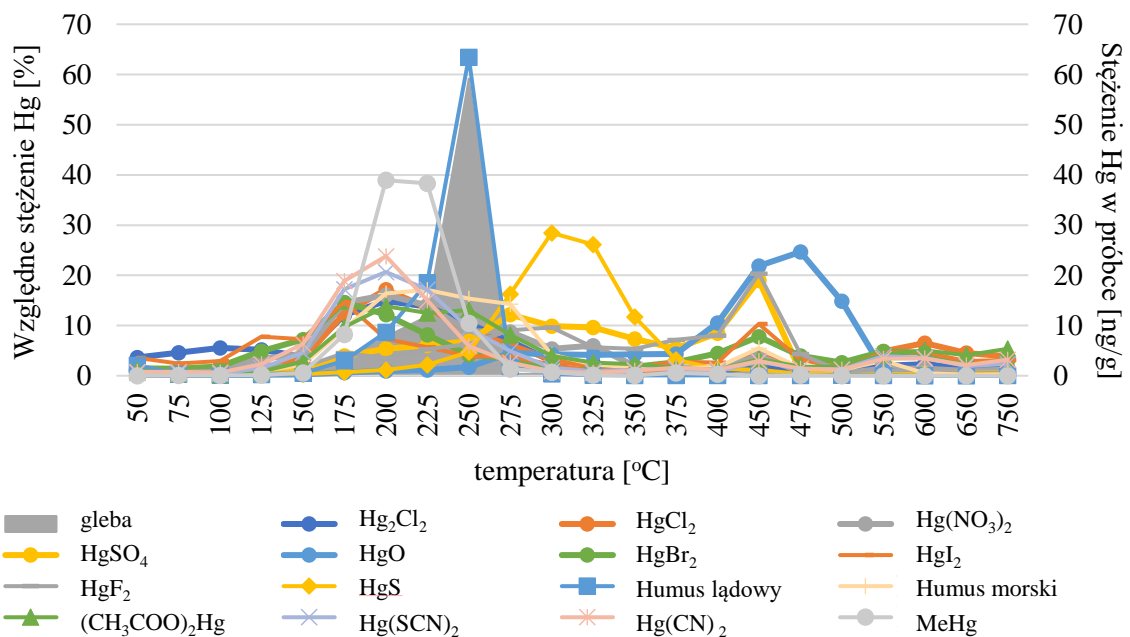
Opracowanie metody frakcjonowania rtęci w próbkach środowiskowych

Aby zweryfikować postawione hipotezy, konieczne było opracowanie metody frakcjonowania rtęci w szerokim spektrum próbek środowiskowych (**zadanie 1**). W badaniach postanowiłam wykorzystać dostępny na rynku automatyczny analizator rtęci, w którym można kontrolować temperaturę spalania próbki bez konieczności ingerencji w oprogramowanie. Pierwszym etapem prac było opracowanie metody termicznego frakcjonowania rtęci w próbkach gleb i osadów. Próbowałam wdrożyć na naszym analizatorze technikę wcześniej zaproponowaną przez Reis i in. (2012). Była ona opracowana do badań próbek gleby o

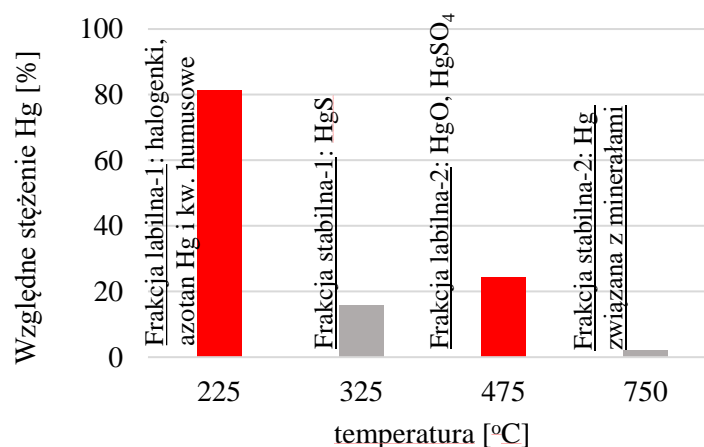
wysokich stężeniach rtęci (67-126 000 ng/g s.m.). Niestety, w przypadku środowiskowych próbek gleby z północnej Polski, cechujących się niskim stężeniem rtęci ($Hg < 250$ ng/g s.m.), metoda ta nie sprawdziła się ze względu na niezadowalający odzysk - 64% (**publikacja O1**). Optymalizacji wymagał czas ogrzewania próbki. Badania wykazały, że czas ten musi być rozbity na dwa człony – czas potrzebny do osiągnięcia docelowej/zadanej temperatury (t_1) oraz czas wygrzewania próbki w zadanej temperaturze (t_2). Pierwszy czas (t_1) był kluczowy, aby uniknąć przegrzania próbki oraz samozapłonu. Zaobserwowano, że przy zbyt krótkim czasie t_1 temperatura docelowa mogła zostać przekroczona nawet o kilkadziesiąt stopni Celsjusza, co zakłócało analizy przy wyższych temperaturach i utrudniało interpretację wyników. Dodatkowo w próbkach gleby o wysokiej zawartości materii organicznej ($MO > 20\%$) między 225°C a 250°C dochodziło do samozapłonu próbki, co prowadziło do dużego rozrzutu uzyskanych wyników (ponieważ proces ten zachodził z różną intensywnością) i problemów z analizami frakcji Hg w wyższych temperaturach. Drugi czas (t_2) był istotny ze względu na odzysk analizy. Gdy czas t_2 był zbyt krótki, odzysk wyliczany jako suma wszystkich frakcji rtęci był niezadowalający w porównaniu z wyznaczonym stężeniem rtęci całkowitej (66,2%). Po wydłużeniu czasu t_2 odzysk z frakcjonowania Hg wzrósł do 98,5%. Optymalizacja czasów ogrzewania t_1 i t_2 pozwoliła uzyskać satysfakcjonujące wyniki frakcjonowania rtęci w próbkach gleby w porównaniu do metody zaproponowanej przez Reis i współpracowników (2012) (**publikacja O1**).

Kolejnym krokiem badań było sprawdzenie zoptymalizowanej metody frakcjonowania Hg na wzorcach rtęci (trzydzieści wzorców syntetycznych i dwa naturalne) oraz próbkach środowiskowych (trzy próbki gleby o różnych stężeniach Hg). Wykazano, że 22-stopniowa metoda frakcjonowania rtęci nie pozwoliła na precyzyjne określenie poszczególnych związków Hg w badanych próbkach. Wynikało to z faktu, że wiele związków Hg osiągało maksymalne stężenia w tych samych temperaturach (Rys. 2). Dodatkowo tę metodę można stosować do próbek stałych o stężeniu rtęci wyższym niż 50 ng/g s.m. (masa próbki ≥ 100 mg) (**publikacja O1**). W przypadku próbek środowiskowych jest to dość wysoka wartość stężenia Hg (Jędruch i in., 2021). Ponadto 22-stopniowa metoda frakcjonowania rtęci była czasochłonna - analiza jednej próbki w trzech powtórzeniach trwała ponad 18 godzin. Dlatego też następnym krokiem badań było opracowanie skróconej metody frakcjonowania bazującej na ocenie zawartości określonych grup związków (frakcji) Hg w próbkach stałych. W tym celu, opierając się na wynikach zaprezentowanych na rysunku 2, wyznaczono cztery graniczne temperatury (225 , 325 , 475 i 750°C) pozwalające na rozdzielanie grup związków o podobnych właściwościach (Rys. 3). Pierwszą frakcją rtęci, ulegającą rozkładowi przy najniższej temperaturze (225°C), stanowiły związki labilne (głównie halogenki i azotan rtęci, Hg w połączeniach z materią organiczną oraz metylortęć) (Rys. 3). Dlatego właśnie tę grupę związków Hg nazwano *labilna-1*. W kolejnej temperaturze (325°C) rozpadowi ulegał siarczek rtęci (HgS)

(Rys. 3). Związek ten jest uważany za jedną z najbardziej stabilnych form rtęci w środowisku (Ebinghaus i in., 1999), w związku z czym frakcję tę określono mianem *stabilna-1*. W temperaturze 475°C rozpadowi ulegały siarczan i tlenek rtęci (HgSO_4 , HgO) (Rys. 3). Podobnie jak grupa pierwsza, są to związki labilne, dlatego nazwano je frakcją *labilna-2*. W zakresie temperatur 500-750°C nie zaobserwowano piku żadnego z badanych wzorców (Rys. 2), jednak był on widoczny w próbkach gleb (Rys. 3), co tłumaczono uwalnianiem Hg silnie związanej z minerałami. Dlatego właśnie tej frakcji nadano nazwę *stabilna-2*.



Rys. 2. Termogram dla próbek gleb oraz wzorców rtęci uzyskany 22-stopniową metodą frakcjonowania (opracowanie własne na podstawie publikacji O1)

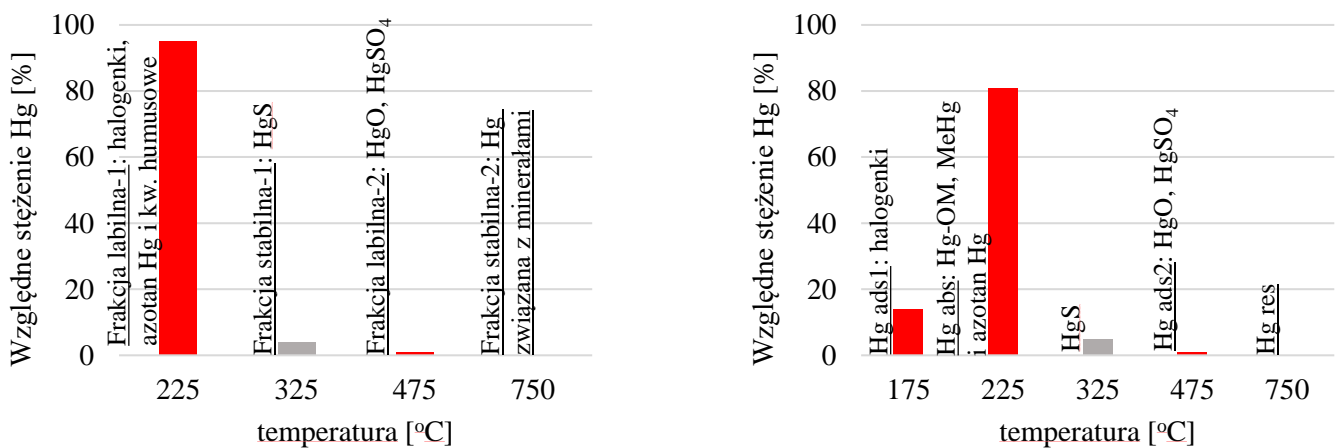


Rys. 3. Termogram dla próbek gleb uzyskany 4-stopniową metodą frakcjonowania (opracowanie własne na podstawie publikacji O1)

Następnie metoda ta została sprawdzona na próbkach środowiskowych (próbki gleb, piasek z plaży, osady klifowe i morskie) (**publikacja O1**). Wykazano, że opracowana przez nas 4-stopniowa metoda frakcjonowania może być stosowana do analizy stężenia czterech grup związków rtęci (frakcji) o podobnych właściwościach w próbkach stałych o stężeniu Hg 2,4 ng/g s.m. lub wyższym (przy odważce 100-400 mg). Metoda ta ma zadowalający odzysk (>90%), a granica jej wykrywalności wynosi 0,26 ng/g s.m. Opisana metoda jest szybsza (analiza jednej próbki w trzech powtórzeniach zajmuje ok. 3h) i tańsza (nie wymaga użycia odczynników, dzięki czemu ogranicza również możliwość kontaminacji próbki) od alternatywnych metod specjacji rtęci. **Z mojego punktu widzenia kluczową zaletą tej metody jest jednak fakt, że została ona wprowadzona na analizatorze rtęci powszechnie stosowanym w laboratoriach badawczych.** Pozwala to na standaryzację procedury analitycznej, a co za tym idzie, wyniki uzyskiwane tą metodą w różnych laboratoriach mogą być ze sobą porównywane. Sprawia to, że technika ta może znaleźć szerokie zastosowanie w laboratoriach zajmujących się biogeochemicznymi przemianami rtęci w środowisku (**publikacja O1**).

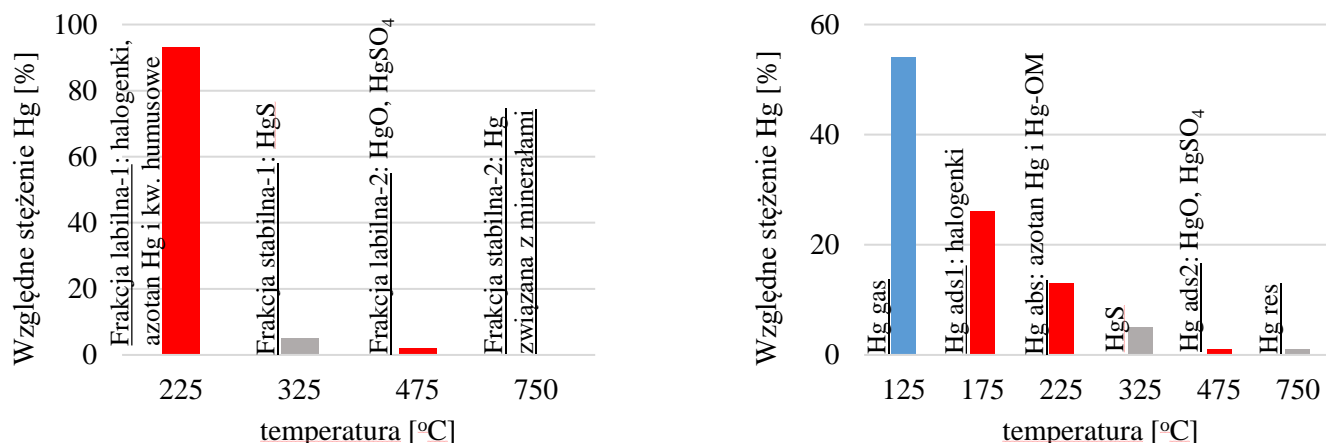
Kolejnym krokiem prowadzonych badań było zweryfikowanie, czy opracowana przez nas 4-stopniowa metoda frakcjonowania Hg może być stosowana również w analizie zawiesiny rzecznej i morskiej oraz aerozoli (**zadanie 1**). Zarówno aerozole w atmosferze, jak i cząstki zawiesiny w wodzie, są bardzo ważnymi nośnikami rtęci. Rozpoznanie frakcji, w jakich rtęć występuje w tych próbkach, jest więc kluczowe, aby ustalić źródło ich pochodzenia oraz zrozumieć przemiany Hg w nich zachodzące (**zadanie 3 i 4**). Niestety, wyniki uzyskane z wykorzystaniem 4-stopniowej metody frakcjonowania Hg w próbkach zawiesiny rzecznej i morskiej oraz aerozoli nie były zadowalające. W próbkach tych dominowała frakcja rtęci labilna-1 (89 – 98%) (Rys. 4a i 5a). Wynika z tego, że 4-stopniowa metoda frakcjonowania Hg okazała się mało przydatna w badaniach zawiesiny oraz aerozoli, dlatego celem dalszych badań było opracowanie i walidacja metody termicznej desorpcji do oceny frakcji rtęci w zawieszynie oraz aerozolach (**zadanie 1**). Bazując na wynikach analiz z wykorzystaniem 22-stopniowej metody frakcjonowania Hg, przeprowadzonych w szerokim spektrum próbek środowiskowych (zawiesina rzeczna i morska, fitoplankton, makrofitobentos), wyznaczono pięć granicznych temperatur (175, 225, 325, 475 i 750°C) (Rys. 4b; **publikacja O2**). Wykazano, że w temperaturach do 175°C uwalniana jest głównie rtęć *zaadsorbowana na cząstkach* (Hg_{ADS1}), a składają się na nią głównie halogenki rtęci. Są to najbardziej labilne związki Hg, które tworzą przeważnie luźne związki powierzchniowe z zawieszyną, i mogą być częściowo wchłaniane przez przewód pokarmowy, co jest związane z ich rozpuszczalnością w wodzie (Broussard i in., 2002). W zakresie temperatur od 175°C do 225°C rozpadowi ulegała rtęć w połączeniach z materią organiczną, metylortęć oraz azotan rtęci. Są to związki rtęci tworzone przez ligandy o silnych

właściwościach kompleksujących, które zazwyczaj występują wewnątrz komórek (Le Faucheur i in. 2014). Wchłanianie tych związków do organizmu następuje efektywniej niż wchłanianie soli nieorganicznych, ponieważ są one lepiej rozpuszczalne w lipidach i wiążą się z grupami sulfhydrylowymi (Broussard i in., 2002), dlatego frakcję tę określono mianem *rtęć zaabsorbowana* (Hg_{ABS}). Pik w zakresie temperatur od 225°C do 325°C był związany z obecnością siarczku rtęci (HgS), natomiast w zakresie od 325°C do 475°C rozpadowi ulegały tlenek i siarczan Hg (Hg_{ADS2}). W temperaturach pomiędzy 475°C a 750°C uwalniana jest głównie *rtęć rezydualna* silnie związana z minerałami (Hg_{RES}). **Uważam, że ogromną zaletą tej metody jest rozdzielenie rtęci zaadsorbowanej na powierzchni cząstek od tej zaabsorbowanej wewnątrz.** Informacje te dają duży potencjał do dyskusji na temat dróg wnikania rtęci do pierwszych ogniw sieci troficznej (**publikacje O2 i O4**).



Rys. 4. Termogram dla próbek zawiesiny morskiej uzyskany (a) 4-stopniową oraz (b) 5-stopniową metodą frakcjonowania (opracowanie własne na podstawie publikacji O2)

Równocześnie opracowywałam i walidowałam metodę termicznej desorpcji do oceny frakcji rtęci w aerozolach (**zadanie 1**). W przypadku aerozoli opracowana metoda bazowała na sześciu granicznych temperaturach (125, 175, 225, 325, 475 i 750°C) (**publikacja O2**). Do pięciu kroków temperaturowych, analogicznych jak w przypadku frakcjonowania Hg w zawieszynie, dodano jeszcze jeden - 125°C, w którym uwalniana jest *rtęć gazowa* (Hg_{GAS}) (Rys. 5b) (Biester i Scholz, 1997, Reis i in., 2015). Biorąc pod uwagę, że do tej pory nie opracowano jednej, niekwestionowanej metody specjacji rtęci w atmosferze (Gustin i in., 2021), zaproponowana przez nas metoda frakcjonowania rtęci w aerozolach może stać się ważnym narzędziem dostarczającym informacji na temat źródeł tego metalu w aerozolach oraz procesów zachodzących na cząstkach (**publikacja O2 i O4**).



Rys. 5. Termogram dla próbek aerozoli uzyskany (a) 4-stopniową oraz (b) 6-stopniową metodą frakcjonowania (opracowanie własne na podstawie publikacji O2)

Metoda frakcjonowania rtęci w zawieszynie oraz w aerozolach została sprawdzona na próbkach środowiskowych i certyfikowanych materiałach odniesienia. Opracowane przez nas 5-stopniowa metoda frakcjonowania rtęci w zawieszynie i 6-stopniowa metoda frakcjonowania rtęci w aerozolach mogą być stosowane do analizy grup związków Hg o podobnych właściwościach w próbkach o stężeniu Hg 2 ng/próbce lub wyższym. Metody te mają zadowalające odzyski (odpowiednio <90% i <85%). Granica wykrywalności 5-stopniowej metody frakcjonowania rtęci w zawieszynie wynosi 0,06 ng/g s.m., a granica wykrywalności 6-stopniowej metody frakcjonowania rtęci w aerozolach - 1,41 pg/m³ (**publikacja O2**).

Kolejnym etapem badań było sprawdzenie, czy opracowana przez nas 5-stopniowa metoda frakcjonowania Hg w zawieszynie może być stosowana również w próbkach organizmów z różnych poziomów troficznych (**zadanie 1**). Rozpoznanie frakcji Hg w organizmach może pomóc określić główne czynniki wpływające na włączanie tego metalu w morską sieć troficzną oraz jej akumulację i biomagnifikację w organizmach żywych (**zadanie 5**). Warto podkreślić, że metoda termicznej desorpcji nie była wcześniej stosowana do frakcjonowania Hg w organizmach. Badania wykazały, że 5-stopniowa metoda frakcjonowania Hg, opracowana do badań próbek zawiesiny, sprawdza się również w przypadku frakcjonowania rtęci w organizmach. Metoda ta miała zadowalający odzysk (94%) i niską granicę wykrywalności (1 pg Hg) (**publikacja O3**). Tym samym potwierdziłam hipotezę 1 mówiącą, że frakcjonowanie rtęci z wykorzystaniem termicznej desorpcji połączonej ze spektroskopią absorpcji atomowej jest metodą, która ma zastosowanie do analiz form rtęci w szerokim spektrum próbek środowiskowych (w tym dla próbek biologicznych).

Specyfika próbek biologicznych zmusiła nas jednak do zmiany nazewnictwa frakcji. W przypadku tkanek zwierzęcych nie można mówić o adsorpcji, która zachodzi, gdy Hg wiąże się z cząsteczkami

zawiesiny. W organizmach bentosowych, takich jak skorupiaki, małże i ślimaki, Hg może adsorbować się na powierzchni egzoszkieletu, ale znaczenie tego procesu jest niewielkie (Hare, 1992). Dlatego zaproponowano, aby analogicznie jak w **publikacji O1** powrócić do nazw *frakcja labilna* i *stabilna*. Hg uwalnianą w temperaturach do 175°C (głównie halogenki Hg) określać należy jako *Hg labilną 1a*, frakcję uwalnianą w zakresie od 175°C do 225°C (rtęć zawartą w materii organicznej, metylortęć oraz inne związki Hg utworzone z ligandami o silnych właściwościach kompleksujących) jako *labilną 1b*. Pomiedzy 225 a 325°C rozpadowi ulegał siarczek rtęci (*frakcja stabilna 1*), zaś w temperaturze 475°C - tlenek i siarczan Hg (*frakcja labilna 2*), a w zakresie temperatur 500-750°C frakcja rezydualna (*stabilna 2*).

W **publikacji O3** wykazano, że udział labilnych frakcji rtęci (labilna 1a + labilna 1b + labilna 2) w tkankach badanych organizmów zwierzęcych był bardzo wysoki i wahał się od 92% do 100%. Zaobserwowano również, że wzrost udziału frakcji labilnej 1b następował wraz ze wzrostem poziomu troficznego - od 64% u konsumentów na niższych poziomach troficznych (małże) do 98% u tych na najwyższym poziomie troficznym (foki). W literaturze analogiczna tendencja opisywana jest w przypadku metylortęci (Wu i in., 2019). Organiczna forma rtęci – metylortęć ulega biomagnifikacji wzdłuż łańcucha troficznego, osiągając najwyższe stężenia w ostatnich ogniach (ssaki morskie i człowiek) (Perrot i in., 2016).

Założyłam, że frakcjonowanie rtęci z wykorzystaniem metody termicznej desorpcji połączonej ze spektroskopią absorpcji atomowej jest metodą alternatywną do czasochłonnej i kosztownej analizy metylortęci w próbkach biologicznych (**hipoteza 2**). W celu weryfikacji tej hipotezy konieczne było włączenie w badania analizy metylortęci (**zadanie 2**). W **publikacji O3** wskazano zbieżność między udziałem frakcji Hg labilna 1b w rtęci całkowitej a udziałem MeHg/THg w wybranych tkankach zwierząt z różnych poziomów troficznych (do analizy wytypowano tkanki o najwyższym udziale Hg labilnej 1b). W kolejnym etapie badań (**publikacja O4**) wykazano jednak, że pomimo tej zależności stężenia obu form rtęci (MeHg i Hg_{lab 1b}) różniły się między sobą w poszczególnych próbkach (**publikacja O4**). **Wynika z tego, że metoda frakcjonowania rtęci nie może być wykorzystana jako alternatywa do analizy metylortęci w próbkach organizmów (odrzućcie hipotezy 2)**, co niewątpliwie jest znaczącą wadą proponowanej metody. Informacja o zawartości frakcji labilnych w próbkach może być za to wykorzystywana do wstępnej selekcji próbek do analizy MeHg, ograniczając tym samym czas na długotrwałe analizy materiału o niskiej zawartości labilnych frakcji rtęci (**publikacja O4**).

Wykorzystanie metody frakcjonowania rtęci do rozpoznania czynników kształtujących dopływ i przemiany tego metalu w morzu

Kolejnym etapem badań było rozpoznanie frakcji rtęci występujących w szerokim spektrum próbek środowiskowych. Uzyskane informacje wykorzystałam do określenia czynników stymulujących dopływ labilnych frakcji do morza oraz wyjaśnienia mechanizmów kontrolujących akumulację i biomagnifikację Hg w sieci troficznej.

Źródła rtęci w aerozolach oraz przemiany tego metalu zachodzące w atmosferze

W ramach realizacji **zadania badawczego 3** przeanalizowano udział frakcji rtęci w aerozolach pobranych w strefie brzegowej Zatoki Gdańskiej (w Gdyni) oraz na Śląsku (w Zabrze) (**publikacje O4 i O5**). Badania wykazały, że w aerozolach w Gdyni dominowała gazowa forma rtęci zaadsorbowana na cząstkach - Hg_{GAS} , stanowiąca 37% rtęci całkowitej w aerozolach (TPM) oraz Hg w połączeniach z halogenkami i materią organiczną (Hg_{LAB1} – 56% TPM). Należy zauważyć, iż dane z okresu zimowego 2016/2017 wykazały, że we frakcji Hg_{LAB1} przeważały halogenki rtęci zaadsorbowane na aerozolach (Hg_{LAB1A}), których udział w TPM był dwukrotnie wyższy niż rtęci w połączeniach z materią organiczną (Hg_{LAB1B}). Siarczek rtęci stanowił 6% TPM w aerozolach w Gdyni (**publikacja O5**). Udział procentowy dwóch pozostałych frakcji rtęci (Hg_{LAB2} i Hg_{RES}) łącznie obejmował mniej niż 1% TPM. Z kolei w aerozolach na Śląsku udział procentowy poszczególnych frakcji rtęci znacznie różnił się od tego pomierzonego w Gdyni. W cząstkach pobranych w Zabrze dominowała rtęć w połączeniach z materią organiczną (Hg_{LAB2}), która stanowiła ponad 50% Hg w aerozolach (**publikacja O4**). Udział pozostałych frakcji w aerozolach zmieniał się w szerokim zakresie i był zależny od wielkości aerozoli. W cząstkach o rozmiarze mniejszym niż $1\ \mu m$ (PM1) siarczek rtęci stanowił 30% Hg_{PM1} , halogenki rtęci obejmowały 12% Hg_{PM1} , a forma gazowa zaadsorbowana na cząstkach mieściła się w zakresie do 4% Hg_{PM1} (**publikacja O4**). Wraz ze wzrostem wielkości cząstek zaobserwowano wzrost udziału gazowej rtęci zaadsorbowanej na aerozolach przy jednoczesnym zmniejszaniu udziału halogenków i siarczku rtęci. Prawdopodobnie wynikało to ze zwiększającej się powierzchni sorpcyjnej cząstek (**publikacja O4**).

Głównym czynnikiem determinującym udział poszczególnych frakcji rtęci w aerozolach było pochodzenie mas powietrznych i charakterystyka źródeł Hg w badanym rejonie (publikacja O4 i O5). Widać to było zarówno w skali lokalnej, jak również regionalnej. W Gdyni lądowe masy powietrza charakteryzowały się większym udziałem gazowej formy rtęci oraz HgS zaadsorbowanych na aerozolach niż powietrze pochodzenia morskiego. Z kolei w morskich masach powietrza dominowały halogenki rtęci i Hg w połączeniach z materią organiczną zawartą w aerozolach (**publikacja O5**). Mniejszy udział

halogenków rtęci w próbkach aerozoli ze Śląska w porównaniu do wyników uzyskanych w Gdyni mógł zaś wynikać z charakterystyki źródeł Hg w rejonie badań (**publikacja O4**). W Gdyni dominują aerozole merygeniczne, które cechuje wysoki udział soli morskiej (Lewandowska i Falkowska, 2013), natomiast w Zabrzu występują głównie aerozole pochodzenia antropogenicznego, w skład których wchodzi produkty spalania paliw kopalnych, takie jak sadza, pył, kropelki siarki i azotu, związki węgla organicznego i nieorganicznego (Pyta i in., 2020). **Uważam, że jest to bardzo ważny aspekt badań, ponieważ udział poszczególnych frakcji rtęci w aerozolach może pomóc w określeniu źródeł rtęci w powietrzu na badanym terenie.**

Temperatura powietrza była kolejnym czynnikiem wpływającym na udział poszczególnych frakcji rtęci w aerozolach. Wraz ze wzrostem temperatury powietrza zwiększał się udział rtęci w połączeniach z halogenkami i materią organiczną, natomiast malał udział formy gazowej zaadsorbowanej na cząstkach (**publikacja O5**). Z jednej strony można to tłumaczyć utlenianiem rtęci elementarnej do formy reaktywnej i jej adsorpcją na aerozolach (Malcolm i in., 2009). Proces ten zachodzi szczególnie intensywnie w strefie brzegowej morza (Bełdowska i in., 2012; Saniewska i in., 2014) i sprawia, że okres rezydencji Hg w tym rejonie jest krótszy (10-100 dni) niż przyjęty dla ogółu atmosfery (0,5 - 1 roku), co skutkuje zwiększonym ładunkiem rtęci docierającym do morza (Holmes i in., 2009). Z drugiej strony spadek udziału formy gazowej Hg zaadsorbowanej na aerozolach wraz ze wzrostem temperatury powietrza mógł być również spowodowany parowaniem gazowej rtęci z powierzchni cząstek (Lu i in., 1998). Latem wysoka temperatura powietrza stymuluje ten proces, a wraz ze spadkiem temperatury otoczenia traci on na znaczeniu, czego efektem był najwyższy udział rtęci w formie gazowej w aerozolach pomierzony zimą (**publikacja O5**).

Opad mokry były ważnym czynnikiem wpływającym na stężenie rtęci w aerozolach oraz dopływ tego metalu do morza. Porównując zawartość procentową frakcji Hg w cząstkach przed i po opadach nie zaobserwowano istotnej statystycznie różnicy (**publikacja O5**). Z kolei po deszczach, które miały miejsce pod koniec grudnia i na początku stycznia, stwierdzono najniższe stężenie Hg w aerozolach zimą. Wartości te były 6,7 razy niższe niż średnie stężenie rtęci w aerozolach w tym sezonie (**publikacja O5**). Pozwoliło to wnioskować, że opad mokry skutecznie oczyszcza atmosferę z rtęci w postaci zawieszonyj i wymywa wszystkie frakcje Hg w sposób równomierny. Tym samym opad atmosferyczny należy uznać za istotne źródło przedostawania się wszystkich badanych związków rtęci do morza.

Według mojej wiedzy badania przedstawione w **publikacji O5** są pierwszym tak obszernym opracowaniem dotyczącym związków rtęci w aerozolach. Wykazano, że frakcjonowanie rtęci z wykorzystaniem termicznej desorpcji połączonej ze spektroskopią absorpcyjną atomową jest metodą, która

ma zastosowanie w analizie związków Hg w aerozolach (**potwierdzona hipoteza 1**), a uzyskane wyniki mogą być wykorzystywane jako wskaźnik źródeł pochodzenia Hg w aerozolach oraz przemian zachodzących w atmosferze (**potwierdzona hipoteza 3**). W dodatku czynniki wpływające na formę rtęci w aerozolach mają charakter ogólny i mogą stanowić punkt odniesienia dla innych regionów świata.

Mobilność rtęci w systemach rzecznych oraz jej dopływ do morza

W ramach realizacji **zadania badawczego 4** przeanalizowałam udział frakcji rtęci w glebach, zawieszynie i osadach pochodzących z trzech systemów rzecznych zlokalizowanych w północnej Polsce – Płutnicy, Gizdepki i Redy (**publikacja O6**). Badania te wykazały, że w glebach pobranych ze zlewni omawianych rzek dominowały labilne frakcje rtęci – Hg zaabsorbowana w materii organicznej oraz halogenki rtęci stanowiące łącznie ponad 50% rtęci całkowitej w glebie. Kolejnym związkiem powszechnie występującym w badanych glebach był siarczek rtęci, którego średni udział wynosił około 20% rtęci całkowitej, jednak w specyficznych warunkach mógł być dominującą frakcją Hg w glebie (86%). Udział pozostałych dwóch frakcji rtęci (Hg_{ADS2} i Hg_{RES}) wahał się w szerokim zakresie, jednak zazwyczaj nie przekraczał 10% Hg w glebie. Frakcje rtęci w zawieszynie rzecznej w dużym stopniu odzwierciedlały frakcjonowanie Hg w glebie. Dominowała Hg zaabsorbowana w materii organicznej oraz halogenki rtęci, które łącznie stanowiły około 80% rtęci całkowitej w zawieszynie. Udział siarczku rtęci wynosił średnio kilkanaście procent rtęci całkowitej w zawieszynie, a średni udział pozostałych dwóch frakcji rtęci (Hg_{ADS2} i Hg_{RES}) nie przekraczał 6%. W osadach rzecznych również dominowały labilne frakcje rtęci. Zawartość poszczególnych grup związków rtęci wahała się w bardzo szerokim zakresie i zależała zarówno od form Hg odpływających z gleby, jak również od warunków panujących w wodzie i osadzie (**publikacja O6**). Na uwagę zasługuje jednak fakt, że osady rzeczne cechowały się znacznie wyższym niż w przypadku gleby i zawiesiny udziałem frakcji labilnej związanej z siarczanem i tlenkiem rtęci (Hg_{ADS2}), który stanowił średnio 14% rtęci całkowitej w osadach (**publikacja O6**).

Głównym czynnikiem determinującym udział poszczególnych frakcji rtęci w glebie oraz jej mobilność w systemie rzeczny był zawartość materii organicznej (publikacja O6). Niska zawartość materii organicznej ograniczała zdolność gleby do kompleksowania Hg (Ravichandran, 2004), dlatego w glebach ubogich w materię organiczną rtęć występowała głównie we frakcjach łatwo rozpuszczalnych w wodzie, tj. halogenki (Hg_{ADS1}), siarczan i tlenek rtęci (Hg_{ADS2}) (**publikacja O6**). Związki te podczas opadów atmosferycznych mogą zostać wymyte z gleby do rzeki a następnie przetransportowane do morza. Było to szczególnie dobrze widoczne w przypadku gruntów zalewanych (zlokalizowanych blisko koryta rzeki), gdzie odpływ frakcji rozpuszczalnych (Hg_{ADS1} i Hg_{ADS2}) z gleby do wody rzecznej spowodował

spadek stężenia rtęci w glebie przy równoczesnym wzroście udziału frakcji rtęci związanej z materią organiczną (Hg_{ABS}), która jest słabiej rozpuszczalna w wodzie (**publikacja O6**). Materia organiczna obecna w glebie zawiera w swojej budowie grupy funkcyjne, w skład których wchodzi siarka w formie zredukowanej (grupa siarczkowa, sulfhydrylowa i tiolowa). Właśnie te grupy funkcyjne są odpowiedzialne za tworzenie trwałych kompleksów rtęci z materią organiczną. Dlatego też w glebach o wysokiej zawartości materii organicznej związki rtęci rozpuszczalne w wodzie stanowią zaledwie kilka procent stężenia rtęci całkowitej w glebie (Boszke i in., 2008). Tylko niewielka część rtęci w tej formie może więc zostać wypłukana ze zlewni do ekosystemów wodnych. Zazwyczaj metal ten jest uwalniany z gleby poprzez erozję wraz z zawiesiną. Z tego powodu proces kompleksowania rtęci przez materię organiczną ma istotny wpływ na obieg Hg w systemach rzecznych, ponieważ obniża on rozpuszczalność, mobilność i toksyczność rtęci w glebie (Ravichandran, 2004).

Prowadzone badania wykazały również, że działalność człowieka ma wpływ na obieg związków rtęci w systemach rzecznych (publikacja O6). Uzyskane wyniki dowiodły, że prace hydrotechniczne polegające na pogłębianiu i rekonstrukcji koryta rzeczno zwiększały odpływ Hg z gleby do rzeki. Na skutek tych prac uszkodzeniu, a w niektórych miejscach całkowitemu zniszczeniu, uległa roślinność porastająca brzeg rzeki, zaś gleba w strefie nadbrzeżnej została zaburzona. Przyczyniło się to do intensyfikacji erozji gleby, przyspieszając w ten sposób eksport erodowanych cząstek ziemi i związanej z nią rtęci do rzeki (Kozłowski, 1999; Eklöf i in., 2012). Rteć, która dotarła do cieków, ulegała dalszym przemianom. Ich kierunek zależał od warunków panujących w rzece. W miejscach, gdzie występowały warunki redukcyjne (spowolniony przepływ wody, duży dopływ materii organicznej), pewna część labilnej rtęci uwalnianej z gleby ulegała transformacji do HgS i depozycji do osadów. Ten proces w dużej mierze ograniczał mobilność i biodostępność rtęci. Inaczej sytuacja wyglądała w rejonach o intensywnym przepływie wody w rzece. W miejscach tych w osadzie przeważały warunki utleniające, a rteć wmywana z gleby występowała głównie w formie rozpuszczonej, która tylko w niewielkim stopniu ulegała depozycji do osadów. Skutkiem tego był transport Hg w dół rzeki, a następnie do morza (**publikacja O6**). Z kolei prace hydrotechniczne polegające na usunięciu trzciny i roślinności wodnej z koryta rzeki oraz strefy nadbrzeżnej nie wpłynęły znacząco na stężenie rtęci w glebie, wodzie ani osadzie rzeczno (**publikacja O6**). Niemniej jednak prace te były istotnym źródłem materii organicznej w glebie. Odpływ świeżej materii organicznej z gleby do rzeki stymulował powstawanie warunków redukcyjnych w osadach. Na skutek tego część labilnej rtęci zdeponowanej w osadach ulegała przemianie w frakcję siarczkową, co zmniejszyło jej mobilność i ograniczało negatywny wpływ na środowisko. Z czasem materia organiczna zdeponowana na brzegu rzeki ulegała jednak rozkładowi. Przyczyniło się to do wzrostu mobilności i biodostępności Hg w

kompleksach z materią organiczną, a obszary te stawały się rejonami, gdzie intensywnie mogła zachodzić metylacja rtęci (Skylberg i in., 2006; Šípková i in., 2016).

Badania wykazały, że frakcjonowanie rtęci z wykorzystaniem termicznej desorpcji połączonej ze spektroskopią absorpcji atomowej jest metodą, która ma zastosowanie w analizie związków Hg w glebie i zawieszynie rzecznej (**potwierdzona hipoteza 1**), a uzyskane wyniki mogą być wykorzystywane jako wskaźnik przemian zachodzących w systemach rzecznych (**potwierdzona hipoteza 3**). Biorąc pod uwagę plany intensyfikacji prac hydrotechnicznych w Polsce (m.in. rozbudowy dróg wodnych), a także wzrost natężenia i częstotliwości ulew i powodzi (związanych ze zmianą klimatu), można oczekiwać wzrostu ładunku labilnej rtęci odpływającej z gleby i transportowanej rzekami do morza. Przymuszczenie spowoduje to wzrost stężenia Hg w organizmach żyjących w strefie przybrzeżnej i ujściach rzek. **Uważam, że jest to bardzo ważny aspekt badań, który wymaga kontynuacji, ponieważ racjonalne zarządzanie zlewniami rzek i strefą nadbrzeżną wydaje się być istotną metodą ograniczania dopływu Hg do morza.**

Przemiany rtęci w strefie brzegowej morza w rejonie ujść rzecznych

W ramach realizacji **zadania 4** przeanalizowałam udział frakcji rtęci w zawieszynie i osadach powierzchniowych z Zatoki Gdańskiej w rejonach będących pod wpływem wód Wisły (zawiesina) i Redy (zawiesina i osad powierzchniowy). Próbkę zostały pobrane w różnej odległości od ujścia rzek. Badania wykazały, że w omawianym rejonie od 26% do 43% rtęci w wodzie morskiej występowało w formie zawieszonyj (Hg_{SPM}) (**publikacja O7**). Jest to stosunkowo wysoka wartość w porównaniu do wód oceanicznych, gdzie Hg_{SPM} zazwyczaj stanowi mniej niż 20% (Horvat i in., 2003). Pozwala to wnioskować, że zawiesina odgrywa istotną rolę w obiegu rtęci w ujściach rzek i stanowi nośnik rtęci w środowisku morskim. Rteć w zawieszynie występowała głównie we frakcjach labilnych, zwłaszcza związanych z halogenkami rtęci (Hg_{ADS1}), oraz w kompleksach z materią organiczną (Hg_{ABS}). Łącznie obie frakcje stanowiły zazwyczaj ponad 80% Hg_{SPM}. Hg_S obejmował jedynie 15% Hg_{SPM}. Pozostałe dwie frakcje rtęci (Hg_{ADS2} i Hg_{RES}) nie przekraczały 2% Hg_{SPM} (**publikacja O7**). Udział frakcji Hg w zawieszynie morskiej pobranej najbliższej ujścia rzeki był podobny do pomierzonego w zawieszynie rzecznej. W miarę oddalania się od lądu frakcjonowanie Hg w cząstkach zmieniało się jednak w szerokim zakresie bez jednolitego trendu. Było to konsekwencją licznych procesów zachodzących w strefie brzegowej morza (**publikacja O7**).

Podobnie jak w przypadku zawiesiny, rtęć w osadach dennych również występowała w frakcji labilnej, ale udział procentowy poszczególnych frakcji Hg w osadach różnił się znacząco od tych w zawieszynie

(**publikacja O7**). Między 50 a 60% rtęci w osadach obu ujść rzek występowało w kompleksach z materią organiczną (Hg_{ABS}) i związaną z tlenkami i siarczanami rtęci (Hg_{ADS2}). Stabilna frakcja HgS stanowiła 36% Hg_{SED} w ujściu Wisły (Kwasigroch i in., 2018) i 25% Hg_{SED} w ujściu Redy, co było znacznie wyższą wartością niż w przypadku zawiesiny (**publikacja O7**). Na uwagę zasługuje fakt, że, podobnie jak w przypadku osadów rzecznych (**publikacja O6**), również w powierzchniowej warstwie osadów morskich pomierzono wysoki udział labilnej frakcji Hg związanej z siarczanem i tlenkiem rtęci (Hg_{ADS2}) (**publikacja O7**). Prównywalną tendencję zaobserwowano również w osadach pobranych z Isfjorden (Archipelag Svalbard) (**publikacja 8**). Może to wskazywać na występowanie w tych osadach warunków, które stymulują transformację Hg do siarczanów lub tlenków.

Głównym procesem wpływającym na udział poszczególnych frakcji rtęci w zawiesinie i osadach morskich w rejonie ujść rzek była depozycja zawiesiny do osadów (publikacja O7). W zależności od odległości od ujścia rzeki proces ten zachodził w różny sposób. Na styku lądu i morza, gdzie dochodzi do spowolnienia przepływu wody w rzece, gruboziarnista frakcja zawiesiny rzecznej ulega sedymentacji do osadów w strefie brzegowej morza. Udział frakcji HgS w osadach morskich pobranych blisko ujścia rzeki był znacznie wyższy niż w rejonach oddalonych od lądu. **Pozwala to wnioskować, że HgS niesiony przez rzeki był pierwszą frakcją ulegającą sedymentacji do osadów morskich (publikacja O7).** HgS to stabilna i mało toksyczna forma rtęci, która deponowana jest do osadów cechujących się wysokim potencjałem Eh oraz niską zawartością substancji organicznej, co w dużym stopniu ogranicza transformację Hg do bardziej toksycznej formy - metylortęci. Sprawia to, że osady powierzchniowe w ujściach rzek można uznać za relatywnie bezpieczne jeśli chodzi o rtęć.

W miarę oddalania się od ujścia rzeki udział HgS w osadach malał, a wzrastała zawartość rtęci labilnej w kompleksach z materią organiczną (Hg_{ABS}). Równocześnie wzrastało również stężenie rtęci całkowitej (Hg_{SED}) oraz zawartość materii organicznej w osadach. W ujściu Redy zaobserwowano, że wzrost stężenia Hg w osadach następował wraz ze spadkiem stężenia Hg w zawiesinie (**publikacja O7**). **Pozwala to wnioskować, że sedymentacja rtęci zaabsorbowanej w zawiesinie (Hg_{ABS}) była istotnym źródłem tego metalu w osadach.** Proces ten najintensywniej zachodził w miejscu, gdzie występował największy gradient zasolenia. Dlatego też sądzę, że depozycja drobnoziarnistych cząstek bogatych w rtęć oraz materię organiczną następowała na skutek flokulacji (Szymczak i Galińska, 2013). Proces ten ma duże znaczenie, ponieważ istotnie ogranicza transport rtęci do otwartych wód morza. Sprawia to, że strefy przybrzeżne należy traktować jako „magazyn rtęci” transportowanej rzekami. Dodatkowo osady te, o niskim potencjale redoks i wysokiej zawartości substancji organicznych, są miejscem, gdzie potencjalnie może zachodzić metylacja rtęci.

Kolejnym procesem wpływającym na transformację rtęci w strefie brzegowej w rejonie ujść rzek była aktywność planktonu (**publikacja O7**). Zjawisko to było szczególnie dobrze widoczne w zewnętrznej części ujścia rzek będącej pod znaczącym wpływem wód morskich. W rejonie tym w zawieszynie dominowała rtęć w kompleksach z materią organiczną (Hg_{ABS}). Badania wykazały, że wraz ze wzrostem zasolenia wody udział Hg_{ABS} w zawieszynie wzrastał (**publikacja O7**). Pozwala to wnioskować, iż w najbardziej zewnętrznym fragmencie ujścia rzek część frakcji Hg_{ABS} mogła być pochodzenia morskiego. Teorię tę potwierdzały niskie wartości stosunków wagowych C_{ORG}/N_{TOT} , które są typowe dla morskiej materii organicznej (**publikacja O7**). Substancje odżywcze, transportowane do morza rzekami, stymulują wzrost fitoplanktonu morskiego, który może aktywnie akumulować rtęć pochodzenia rzecznoego (głównie Hg_{ADS1}). Na skutek tego procesu zakumulowana przez plankton rtęć przekształcana jest we frakcję zaabsorbowaną wewnątrz komórek (Hg_{ABS}). Dodatkowo rzeki są także źródłem Hg_{ABS} . Ta forma rtęci może być również włączana w morską sieć troficzną przez konsumentów, tj. zooplankton. Oba te procesy mają kluczowe znaczenie w obiegu rtęci w morzu, ponieważ Hg w kompleksach z morską materią organiczną jest bardziej biodostępna niż Hg w połączeniu z materią organiczną pochodzenia lądowego (Chakraborty i in., 2015; Schartup i in., 2015). Obecność zooplanktonu stymuluje transfer tego metalu na wyższe poziomy troficzne. **Dlatego rzeki są istotnym źródłem labilnej formy Hg, biodostępnej dla organizmów morskich.**

Nie zaobserwowano, aby procesy, takie jak mieszanie się wód rzecznych i morskich czy resuspencja osadów, miały wpływ na zmienność udziału frakcji Hg w zawieszynie i osadach w rejonie ujść rzek (**publikacja O7**). Również przepływ wody w rzece (Wisła vs Reda) i warunki hydrologiczne (tj. okresowe wahania poziomu wody w rzece) nie wpływały na udział poszczególnych frakcji rtęci w zawieszynie w strefie brzegowej morza. Niezależnie od ładunku rtęci transportowanego rzekami frakcje Hg w obu rejonach było podobne. **Wynika z tego, że czynniki wpływające na formę rtęci w strefie brzegowej w rejonie ujść rzecznych mają charakter ogólny i mogą stanowić punkt odniesienia dla innych regionów świata.**

Badania wykazały, że frakcjonowanie rtęci z wykorzystaniem termicznej desorpcji połączonej ze spektroskopią absorpcji atomowej jest metodą, która ma zastosowanie w analizie związków Hg w zawieszynie i osadach morskich (**potwierdzona hipoteza 1**). Uzyskane w ten sposób wyniki mogą być wykorzystywane jako wskaźnik przemian tego metalu zachodzących w na granicy lądu i morza, których skutkiem jest potencjalne włączenie Hg w sieć troficzną (**potwierdzona hipoteza 4**).

Procesy kontrolujące bioakumulację, transfer i transformacje rtęci w morskiej sieci troficznej

W ramach realizacji **zadania badawczego 5** przeanalizowałam udział frakcji rtęci oraz stężenie metylortęci w próbkach biologicznych:

- fito- i zoobentosie z Isfjorden (Archipelag Svalbard) (**publikacja O8**),
- krwi fok z fokarium Stacji Morskiej im. Prof. Krzysztofa Skóry w Helu (**publikacja O9¹**),
- sierści i odchodach fok z fokarium Stacji Morskiej im. Prof. Krzysztofa Skóry w Helu (**publikacja O10**),
- skorupkach, membranach jaj, piórach i odchodach pingwinów, sierści i odchodach słoni morskich oraz odchodach uchatek zamieszkujących zachodnie wybrzeże Zatoki Admiralicji (Antarktyka) (**publikacja O11¹**).

Prowadzone badania wykazały, że udział związków rtęci w badanych próbkach biologicznych wahał się w szerokim zakresie. **Głównym czynnikiem determinującym udział poszczególnych frakcji rtęci w próbkach biologicznych była pozycja danego organizmu w sieci troficznej (publikacje O3, O4 i O8).** Zarówno w przypadku próbek organizmów bałtyckich (**publikacje O3 i O4**), jak również makrobentosu arktycznego (**publikacja O8**), zaobserwowano wzrost udziału frakcji labilnej Hg_{LAB1B} wraz ze wzrostem poziomu troficznego badanych organizmów, przy równoczesnym spadku udziału frakcji Hg_{LAB1A} (**publikacje O3, O4 i O8**). Tendencja ta była szczególnie dobrze widoczna w pierwszych ogniwach łańcucha pokarmowego. W fitoplanktonie i makroglonach rtęć zaadsorbowana na powierzchni cząstek lub w formie luźno związanej z matrycą (Hg_{LAB1A}) stanowiła zazwyczaj poniżej 20% THg, a Hg zaabsorbowana w cząstkach (Hg_{LAB1B}) obejmowała ponad 60% THg (**publikacje O2, O4 i O8**). Na uwagę zasługuje również fakt, że w organizmach u podstawy sieci troficznej stosunkowo duży udział w całkowitej rtęci (do 30%) miały również trzy pozostałe frakcje rtęci (Hg_{LAB2} , Hg_S i Hg_{RES}) (**publikacje O2, O4 i O8**). W tkankach organizmów zwierzęcych zaobserwowano wzrost udziału Hg_{LAB1B} (rtęć wbudowana w materię organiczną, w tym MeHg) - od 64% w faunie na niższych poziomach troficznych do 98% w konsumentach na najwyższych poziomach troficznych (**publikacje O3, O4 i O8**). Odwrotną tendencję zauważono w przypadku frakcji Hg_{LAB1A} – najwyższy jej udział wystąpił w detrytusożercach i filtratorach (15-25% THg), a najniższy (od 2% do 15%) w drapieżnikach (**publikacje O3, O4 i O8**). Analogiczną tendencję jak dla Hg_{LAB1B} obserwuje się również w przypadku metylortęci. MeHg ulega biomagnifikacji wzdłuż łańcucha troficznego, osiągając najwyższe stężenia w ostatnich jego ogniwach (Wu i in., 2019). Mogłoby z tego wynikać, że nie tylko metylortęć, ale również rtęć wbudowana w materię organiczną (Hg_{LAB1B}), ulega

¹ W publikacjach 9 i 11 w toku recenzji i prac wydawniczych podjęto decyzję o nieumieszczeniu informacji dot. frakcji rtęci w manuskryptach. W związku z tym w autoreferacie zostaną one zaprezentowane jako dane niepublikowane.

biomagnifikacji w morskim łańcuchu troficznym (**publikacje O3, O4 i O8**). Interpretacja uzyskanych wyników nie jest jednak jednoznaczna. Wysoki udział Hg_{LABIB} przy równoczesnym niskim udziale MeHg w badanych próbkach może być również rezultatem procesów detoksykacji i/lub demetylacji. Widać to było na przykładzie odchodów foki szarej. Rtęć do organizmu fok trafiała wraz z pożywieniem (śledzie - 92% Hg_{LABIB} i 75% MeHg) (**publikacja O10**). W odchodach 78% rtęci występowało w postaci Hg_{LABIB} , podczas gdy MeHg stanowiła jedynie około 20% THg (**publikacja O10**). Wynika z tego, że na skutek procesu trawienia metylortęć w pokarmie została zaakumulowana w organizmie lub uległa transformacji do formy nieorganicznej (demetylacji), co w znacznie mniejszym stopniu przekładało się na frakcjonowanie Hg (**publikacja O10**). Tym samym potwierdziły się wcześniejsze ustalenia, że **analiza frakcji Hg_{LABIB} nie może być wykorzystana jako alternatywa do pomiaru stężenia metylortęci w próbkach biologicznych (odrzuć hipotezy 2)**. W próbkach o niskiej zawartości metylortęci, w których dominuje nieorganiczna forma Hg, frakcjonowanie rtęci jest doskonałym narzędziem dostarczającym informacje dotyczące włączenia tego metalu w sieć troficzną oraz przemian zachodzących w organizmach (**potwierdzona hipoteza 4 i 5**). Z kolei w próbkach o wysokiej zawartości MeHg frakcje labilne zazwyczaj stanowią około 100% THg, a ich wartości wahają się w wąskim zakresie. Uzasadniona jest tutaj analiza metylortęci. Taka sytuacja wystąpiła podczas badań prowadzonych w oparciu o próbki krwi i mleka fok ze Stacji Morskiej im. Prof. Krzysztofa Skóry w Helu (**publikacja O9**). W próbkach tych >98% THg stanowiły labilne frakcje rtęci, których udział wahał się od 94 do 100% THg (**publikacja O9 – dane niepublikowane**). W związku z tym frakcjonowanie Hg nie dostarczyło wystarczających informacji, aby zrozumieć transfer rtęci na drodze samica-szczenię przez łożysko, a także z mlekiem matki w czasie laktacji. Dopiero wyniki MeHg w połączeniu z THg pozwoliły na rozpoznanie, jak przebiegał transfer rtęci w początkowej fazie życia foki (**publikacja O9**). Badania wykazały, że matczyne transfer metylortęci przez łożysko był najbardziej efektywną formą transportu rtęci do potomstwa. Na skutek nieustającej ekspozycji na MeHg w życiu prenatalnym jej najwyższe stężenie we krwi szczeniąt zaobserwowano bezpośrednio po narodzinach. W kolejnych tygodniach życia fok stężenie THg i udział MeHg we krwi spadały. Wynikało to z dwóch czynników. Z jednej strony mleko było mało istotnym źródłem metylortęci u szczeniąt. Z drugiej strony - zaskakująco szybko po porodzie zachodziła eliminacja metylortęci u młodych poprzez transport rtęci do nowego futra oraz wraz z odchodami (**publikacja O9**). Dodatkowo w okresie laktacji do organizmu szczeniąt dostarczane są wraz z mlekiem matki wysokie dawki selenu - pierwiastka potencjalnie redukującego toksyczność rtęci. Wykazano w ten sposób, że poporodowy rozwój młodych fok szarych może zmniejszyć potencjalne ryzyko związane z narażeniem na rtęć w trakcie życia płodowego.

Kolejnym czynnikiem mającym wpływ na udział poszczególnych frakcji rtęci w próbkach biologicznych był materiał budujący tkankę (**publikacje O3, O4 i O8**). Najniższym udziałem frakcji labilnych cechowały się próbki sierści wraz ze skórą zrzucane przez słonie morskie z Zatoki Admiralicji. W próbkach tych dominowała frakcja siarczkowa, która stanowiła średnio 58% THg. 40% rtęci w sierści i skórze słoni morskich występowało w postaci kompleksów z materią organiczną (H_{GLAB1B}). Trzy pozostałe frakcje rtęci (H_{GLAB1A}, H_{GLAB2} i H_{GRES}) obejmowały mniej niż 2% THg (**publikacja O11 – dane niepublikowane**). Wysoki udział siarczku rtęci pomierzono w piórach pingwinów z Zatoki Admiralicji (24%; **publikacja O11 – dane niepublikowane**) oraz w sierści fok szarych ze Stacji Morskiej im. Prof. Krzysztofa Skóry w Helu (odpowiednio 12% i 6% w sierści fok dorosłych i w lanugo) (**publikacja O10**). Wysoka zawartość HgS w piórach i futrze wynika ze struktury tych tkanek (Phelps i in., 1980). Zbudowane są one w około 90% z keratyny, czyli białka charakteryzującego się wysoką zawartością aminokwasów siarkowych - cysteiny i metioniny. Są to substancje, z którymi rtęć tworzy trwałe kompleksy. Relatywnie wysoki udział frakcji stabilnych (20% THg) pomierzono również w próbkach makrofitobentosu z Isfjorden (**publikacja O8**) oraz skorupkach jaj pingwinów z Zatoki Admiralicji (**publikacja O11 – dane niepublikowane**). W obu tych przypadkach dominującą grupę stabilnych związków rtęci stanowiła forma rezydualna, która obejmowała 18% THg w makrofitobentosie i 15% THg w skorupkach. Jest to sytuacja specyficzna, ponieważ w próbkach biologicznych H_{GRES} zazwyczaj stanowi poniżej 3% THg (**publikacje O3, O4, O8, O10**). W przypadku glonów występowanie rtęci we frakcji rezydualnej prawdopodobnie wiąże się z pobieraniem przez nie składników odżywczych z osadów, w których ta forma rtęci może występować (**publikacja O8**). Z kolei w skorupkach jaj obecność H_{GRES} wynikała najprawdopodobniej z ich mineralnej struktury. W błonie wewnętrznej jaj, która zbudowana jest w znacznie większym stopniu z białek niż skorupka, rtęć rezydualna stanowi jedynie 3% THg (**publikacja O11 – dane niepublikowane**). W pozostałych badanych próbkach biologicznych ponad 90% rtęci stanowią frakcje labilne, przy czym w próbkach organizmów z wyższych poziomów troficznych (rozgwiadzy i węzowidła, mięśnie kraba wełnistoszczypcego, śledzia, łososia, dorsza i foki szarej, krew foki szarej oraz odchody foki szarej, pingwinów i słoni morskich) labilna rtęć stanowiła ponad 98% THg (**publikacje O3, O4, O8, O9, O10 i O11**).

Fracjonowanie rtęci w próbkach biologicznych to stosunkowo nowe podejście, dlatego interpretacja wyników uzyskanych tą metodą może sprawiać trudności. **Prowadzone badania wykazały jednak, że otrzymane wyniki mogą pomóc zrozumieć transfer rtęci w łańcuchu troficznym.** Istotne jest poznanie wszystkich form rtęci (nie tylko metylortęci), zwłaszcza tych labilnych, które mogą być biodostępne dla organizmów. Forma, w jakiej Hg występuje w przyrodzie, wpływa na właściwości fizyczne i chemiczne

tego metalu. Dlatego właśnie **udział poszczególnych frakcji Hg może wskazywać na różne pochodzenie metalu w próbkach i wpływać na jego tempo akumulacji.**

Wpływ prowadzonych przeze mnie badań na rozwój dyscypliny

Uważam, że moim największym osiągnięciem naukowym zaprezentowanym w ramach niniejszej rozprawy habilitacyjnej jest **rozpoznanie czynników kształtujących dopływ frakcji rtęci do morza i ich transfer w morskiej sieci troficznej.** We wszystkich badanych matrycach dominowały labilne frakcje rtęci, których udział wahał się w szerokim zakresie i zależał od szeregu czynników i procesów zachodzących w danym środowisku.

Głównymi czynnikami determinującymi rozkład frakcji rtęci w aerozolach były pochodzenie mas powietrznych i charakterystyka źródeł Hg w badanym rejonie. Efektem była różnica w udziale procentowym frakcji rtęci w aerozolach pobranych na Wybrzeżu i na Śląsku. Jest to ważny aspekt prowadzonych badań, ponieważ udział poszczególnych frakcji rtęci w aerozolach może pomóc w określeniu źródeł rtęci w powietrzu na badanym terenie. Również temperatura powietrza miała wpływ na frakcjonowanie rtęci w aerozolach, co wynikało z transformacji zachodzących w atmosferze. Z kolei wystąpienie opadu mokrego nie skutkowało zmianami w udziale frakcji Hg w cząstkach. Deszcze przyczyniły się do oczyszczenia powietrza z rtęci w formie zawieszanej. Tym samym opad atmosferyczny należy uznać za istotne źródło wszystkich badanych związków rtęci w morzu.

Najważniejszym czynnikiem warunkującym udział poszczególnych frakcji rtęci w glebie oraz jej mobilność w systemach rzecznych była zawartość materii organicznej. W glebach o niskiej zawartości materii organicznej rtęć występowała głównie we frakcjach łatwo rozpuszczalnych w wodzie, które podczas opadów atmosferycznych mogą zostać wymyte z gleby do rzeki, a następnie przedostać się z jej biegiem do morza. W glebach o wysokiej zawartości materii organicznej związki rtęci rozpuszczalne w wodzie stanowiły zaledwie kilka procent THg, dlatego tylko niewielka ilość rtęci w tej formie była wypłukiwana ze zlewni do ekosystemów wodnych. Z tego powodu kompleksowanie rtęci przez materię organiczną obniżało rozpuszczalność, mobilność i toksyczność rtęci w glebie. Również prace hydrotechniczne wykonywane w obrębie koryta rzeki miały wpływ na obieg związków rtęci w systemach rzecznych, jednak efekt tej działalności był w dużym stopniu zależny od typu prowadzonych prac oraz warunków środowiskowych panujących w rzece.

Głównym procesem wpływającym na udział poszczególnych frakcji rtęci w zawieszynie i osadach morskich była sedimentacja zawiesziny do osadów. W zależności od odległości od ujścia rzeki proces ten zachodził w różny sposób. Na styku lądu i morza dominującą frakcją rtęci ulegającą sedimentacji do

osadów morskich był HgS, natomiast w miarę oddalania się od ujścia rzeki depozycja rtęci zaabsorbowanej w zawieszynie była istotnym źródłem tego metalu w osadach. Sedymentacja Hg z kolumny wody do osadu miała duże znaczenie w obiegu tego metalu w morzu, ponieważ istotnie ograniczała jego transport do wód otwartych. Sprawia to, że strefy przybrzeżne należy traktować jako „magazyn rtęci” transportowanej rzekami. Kolejnym czynnikiem wpływającym na frakcjonowanie rtęci w strefie brzegowej w rejonie ujść rzek była obecność planktonu, na skutek której rtęć transportowana rzekami przekształcana była we frakcję zaabsorbowaną wewnątrz komórek. Proces ten ma kluczowe znaczenie w obiegu rtęci w morzu, ponieważ Hg w kompleksach z morską materią organiczną jest bardziej biodostępna niż Hg w połączeniu z materią organiczną pochodzenia lądowego, co stymuluje transfer tego metalu na wyższe poziomy troficzne.

Najistotniejszym czynnikiem, od którego zależy udział poszczególnych frakcji rtęci w próbkach biologicznych, była pozycja danego organizmu w sieci troficznej. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem poziomu troficznego badanych organizmów wzrastał udział frakcji labilnej rtęci zaabsorbowanej wewnątrz komórek. Analogiczną tendencję wykazuje metylortęć. Z kolei nie zaobserwowano istotnej statystycznie dodatniej zależności między omawianą frakcją Hg a MeHg. Mogło to wynikać z wielu czynników. Na udział poszczególnych frakcji rtęci w próbkach biologicznych miał również wpływ materiał, z którego zbudowana była tkanka. Wysoki udział HgS pomierzono w tkankach zbudowanych z keratyny. Podwyższony w stosunku do pozostałych próbek biologicznych udział rezydualnej frakcji rtęci w skorupkach jaj wynikał zaś najprawdopodobniej z ich mineralnej struktury. W pozostałych badanych próbkach biologicznych ponad 90% rtęci stanowią frakcje labilne, przy czym w próbkach organizmów z wyższych poziomów troficznych labilna rtęć stanowiła ponad 98% THg.

Badania te stały się możliwe do przeprowadzenia dzięki opracowaniu przez zespół z Wydziału Oceanografii i Geografii UG metody frakcjonowania rtęci oraz wdrożenie jej do badań szerokiego spektrum próbek środowiskowych. Jest to szybkie i stosunkowo tanie narzędzie pozwalające określić udziału procentowy określonych grup związków rtęci o podobnych właściwościach w próbkach o niskim stężeniu Hg. Metoda ta nie wymaga specjalnego przygotowywania próbek (oprócz liofilizacji i homogenizacji) oraz użycia odczynników, co ogranicza możliwość ich zanieczyszczenia i znacząco obniża koszt analizy. Ponadto w metodzie tej używa się analizatora rtęci powszechnie stosowanego w laboratoriach badawczych, co umożliwi standaryzację procedury analitycznej. Wyniki uzyskane przy użyciu tej metody w różnych laboratoriach mogą być ze sobą porównywane. Sprawia to, że opracowana metoda frakcjonowania rtęci może być powszechnie stosowana w laboratoriach zajmujących się biogeochemicznymi przemianami rtęci w środowisku. Potwierdzeniem jest rosnąca liczba cytowań naszych publikacji (Tabela 1).

Uważam, że ogromnym osiągnięciem jest wykazanie, że opracowana metoda nadaje się również do frakcjonowania rtęci w próbkach biologicznych. Według mojej wiedzy jest to pierwszy raz, kiedy termiczna desorpcja połączona ze spektroskopią absorpcji atomowej została wykorzystywana do frakcjonowania rtęci w tego typu próbkach. Niewątpliwą wadą opracowanej metody jest to, że nie może być ona wykorzystana jako alternatywa do analizy metylortęci. Informacja o zawartości frakcji labilnych Hg w próbkach może być a to stosowana do wstępnej selekcji materiału do analizy MeHg, ograniczając tym samym czas na długotrwałe analizy materiału o niskiej zawartości labilnych frakcji rtęci.

4.5. Literatura

- Bank M.S., 2020. The mercury science-policy interface: History, evolution and progress of the Minamata Convention. *Science of The Total Environment* 722, 137832.
- Bełdowska M., Saniewska D., Falkowska L., Lewandowska A., 2012. Mercury in particulate matter over Polish zone of southern Baltic Sea. *Atmospheric Environment* 46, 397–404.
- Biester H., Gosar M., Müller G., 1999. Mercury speciation in tailings of the Idrija mercury mine. *Journal of Geochemical Exploration* 65, 195–204.
- Biester H., Scholz C., 1997. Determination of mercury binding forms in contaminated soils: mercury pyrolysis versus sequential extractions. *Environmental Science and Technology* 31, 233–239.
- Boening D.W., 2000. Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. *Chemosphere* 40, 1335–1351.
- Boszke L., Kowalski A., Astel A., Barański A., Gworek B., Siepak J., 2008. Mercury mobility and bioavailability in soil from contaminated area. *Environmental Geology* 55 (5), 1075–1087.
- Broussard L.A., Hammett-Stabler C.A., Winecker R.E., Roper-Miller J.D., 2002. The toxicology of mercury. *Laboratory medicine* 33. doi:10.1309.
- Chakraborty P., Sarkar A., Vudamala K., Naik R., Nath B.N., 2015. Organic matter—a key factor in controlling mercury distribution in estuarine sediment. *Marine Chemistry* 173, 302–309.
- Ebinghaus R., Tripathi R.M., Wallschlager D., Lindberg S.R., 1999. Natural and anthropogenic mercury sources and their impact on the air-surface exchange of mercury on regional and global scales. [w]: Ebinghaus R., Turner R.R., de Lacerda L.D., Vasiliev O., Salomons W. (Eds.) *Mercury Contaminated Sites: Characterization, Risk Assessment and Remediation*, Springer-Verlag, Berlin, 3–50.
- Eklöf K., Kraus A., Weyhenmeyer G.A., Meili M., Bishop K., 2012. Forestry influence by stump harvest and site preparation on methylmercury, total mercury and other stream water chemistry parameters across a boreal landscape. *Ecosystems* 15(8), 1308–1320.

- Gustin M.S., Dunham-Cheatham S.M., Huang J., Lindberg S., Lyman S.N., 2021. Development of an Understanding of Reactive Mercury in Ambient Air: A Review. *Atmosphere* 12, 73.
- Gworek B., Rateńska J., 2009. Migracja rtęci w układzie powietrze-gleba-roślina. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 41, 614–623.
- Hare L., 1992. Aquatic insects and trace metals: bioavailability, bioaccumulation, and toxicity. *Critical Reviews in Toxicology* 22, 327–369.
- Holmes C.D., Jacob D.J., Mason R.P., Jaffe D.A., 2009. Sources and deposition of reactive gaseous mercury in the marine atmosphere. *Atmospheric Environment* 43, 2278–2285.
- Horvat M., Kotnik J., Logar M., Fajon V., Zvonaric T., Pirrone N., 2003. Speciation of mercury in surface and deep-sea waters in Mediterranean Sea. *Atmospheric Environment* 37, 93–108.
- Jędruch A., Falkowska L., Saniewska D., Durkalec M., Nawrocka A., Kalisińska E., Kowalski A., Pacyna J.M., 2021. Status and trends of mercury pollution of the atmosphere and terrestrial ecosystems in Poland. *Ambio* 50, 1698–1717.
- Kozłowski T.T., 1999. Soil compaction and growth of Woody plants. *Scandinavian Journal of Forest Research* 14(6), 596–619.
- Kwasigroch U., Bełdowska M., Jędruch A., Saniewska D., 2018. Coastal erosion—a “new” land-based source of labile mercury to the marine environment. *Environmental Science and Pollution Research* 25(28), 28682–28694.
- Le Faucheur S., Campbell P.G.C., Fortin C., Slaveykova V.I., 2014. Interactions between mercury and phytoplankton: speciation, bioavailability, and internal handling. *Environmental Toxicology and Chemistry* 33(6), 1211–1224.
- Lewandowska A., Falkowska, L., 2013. Sea salt in aerosols over the southern Baltic. Part 1. The generation and transportation of marine particles. *Oceanologia* 55, 279–298.
- Lu J.Y., Schroeder W.H., Barrie L.A., Steffen A., Welch H., Martin K., Lochard L., Hunt R.V., Boila G., Richter A., 2001. Magnification of atmospheric mercury deposition to polar regions in springtime: the link to tropospheric ozone depletion chemistry. *Geophysical Research Letters* 28, 3219–3222.
- Lu J., Schroeder W.H., Berg T., Munthe J., Schneeberger D., Schaedlich F., 1998. A device for sampling and determination of total particulate mercury in ambient air. *Analytical Chemistry* 70, 2403–2408.
- Malcolm E.G., Ford A.C., Redding T.A., Richardson M.C., Strain B.M., Tetzner S.W., 2009. Experimental investigation of the scavenging of gaseous mercury by sea salt aerosol. *Journal of Atmospheric Chemistry* 63, 221–234.

- Mason R.P., Reinfelder J.R., Morel F.M.M., 1995. Bioaccumulation of mercury and methylmercury. *Water Air and Soil Pollution* 80, 915–921.
- Obrist D., Kirk J.L., Zhang L., Sunderland E.M., Jiskra M., Selin N.E. 2018. A review of global environmental mercury processes in response to human and natural perturbations: changes of emissions, climate, and land use. *Ambio* 47, 116–140.
- Perrot V., Masbou J., Pastukho M.V., Epov V.N., Point D., Bérail S., Becker P.R., Sonke J.E., Amouroux D., 2016. Natural Hg isotopic composition of different Hg compounds in mammal tissues as a proxy for in vivo breakdown of toxic methylmercury. *Metallomics* 8, 170–178.
- Phelps R. W., Clarkson T.W., Kershaw T.G., Wheatley B., 1980. Interrelationships of blood and hair mercury concentrations in a North American population exposed to methylmercury. *Archives of Environmental Health* 35(3), 161–168.
- Pyta H., Widziewicz-Rzońca K., Słaby K., 2020. Inhalation Exposure to Gaseous and Particulate Bound Mercury Present in the Ambient Air over the Polluted Area of Southern Poland. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 17(14), 4999.
- Ravichandran M., 2004. Interactions between mercury and dissolved organic matter – a review. *Chemosphere* 55, 319–331.
- Reis A.T., Coelho J.P., Rodrigues S.M., Rocha R., Davidson C.M., Duarte A.C., Pereira E., 2012. Development and validation of a simple thermo-desorption technique for mercury speciation in soils and sediments. *Talanta* 99, 363–368.
- Reis A.T., Coelho J.P., Rucandio I., Davidson C.M., Duarte A.C., Pereira E., 2015. Thermodesorption: a valid tool for mercury speciation in soils and sediments. *Geoderma* 237–238, 98–104.
- Saniewska D., Bełdowska M., Bełdowski J., Falkowska L., 2014. Mercury in precipitation at an urbanized coastal zone of the Baltic Sea (Poland). *Ambio* 43, 871–877.
- Schartup A.T., Ndu U.C., Balcom P.H., Mason R.P., Sunderland E.M., 2015. Contrasting effects of marine and terrestrially derived dissolved organic matter on mercury speciation and bioavailability in seawater. *Environmental Science and Technology* 49(10), 5965–5972.
- Scheuhammer A.M., Meyer M.W., Sandheinrich M.B., Murray M.W., 2007. Effects of environmental methylmercury on the health of wild birds, mammals, and fish. *Ambio* 36(1), 12–18.
- Sedlar M., Pavlin M., Jaćimović R., Stergaršek A., Frkal P., Horvat M., 2015. Temperature fractionation (TF) of Hg compounds in gypsum from wet flue gas desulfurization system of the coal fired thermal power plant (TPP). *American Journal of Analytical Chemistry* 6, 939–956.



- Selin N.E., 2009. Global biogeochemical cycling of mercury: a review. *Annual Review of Environmental Resources* 34(1), 43–63.
- Shuvaeva O.V., Gustaytis M.A., Anoshin G.N., 2008. Mercury speciation in environmental solid samples using thermal release technique with atomic absorption detection. *Analytica Chimica Acta* 621, 148–154.
- Šípková A., Száková J., Hanč, A., Tlustoš, P., 2016. Mobility of mercury in soil as affected by soil physicochemical properties. *Journal of Soils and Sediments* 16 (9), 2234–2241.
- Skyllberg U., Bloom P.R., Qian J., Lin C.-M., Bleam W.F., 2006. Complexation of mercury(II) in soil organic matter: EXAFS evidence for linear two-coordination with reduced sulfur groups. *Environmental Science and Technology* 40, 4174–4180.
- Szymczak E., Galińska D., 2013. Sedimentation of suspensions in the Vistula River mouth. *Oceanological and Hydrobiological Studies* 42(2), 195–201.
- Wang F., Outridge P.M., Feng X., Meng B., Heimbürger-Boavida L.E., Mason R.P., 2019. How closely do mercury trends in fish and other aquatic wildlife track those in the atmosphere? – Implications for evaluating the effectiveness of the Minamata Convention. *Science of The Total Environment* 674, 58–70.
- WHO, 2020. World Health Organization. Ten Chemicals of Major Public Health Concern <https://www.who.int/news-room/photo-story/photo-story-detail/10-chemicals-of-public-health-concern/> (dostęp 4 grudnia 2023)
- Windmöller C.C., Wilken R.D., Jardim W.F., 1996. Mercury speciation in contaminated soils by thermal release analysis. *Water Air and Soil Pollution* 89, 399–416.
- Wu P., Kainz M.J., Bravo A.G., Åkerblom S., Sonesten L., Bishop K., 2019. The importance of bioconcentration into the pelagic food web base for methylmercury biomagnification: A meta-analysis. *Science of the Total Environment* 646, 357–367.

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej

Od początku mojej pracy naukowej nawiązuję współpracę z naukowcami z różnych ośrodków badawczych w Polsce (Instytut Oceanologii PAN w Sopocie, Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej – PIB w Gdyni, Instytut Ochrony Środowiska – PIB w Warszawie, Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Gdańsku) i zagranicą (Jožef Stefan Institute w Lublanie, Słowenia, Leibniz Institute for

Baltic Sea Research w Warnemünde, Niemcy) (zał. 3, II.11). Współpraca ta przekłada się na interdyscyplinarne badania, które wspólnie prowadzimy. Jednocześnie pozwala pozyskać unikatowy materiał badawczy lub dane, których nie byłabym w stanie zdobyć własnym sumptem.

Na pierwszym roku studiów doktoranckich aplikowałam o grant *Depozycja atmosferyczna i spływ lądowy rtęci do strefy brzegowej Zatoki Gdańskiej* do Wojewódzkiego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej w Gdańsku. Mój wniosek został rozpatrzony pozytywnie (zał. 3, II.9, **P3**), a badania prowadziłam we współpracy z Instytutem Oceanologii Polskiej Akademii Nauk (IO PAN) w Sopocie oraz Instytutem Meteorologii i Gospodarki Wodnej – Państwowym Instytutem Badawczym w Gdyni (IMGW-PIB). Wspólne prace naukowe z oboma ośrodkami prowadzę do dziś. Dzięki kooperacji z IMGW-PIB moje badania zostały poszerzone o pomiary hydrologiczne w rzekach. Z kolei współpraca z IO PAN umożliwiła mi przeprowadzenie analizy rtęci całkowitej i jonowej w wodzie rzecznej i opadach atmosferycznych w prowadzonym w ich strukturach laboratorium rtęci. Efektem tej współpracy są dwie publikacje (zał. 3, II.4, **A7 i A8**), w których wykazano, że w rejonach nieprzekształconych przez człowieka większość rtęci docierającej do zlewni rzek Kacza i Potok Oliwski na skutek depozycji atmosferycznej ulegała retencji w glebie. Wszelkie antropogeniczne zmiany w zlewni (rozwój gruntów rolnych lub obszarów miejskich o nieprzepuszczalnych nawierzchniach) przyspieszały zaś odpływ rtęci ze zlewni, co przekładało się na wzrost stężenia tego metalu w rzece. Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazały, że antropogeniczne rejony zlewni są istotnym źródłem rtęci w rzekach. W związku z tym zarządzanie zlewnią ma istotny wpływ na ładunek rtęci docierający do morza.

Kontynuację powyższych badań stanowił projekt *Spływ rzeczny jako główne źródło rtęci do wód Zatoki Gdańskiej* finansowany przez Uniwersytet Gdański (mój drugi autorski grant, zał. 3, II.15, **UG3**). Realizowałam go we współpracy z Wojewódzkim Inspektoratem Ochrony Środowiska w Gdańsku (WIOŚ), Instytutem Oceanologii PAN w Sopocie oraz Instytutem Meteorologii i Gospodarki Wodnej – PIB w Gdyni. Współpraca z WIOŚ umożliwiła pozyskanie unikatowego materiału – próbek wody z Wisły pobieranych regularnie co miesiąc w 2010 roku. To była bardzo wartościowa współpraca, ponieważ w tym roku miała miejsce największa od 160 lat powódź, wtedy próbki były zbierane codziennie. Z kolei IMGW udostępniło mi próbki z rejsu po południowym Bałtyku z czerwca 2010 roku. W rezultacie wyznaczono ładunek Hg wprowadzany do morza wraz z wodami Wisły - drugiej, po Newie, największej rzece uchodzącej do Bałtyku. Udowodniono również, że w trakcie powodzi woda w Wiśle i Zatoce Gdańskiej zawierała kilkakrotnie wyższe stężenie Hg niż poza okresem powodzi. Podwyższone stężenie rtęci w wodzie morskiej spowodowało wzrost stężenia Hg w osadach powierzchniowych. Był on widoczny przez trzy lata po powodzi. Ogromny ładunek rtęci (75% ładunku rocznego) wprowadzony do morza w trakcie

miesięcznej powodzi został w dużym stopniu włączony do sieci troficznej, co przełożyło się na czterokrotny wzrost stężenia Hg w fitoplanktonie w porównaniu do wartości sprzed powodzi. Rtęć transportowana wraz z wodami Wisły dotarła do odległych rejonów Bałtyku, czyniąc tym samym powódź potencjalnym źródłem transgranicznym (zał. 3, II.4, **A6**). Dodatkowo prowadzone przeze mnie badania (zał. 3, II.4, **A6-A8**) umożliwiły oszacowanie rzeczywistych miesięcznych i rocznych ładunków rtęci docierających do Zatoki Gdańskiej na skutek depozycji atmosferycznej i spływu rzecznoego. Wykazałam w nich, że prezentowane w międzynarodowych raportach (HELCOM, EMEP) wartości ładunków rtęci wnoszonych przez Polskę do morza są znacznie przeszacowane. Za sukces uważam wykorzystanie wyników moich badań jako danych źródłowych przez Komisję Ochrony Środowiska Morskiego Bałtyku (HELCOM) w celu korekty (zmniejszenia) wielkości ładunków rtęci wnoszonych z obszaru Polski do Morza Bałtyckiego.

W 2008 roku, na drugim roku studiów doktoranckich, odbyłam miesięczny staż w laboratorium Climate Change Unit w Joint Research Centre w Isprze (Włochy) (zał. 3, II.11, **S1**). Wyjazd ten odbył się w ramach unijnego projektu *Determination of organic and elemental carbon in atmospheric PM10 aerosol samples* (zał. 3, II.9, **P1**), którego byłam wykonawcą. Podczas tego wyjazdu współpracowałam z dr Jean-Philippe Putaud, kierownikiem the European Commission Atmospheric Observatory and Global Atmosphere Watch Regional Station w Isprze we Włoszech. Jest to naukowiec zajmujący się badaniami z szerokiego spektrum chemii i fizyki atmosfery. Dr Putaud wdrożył mnie w stworzoną w swoim ośrodku metodę termo-optycznego pomiaru organicznego i elementarnego węgla w aerozolu (zgodnie z protokołem EUSAAR). W ramach tego stażu przeprowadziłam interkalibrację metody oznaczania różnych frakcji węgla w aerozolu stosowaną w laboratoriach UG z metodą EUSAAR. Przeprowadziłam również analizy chemiczne serii próbek aerozoli pobranych w strefie brzegowej południowego Bałtyku. Powstał tam bogaty materiał analityczny, który został opublikowany w czasopiśmie *Science of the Total Environment* (zał. 3, II.4, **A3**). Zdobyta wiedza i umiejętności umożliwiły mi wdrożenie termo-optycznej metody analizy związków węgla w aerozolu zgodnej z protokołem EUSAAR, która jest do dziś używana na Wydziale Oceanografii i Geografii UG.

W 2010 roku uczestniczyłam w europejskim kursie naukowym z zakresu chemii i fizyki atmosfery (ERCA) zorganizowanym przez prof. Claude Boutron z Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement w Grenoble we Francji (zał. 3, II.11, **S2**). Na to prestiżowe szkolenie zakwalifikowały się jedynie dwie Polki, a koszty uczestnictwa w wydarzeniu zostały sfinansowane przez Francuskie Ministerstwo Edukacji Narodowej. Podczas tego wyjazdu znacząco pogłębiłam wiedzę dotyczącą przemian zachodzących w atmosferze, co z kolei umożliwiło mi przeprowadzenie bardziej szczegółowej dyskusji w

dwóch manuskryptach dotyczących przemian rtęci w atmosferze (zał. 3, II.4, **A4 i A7**) oraz w rozprawie doktorskiej.

W 2015 r., po czteroletnim urlopie macierzyńskim i wychowawczym, zostałam zatrudniona na UG na stanowisku adiunkta. W tym czasie nawiązałam współpracę z prof. Mileną Horvat - kierownikiem Katedry Nauk o Środowisku Jožef Stefan Institute w Lublanie (Słowenia). Jest ona ekspertem w kwestii badań organicznych form rtęci. Współpraca z prof. Horvat i jej zespołem okazała się kluczowa w moim rozwoju naukowym. Wstępnie nawiązałam kontakt w celu zapoznania się z aktualną metodą pomiaru metylortęci w próbkach środowiskowych oraz najnowocześniejszym sprzętem służącym do analiz rtęci. W 2016 roku odbyłam miesięczny staż w Jožef Stefan Institute (zał. 3, II.11, **S3**) finansowany przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej (w ramach stypendium START) oraz Narodowe Centrum Nauki (zał. 3, II.9, **P8**). Od pierwszego dnia mojego pobytu w Lublanie umożliwiono mi pracę w laboratorium przy analizie metylortęci. Pracowałam tam z próbkami o bardzo różnych matrycach z wykorzystaniem różnych analizatorów rtęci (TEKRAN, Brooks Rand). Przeprowadziłam również analizę metylortęci w serii bałtyckich próbek, które służyły nam jako wewnętrzny materiał referencyjny w późniejszych badaniach. Zdobyte podczas tego stażu wiedza i umiejętności umożliwiły mi wdrożenie metod analizy metylortęci na Wydziale Oceanografii i Geografii UG oraz pomogły we współtworzeniu jednego z pierwszych w Polsce ośrodka zajmującego się badaniem organicznych związków rtęci w środowisku.

W 2020 roku odbyłam kolejny staż naukowy w Jožef Stefan Institute (zał. 3, II.11, **S5**). Wyjazd ten uzyskał finansowanie w ramach programu PROM – Międzynarodowej wymiany stypendialnej doktorantów i kadry akademickiej finansowanej ze środków Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej. Głównym celem tego stażu było zapoznanie się z aktualną metodą pomiaru izotopów rtęci w próbkach środowiskowych oraz najnowocześniejszym sprzętem służącym do tych analiz. Podczas mojego pobytu w Jožef Stefan Institute, we współpracy z dr Igorem Živkovičem, staraliśmy się dopracowywać metodę przygotowania próbek z Antarktyki, które pobrałam do badań izotopów rtęci. Nasze działania okazały się owocne, dlatego postanowiłam wpisać te analizy w projekt *Organizmy bentosowe jako wskaźnik źródeł rtęci w strefie brzegowej Antarktyki (Zatoka Admiralicji)*. Uzyskał on finansowanie NCN (zał. 3, II.9, **P10**) i realizuję go obecnie we współpracy m.in. z naukowcami z Jožef Stefan Institute. W 2022 r., w ramach realizacji projektu, ponownie odwiedziłam Lublanę (zał. 3, II.11, **S6**). Celem wyjazdu była kontynuacja analizy izotopów rtęci w próbkach z Antarktyki. Badania prowadziłam z mgr Dominikiem Božičem. Nasza praca w laboratorium zaowocowała uzyskaniem unikatowej bazy danych - niewiele jest wyników izotopów Hg w próbkach z rejonów polarnych. Obecnie jesteśmy na etapie opracowywania wyników i pisanie manuskryptu. Podczas tego pobytu, dzięki dyskusjom z prof. Horvat, dr Igorem Živkovičem oraz



Domonikiem Božičem znacząco poszerzyłam swoją wiedzę na temat przemian izotopowych rtęci w środowisku, co, mam nadzieję, pomoże w dyskusji nad uzyskanymi wynikami.

Na przełomie 2018 i 2019 roku uczestniczyłam w dwumiesięcznej ekspedycji naukowej na Polską Stację Antarktyczną im. H. Arctowskiego (zał. 3, II.11, **S4**). Wyjazd ten finansowany był przez NCN w ramach projektu *Dystrybucja ^{90}Sr i ^{137}Cs w organizmach fauny i flory obszarów polarnych w aspekcie topniejących lodowców jako wtórnego źródła izotopów pochodzenia antropogenicznego* (zał. 3, II.9, **P9**). Nadrzędnym celem wyjazdu było pozyskanie materiału badawczego niezbędnego do realizacji projektu. Pobieranie próbek okazało się być bardzo dobrą okazją do poznania procesów zachodzących w rejonach polarnych, dlatego uważam, że wyjazd ten okazał się być kamieniem milowym w mojej karierze – pozwolił on na poszerzenie badań rtęci w materiale zebranym w Antarktyce. Z wyjazdu wróciłam z unikatowym materiałem badawczym (próbki lądowe i morskie ze strefy brzegowej Zatoki Admiralicji) oraz głową pełną pomysłów. Skłoniło mnie to do napisania projektu *Organizmy bentosowe jako wskaźnik źródeł rtęci w strefie brzegowej Antarktyki (Zatoka Admiralicji)*, który uzyskał finansowanie z NCN (zał. 3, II.9, **P10**). Projekt ten obecnie realizuję w konsorcjum z IO PAN. Materiał ten jest częścią rozprawy doktorskiej mgr Ewy Korejwo, w której pełnię funkcję promotora pomocniczego.

Podczas pobytu na Polskiej Stacji Antarktycznej im. H. Arctowskiego nawiązałam współpracę z Instytutem Biochemii i Biofizyki PAN. Kooperacja ta umożliwiła kontynuowanie pobierania próbek, które zaczęliśmy zbierać podczas naszej ekspedycji naukowej. Udało nam się określić, jak zmienia się stężenie rtęci i metylortęci w piórach i odchodach pingwinów w różnych okresach rozwojowych (składanie jaj, opieka nad pisklętami, żerowanie) (zał. 3, II.4, **A36**).

Owoce dość szerokiej współpracy jest również publikacja *Processes affecting the transformation of mercury in the coastal zone in the vicinity of two river mouths in the southern Baltic Sea* (zał. 3, II.4, **A33**). Próbki do badań pozyskałam w ramach dwóch projektów - Remobilizacja rtęci z lądu do morza pod wpływem intensywnych zjawisk meteorologiczno-hydrologicznych (zał. 3, II.9, **P7**) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, którego kierownikiem była prof. dr hab. Magdalena Bełdowska z Uniwersytetu Gdańskiego oraz *BONUS-COCOA* (03F0683A) finansowanego przez Niemieckie Ministerstwo Nauki i Edukacji, którego kierownikiem była prof. Maren Voss z Leibniz Institute for Baltic Sea Research w Warnemünde (Niemcy), a wykonawcami z ramienia UG dr hab. Dorota Burska, prof. UG i dr Dorota Pryputniewicz-Flis. W badania te zaangażował się również dr hab. Karol Kuliński, prof. IO PAN, który wykonywał pomiary stabilnych izotopów węgla i azotu w próbkach zawiesiny. Wspierał mnie również merytorycznie podczas opracowywania wyników dotyczących przemian materii organicznej w morzu.

Z kolei dr Ewa Szymczak, prof. UG z pracowni Geologii Morza pomagała mi w interpretacji wyników pod kątem procesów geologicznych zachodzących w ujściach rzek.

Wspomniana powyżej szeroka współpraca umożliwiła mi znaczne rozbudowanie spektrum badań. To dzięki nim znalazłam się w obecnym punkcie mojej kariery.

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę

Pracę dydaktyczną zaczęłam już w trakcie studiów doktoranckich. Od drugiego roku studiów doktoranckich (tj. od 2008 r.) przygotowuję oraz prowadzę przedmioty z zakresu oceanografii chemicznej oraz hydrochemii środowiska morskiego na kierunkach: Oceanografia, Akwakultura – biznes i technologia, Gospodarka wodna i ochrona zasobów wód oraz Hydrografia morska. Są to zarówno zajęcia laboratoryjne (Hydrochemia - 90 h/rok, Chemia wód - 30 h/rok, Oceanografia chemiczna - 60 h/rok), autorskie wykłady (Ochrona środowiska morskiego - 15 h/rok), jak również warsztaty terenowe (Warsztaty specjalistyczne w morzu i strefie brzegowej - 10 h/rok). Od 2015 roku, kiedy zostałam zatrudniona na Uniwersytecie Gdańskim, prowadzę również Pracownię dyplomową oraz Pracownię magisterską (30 h/rok). Do tej pory byłam promotorem siedmiu prac magisterskich i jedenastu prac licencjackich. Jestem również promotorem pomocniczym pięciu rozpraw doktorskich (dwie prace doktorskie zakończone, obie z wyróżnieniem, trzy są w trakcie realizacji):

- I. Agnieszka Grajewska, *Drogi wnikania i eliminacji rtęci u bałtyckiej foki szarej (*Halichoerus grypus grypus*)*, Uniwersytet Gdański. Promotor prof. dr hab. Lucyna Falkowska. Praca doktorska obroniona z wyróżnieniem w 2020 r.
- II. Karolina Gębka, *Uwarunkowania meteorologiczno-hydrologiczne dopływu labilnych form rtęci do Zatoki Gdańskiej*, Uniwersytet Gdański. Promotor prof. dr hab. Magdalena Bełdowska. Praca doktorska obroniona z wyróżnieniem w 2020 r.
- III. Ewa Korejwo, *Rtęć i metylortęć w rejonach polarnych*, Instytut Oceanologii PAN. Promotor prof. dr hab. Jacek Bełdowski. Planowany termin obrony rozprawy doktorskiej to 2024 r.
- IV. Patrycja Płońska, *Oddziaływanie budowy geologicznej oraz warunków meteorologicznych na odpływ rtęci z gleb*, Uniwersytet Gdański. Promotor prof. dr hab. Magdalena Bełdowska. Planowany termin obrony rozprawy doktorskiej to 2025 r.
- V. Dominik Narwojsz, *Wpływ zmian klimatu na stężenie i biodostępność rtęci w Arktyce*, Instytut Oceanologii PAN. Promotor prof. dr hab. Jacek Bełdowski. Planowany termin obrony rozprawy doktorskiej to 2025 r.

Cały czas staram się doskonalić swoje umiejętności dydaktyczne oraz pogłębiać wiedzę na temat nowych metod nauczania. Regularnie uczestniczę w warsztatach dydaktycznych oraz szkoleniach tj.:

- I. Warsztaty *Orientacja na proces i wyniki w ocenianiu pracy studentów – pomiędzy ocenianiem wspierającym rozwój a kontrolą,*
- II. Warsztaty *Twórczo i aktywizująco w pracy z tekstem naukowym – czyli jak wspierać studentów w lekturze treści trudnych,*
- III. Warsztaty *Empatia w komunikacji nauczyciela i studenta. Wprowadzenie do NVC (Non Violent Communication),*
- IV. Warsztaty *Narzędzia wykorzystywane do przygotowywania prezentacji i materiałów dydaktycznych,*
- V. Warsztaty *Gamifikacja w edukacji akademickiej,*
- VI. Warsztaty *Strategie udzielania informacji zwrotnej – ocenianie, docenianie, feed – back, feed – forward,*
- VII. Szkolenie *Kompleksowy program likwidacji barier w dostępie do kształcenia dla osób z niepełnosprawnościami.*

Zaowocowało to stosowaniem aktywizujących metod nauczania, które mają sprawić, że studenci sami rozwiązują problem poruszany na zajęciach. Na warsztatach terenowych pracuję z kolei metodą projektu. Używane przeze mnie narzędzia dydaktyczne są od wielu lat bardzo dobrze oceniane przez studentów.

Staram się również wprowadzać innowacje w kształceniu. Przykładem tego może być współautorstwo dwóch kursów studium przypadku (case study) - *Zanieczyszczenie plastikiem – globalny problem XXI wieku* i *Energia jądrowa - panaceum na globalne ocieplenie*, które powstały we współpracy z pracownikami IMGW-PIB w Gdyni oraz Centrum Nauki Experiment w Gdyni. Jestem współautorką podręcznika akademickiego *Fizyczno-chemiczne badania wód naturalnych – przewodnik do ćwiczeń laboratoryjnych*.

W trakcie zajęć dydaktycznych staram się zarażać studentów pasją do oceanografii oraz pracy naukowej. Sprawia to, że wielu moich podopiecznych aktywnie bierze udział w badaniach prowadzonych w naszej katedrze. Skutkiem tego są nagrody, wyróżnienia i stypendia, które uzyskują studenci za osiągnięcia naukowe. Cztery studentki, których byłam opiekunem, są laureatami Stypendia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego za wybitne osiągnięcia. Mój licencjusz uzyskał wyróżnienie na XIII Konferencji *Chemia, Geochemia i Ochrona Środowiska Morskiego* za poster *Czynniki wpływające na odpływ rtęci całkowitej z gleby do rzeki i do morza* (zał. 3, II.7, **W50**) przedstawiający wyniki jego pracy licencjackiej. Dwie studentki, których byłam promotorem, aplikowały o Diamentowy Grant.



Moja działalność dydaktyczna spotkała się z uznaniem środowiska, czego skutkiem było przyznanie mi w 2023 r. Medalu Komisji Edukacji Narodowej.

Angażuję się także w działalność organizacyjną zarówno na Uniwersytecie Gdańskim, jak również w kręgach naukowych poza uczelnią. Obecnie jestem członkiem Komisji ds. Nagród i Odznaczeń na Wydziale Oceanografii i Geografii. Czynn timer uczestniczyłam również w pracach Zespołu ds. opracowania planu naprawczego w zakresie jakości działalności naukowej w dyscyplinie nauki o Ziemi i środowisku dla Wydziału Oceanografii i Geografii UG. W 2017 r. byłam przewodniczącą Wydziałowej Komisji Rekrutacyjnej na kierunkach: Oceanografia, Geologia, Akwakultura - biznes i technologia oraz Gospodarka wodna i ochrona zasobów wód. Czterokrotnie byłam członkiem Komitetu Organizacyjnego Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej *Rtęć w Środowisku – Identyfikacja Zagrożeń dla Zdrowia Człowieka* w latach 2007, 2010, 2013, 2016. Byłam również wiceprzewodniczącą Komitetu Organizacyjnego XV Konferencji *Chemia, Geochemia i Ochrona Środowiska Morskiego*, która odbyła się 20 października 2023 r. w Gdyni (zał. 3, II.8). Współorganizowałam warsztaty na XIV-tej międzynarodowej konferencji *Mercury as a Global Pollutant* (zał. 3, II.8). Od 2013 roku jestem członkiem Gdańskiego Towarzystwa Naukowego (zał. 3, II.10) oraz włączam się w pracę grup/organizacji promujących wiedzę na temat mórz i oceanów. Od 2023 r. jestem reprezentantem Uniwersytetu Gdańskiego w Polskim Komitecie Nurkowania Naukowego – PKNN (zał. 3, III.6). Obecnie w skład komitetu wchodzi dziewięć instytucji (Instytut Oceanologii Polskiej Akademii Nauk w Sopocie, Wydział Archeologii Uniwersytetu Warszawskiego, Narodowe Muzeum Morskie w Gdańsku, Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej Państwowego Instytutu Badawczego, Instytut Biochemii i Biofizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie, Centrum Archeologii Podwodnej Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Biologii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu, Uniwersytet Gdański, Politechnika Gdańska). Celem komitetu jest stworzenie niezbędnych regulacji pozwalających instytucjom naukowym wykorzystywać techniki nurkowe w prowadzonych badaniach naukowych. Od 2024 r. jestem ekspertem Polskiej Sekcji Komitetu ds. Ochrony Środowiska Morskiego Międzynarodowej Organizacji Morskiej (IMO MEPC) w Ośrodku ds. IMO przy Polskim Rejestrze Statków S.A. Sekcja MEPC opracowuje krajowe przepisy związane z ochroną środowiska morskiego, a także monitoruje ich wdrażanie. Kilukrotnie była kierownikiem naukowym rejsów na statku r/v *Oceanograf* w rejonie południowego Bałtyku.

Starłam się również angażować w działania popularyzujące naukę. Jestem autorem/współautorem artykułów popularnonaukowych:

- I. Saniewski M., Bałazy P., Borszcz T., Kukliński P., **Saniewska D.**, Kostrzyńska A., 2012. Spitsbergen - w krainie niedźwiedzi polarnych. *Nuras* 11, 1–12.

- II. **Saniewska D.**, Saniewski M., 2014. Mauritius - w poszukiwaniu raju. *Nuras* 5, 42–47.
- III. **Saniewska D.**, 2015. Powódź a jakość środowiska morskiego. *Wszechświat* 116(4–6), 148.
- IV. Bałazy P., **Saniewska D.**, Saniewski M., 2019. Humbak, ogromne gąbki i „nurkowanie życia”. *Salamandra* 47(1–2), 43–48.

Wielokrotnie współorganizowałam wykłady, pokazy i konkursy podczas Bałtyckich Festiwali Nauki oraz Weekendów z Oceanografią, jak również prowadziłam warsztaty oceanograficzne w przedszkolach oraz szkołach podstawowych. W 2021 roku brałam również udział w projekcie *Europejska sieć niebieskich szkół* koordynowanym przez Akwarium Gdyńskie MIR-PIB. Celem wszystkich tych akcji była promocja wiedzy przyrodniczej o morzach i oceanach ze szczególnym uwzględnieniem Bałtyku oraz budzenie zainteresowań naukowych u dzieci, młodzieży i dorosłych.

- I. V Bałtycki Festiwal Nauki, stanowisko popularyzatorskie pod tytułem *Metalowe oblicze morza*. 25 maja 2007 r., wykonawca.
- II. VI Bałtycki Festiwal Nauki, stanowisko popularyzatorskie pod tytułem *Przygoda z oceanografią*. 30.05.2008 r., wykonawca.
- III. VII Bałtycki Festiwal Nauki, stanowisko popularyzatorskie pod tytułem *W Krainie Oceanografii*. 29 V 2009 r., wykonawca.
- IV. VII Bałtycki Festiwal Nauki, prezentacja pod tytułem *Rtęć w środowisku*. 29 V 2009 r., prelegent.
- V. VII Bałtycki Festiwal Nauki, stanowisko popularyzatorskie pod tytułem *W Krainie Oceanografii*. 29 V 2009 r., wykonawca.
- VI. Przedszkole Kasztanowe numer 19 w Gdyni, *warsztaty oceanograficzne dla uczniów*. 14 V 2014 r., wykonawca.
- VII. Przedszkole Kasztanowe numer 19 w Gdyni, *warsztaty dot. nurkowania dla uczniów*. 19 V 2015 r., wykonawca.
- VIII. Szkoła Podstawowa nr 34 im. Leonida Teligi w Gdyni, *warsztaty oceanograficzne dla uczniów*. 15 VI 2018 r., wykonawca.
- IX. Weekend z Oceanografią, prezentacja pod tytułem *Rtęć w południowym Bałtyku*. 29 III 2019 r., prelegent.
- X. Weekend z Oceanografią, stanowisko popularyzatorskie pod tytułem *Chemik morza*. 29-31 III 2019 r., wykonawca.
- XI. Koło Naukowe Oceanografów, prezentacja pod tytułem *Dystrybucja rtęci w organizmach fauny i flory obszarów polarnych w aspekcie topniejących lodowców*. 11 IV 2019 r., prelegent.
- XII. Zielony hub, prezentacja pod tytułem *Rtęć w środowisku*. 8 IV 2021 r., prelegent.

XIII. Młodzi Naukowcy UG, wywiad pod tytułem *Topniejące lodowce wtórnym źródłem rtęci w strefie brzegowej Antarktyki?*. 18 VIII 2022 r.

7. Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej

Szczegółowy wykaz moich osiągnięć naukowych został przedstawiony w załączniku 3 „Wykaz osiągnięć naukowych stanowiących znaczny wkład w rozwój dyscypliny nauki o Ziemi i środowisku”. W tym miejscu chciałam w skrócie opisać moje osiągnięcia, które do tej pory nie zostały wymienione w autoreferacie.

7.1. Inne podjęte problemy badawcze

Badania realizowane przed uzyskaniem stopnia doktora

Już na etapie studiów zainteresowałam się zagadnieniami związanymi z przemianami rtęci w środowisku morskim. W ramach pracy magisterskiej realizowałam badania *Rtęć w otwartych wodach Morza Bałtyckiego* w oparciu o oryginalny, samodzielnie zanalizowany materiał, zebrany podczas rejsów badawczych. Wykazałam, że głównym czynnikiem determinującym rozmieszczenie rtęci w kolumnie wody jest zawiesina. W badaniach podkreśliłam również znaczenie stratyfikacji gęstościowej wód południowego Bałtyku w krążeniu Hg w morzu. Na warstwach takich jak termo- czy haloklina, na których dochodzi do nagromadzenia materii organicznej, rtęć w formie związanej z zawiesiną podlega biochemicznym przemianom do formy rozpuszczonej, co ułatwia jej powrót do obiegu. W południowym Bałtyku, który jest relatywnie płytkim akwenem, jedynie niewielka część sedymentującej zawiesiny, a wraz z nią rtęci, dociera do dna, gdzie jest na pewien czas wyłączona z obiegu. Sugeruje to, że szacowany ładunek rtęci ulegający depozycji do osadu może być zawyżony. Wyniki tych badań zostały opublikowane na łamach czasopisma *Oceanological and Hydrobiological Studies* (zał. 3, II.4, **A1**).

W 2007 roku rozpoczęłam Studia Doktoranckie w zakresie Oceanologii i Geografii na Uniwersytecie Gdańskim. Rozprawę doktorską *Drogi transportu rtęci do strefy brzegowej Zatoki Gdańskiej* zrealizowałam w oparciu o trzy projekty badawcze - *Związki kancerogenne i neurotoksyczne w aerozolah we wdychanym powietrzu w pobliżu i w oddaleniu od emiterów zanieczyszczeń* finansowany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (zał. 3, II.9, **P2**), *Depozycja atmosferyczna i spływ lądowy rtęci do strefy brzegowej Zatoki Gdańskiej* finansowany przez Wojewódzki Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej w Gdańsku (zał. 3, II.9, **P3**) oraz *Spływ rzeczny jako główne źródło rtęci do wód Zatoki Gdańskiej* finansowany przez Uniwersytet Gdański (zał. 3, II.15, **UG3**). W pracy tej określiłam

drogi transportu rtęci do południowego Bałtyku i szczegółowo opisałam czynniki wpływające na zmienność ładunków rtęci wprowadzanych tymi drogami do morza. Wykazałam, że najbardziej wydajną drogą transportu rtęci do strefy brzegowej Zatoki Gdańskiej był spływ rzeczny. Ładunek rtęci transportowanej rzekami zależał od ilości opadów i typu zlewni. Drugim źródłem Hg w morzu była sucha i mokra depozycja atmosferyczna stanowiąca łącznie kilkanaście procent całkowitego ładunku rtęci docierającego do południowego Bałtyku. Dopływ Hg z deszczem dominował latem i zależał od pochodzenia mas powietrza. Natomiast w sezonie grzewczym przeważała sucha depozycja rtęci związanej z aerozolami. Ten bogaty materiał został opublikowany w postaci pięciu artykułów naukowych (zał. 3, II.4, **A4, A6-A9**).

Badania realizowane po uzyskaniu stopnia doktora

W 2015 r. zostałam zatrudniona na UG na stanowisku adiunkta. Byłam głównym wykonawcą projektu badawczego *Remobilizacja rtęci z lądu do morza pod wpływem intensywnych zjawisk meteorologiczno-hydrologicznych* finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (zał. 3, II.9, **P7**). Stanowił on kontynuację badań prowadzonych w systemach rzecznych. Wskazałam, że pod wpływem intensywnych zjawisk meteorologiczno-hydrologicznych dochodzi do remobilizacji rtęci deponowanej na lądzie przez dziesiątki lat i jej transportu do morza. Proces ten jest tym bardziej niekorzystny, gdyż w krótkim czasie stosunkowo duży ładunek toksycznej rtęci przedostaje się do strefy brzegowej, co potencjalnie zagraża organizmom bujnie rozwijającym się w tym rejonie. Wyniki badań zostały opublikowane w postaci pięciu artykułów w renomowanych czasopismach naukowych (zał. 3, II.4, **A16, A20, A24, A28 i A29**).

Równocześnie uczestniczyłam w projekcie *Transfer związków endokrynnie aktywnych na najwyższym poziomie troficznym* finansowany przez Narodowe Centrum Nauki (zał. 3, II.9, **P8**). Były to badania eksperymentalne prowadzone na Stacji Morskiej im. Prof. Krzysztofa Skóry w Helu, z udziałem bałtyckiej foki szarej (*Helichoerus grypus*). W pracy tej określiliśmy wielkości transportu wybranych związków endokrynnie czynnych (rtęć i pochodne fenolu) wprowadzanych z dietą rybną do fok i ich potomstwa, a następnie usuwanych poza organizm. Badania dostarczyły również informacji o składowych przepływu związków endokrynnie aktywnych przez łańcuch pokarm-konsument-odchody oraz o kinetyce i uwarunkowaniach procesów, które są słabo poznanym ogniwem w krążeniu rtęci i pochodnych fenolu w morskiej sieci troficznej (zał. 3, II.4, **A14, A15**). Projekt ten był zwieńczeniem wieloletnich badań nad obiegiem rtęci w sieci troficznej południowego Bałtyku, a zarazem podstawą do napisania trzech artykułów przeglądowych - *Status and trends of mercury pollution of the atmosphere and terrestrial ecosystems in Poland* (zał. 3, II.4, **A31**), *Mercury in the Polish part of the Baltic Sea: a response to decreased atmospheric*



deposition and changing environment (zał. 3, II.4, **A31**) oraz *Mercury Cycling in the Gulf of Gdańsk (Southern Baltic Sea)* (zał. 3, II.2, **RM15**).

Byłam również jednym z wykonawców projektu *Dystrybucja ^{90}Sr i ^{137}Cs w organizmach fauny i flory obszarów polarnych w aspekcie topniejących lodowców jako wtórnego źródła izotopów pochodzenia antropogenicznego* finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (zał. 3, II.9, **P9**). W ramach badań uczestniczyłam w dwumiesięcznej ekspedycji naukowej na Polską Stację Antarktyczną im. H. Arctowskiego. Z wyjazdu tego przywoziłam bogaty materiał badawczy, który stanowił podstawę do napisania projektu *Organizmy bentosowe jako wskaźnik źródeł rtęci w strefie brzegowej Antarktyki (Zatoka Admiralicji)* (zał. 3, II.9, **P10**), którego jestem kierownikiem. Celem tych badań jest rozpoznanie źródeł rtęci w Antarktyce oraz określenie ich potencjału do kumulacji i biomagnifikacji w morskim łańcuchu troficznym. Obecnie projekt jest w trakcie realizacji.

7.2. Publikacje naukowe

Jestem współautorem czterdziestu dwóch publikacji naukowych w czasopiśmie z bazy Journal Citation Reports, w szesnastu artykułach jestem pierwszym lub korespondencyjnym autorem (zał. 3, II.4) (na dzień 25.03.2024 sumaryczny IF=189,454, suma punktów ministerialnych to 3464, w tym 664 pkt. wg starej punktacji). Pięć z nich obejmowało materiał, który zgromadziłam podczas studiów doktoranckich (sumaryczny IF=11,268, suma punktów ministerialnych to 119), natomiast pozostałe trzydzieści siedem publikacje ukazało się po uzyskaniu stopnia doktora (sumaryczny IF=178,186, suma punktów ministerialnych to 3345, w tym IF=57,058 pkt i 1240 punkty ministerialne wnoszą publikacje stanowiące osiągnięcie naukowe) (zał. 3, IV.1 i 4). Moje prace zaczynają być cytowane - całkowita liczba cytowań wg bazy Scopus na dzień 25.03.2024 wynosi 711 (w tym 534 bez autocytowań), a indeks Hirscha 17 (zał. 3, IV.2 i 3). Jestem również autorem i współautorem dwudziestu jeden recenzowanych rozdziałów w monografiach naukowych spoza bazy Journal Citation Reports (zał. 3, II.2).

7.3. Uczestnictwo w projektach

Posiadam doświadczenie w kierowaniu projektami. Byłam kierownikiem czterech projektów finansowanych przez: Narodowe Centrum Nauki, Wojewódzki Fundusz Ochrony Środowiska oraz Uniwersytet Gdański (zał. 3, II.9 i 15). Dwa z nich odbywały się przed uzyskaniem przez mnie stopnia doktora, a dwa po. Brałam również wykonawcą w dziesięciu projektach badawczych finansowanych w drodze konkursów krajowych lub zagranicznych (zał. 3, II.9 i 14). Pięć z nich miało miejsce podczas moich studiów doktoranckich, natomiast pięć pozostałych realizowałam po uzyskaniu stopnia doktora. Przed



uzyskaniem stopnia doktora uczestniczyłam również w roli wykonawcy w dwóch projektach finansowanych przez Uniwersytet Gdański (zał. 3, II.15).

7.4. Udział w konferencjach oraz wykłady na zaproszenie

Wyniki prowadzonych badań zaprezentowałam na czterdziestu pięciu konferencjach naukowych – dziewiętnastu o zasięgu krajowym i dwudziestu sześciu międzynarodowych (zał. 3, II.7). Łącznie byłam współautorem dziewięćdziesięciu pięciu wystąpień konferencyjnych (w tym dziewiętnastu przed uzyskaniem stopnia doktora). Wygłosiłam również wykład na zaproszenie *Mercury and Antarctic* w Jožef Stefan Institute w Lublanie (Słowenia).

7.5. Działalność ekspercka

Od czasu uzyskania stopnia doktora regularnie recenzuję publikacje naukowe. W ciągu dziesięciu lat zaopiniowałam ponad dwadzieścia artykułów w czasopismach, takich jak *Science of the Total Environment*, *Marine Pollution Bulletin*, *Analytica Chimica Acta*, *Atmospheric Pollution Research*, *Chemosphere*, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *Environmental Sciences Europe*, *Environmental Science and Pollution Research*, *Journal of Environmental and Occupational Science*, *Scientific Reports*, *Water Research*, *Water* (zał. 3, II.13), jak również w monografiach spoza bazy *Journal Citation Reports*. Byłam też współautorem ekspertyzy *Zanieczyszczenie powietrza rtęcią na stacjach tła regionalnego – ocena za 2015 rok* wykonanej na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska (zał. 3, III.5). Aktualnie jestem reprezentantem Uniwersytetu Gdańskiego w Polskim Komitecie Nurkowania Naukowego (zał. 3, III.6), w ramach pracy którego zajmujemy się tworzeniem niezbędnych regulacji pozwalających instytucjom naukowym wykorzystywać techniki nurkowe w prowadzonych badaniach. Od niedawna jestem również ekspertem Polskiej Sekcji Komitetu ds. Ochrony Środowiska Morskiego Międzynarodowej Organizacji Morskiej (IMO MEPC) w Ośrodku ds. IMO przy Polskim Rejestrze Statków S.A. (zał. 3, III.6). W zakresie zadań sekcji jest opracowanie krajowych przepisów związanych z ochroną środowiska morskiego, a także monitorowanie ich wdrażania.

7.6. Nagrody i wyróżnienia

Moja działalność naukowa już kilkakrotnie spotkała się z uznaniem środowiska naukowego:

- I. Stypendium dla wyróżniających się doktorantów i młodych pracowników Uniwersytetu Gdańskiego, XI 2009, Fundacja Rozwoju Uniwersytetu Gdańskiego.



- II. Stypendium finansujące udział w Europejskim kursie naukowy z zakresu atmosfery (ERCA), I 2010, Francuskie Ministerstwo Edukacji Narodowej, Paryż (Francja).
- III. Wyróżnienie za pracę doktorską *Drogi transportu rtęci do strefy brzegowej Zatoki Gdańskiej*, X 2013, Rady Wydziału Oceanologii i Geografii Uniwersytetu Gdańskiego.
- IV. Nagroda dla młodych pracowników nauki za wybitne osiągnięcia w dziedzinie nauk o Ziemi za pracę doktorską *Drogi transportu rtęci do strefy brzegowej Zatoki Gdańskiej*, XII 2013, Gdańskie Towarzystwo Naukowe.
- V. Stypendium START dla wybitnych młodych uczonych na początku kariery naukowej posiadających udokumentowane osiągnięcia w swojej dziedzinie badań, V 2015, Fundacja na rzecz Nauki Polskiej.
- VI. Zespołowa Nagroda Rektora pierwszego stopnia za cykl publikacji naukowych obejmujących zagadnienia związane transformacją rtęci w atmosferze ziemskiej, jej wymywaniem i depozycją w morzu, dystrybucją, biokumulacją i biomagnifikacją substancji endokrynnych w morskim łańcuchu troficznym, X 2015, Uniwersytet Gdański.
- VII. Stypendium naukowego dla wybitnego młodego naukowca, X 2016, Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.
- VIII. Travel Award, VI 2017, Komitet organizacyjny Międzynarodowej Konferencji *Mercury as a Global Pollutant*, Providence (USA).
- IX. Zespołowa Nagroda Rektora drugiego stopnia za cykl publikacji naukowych ściśle ze sobą powiązanych, poświęconych występowaniu w środowisku morskim pochodnych fenolu i rtęci, X 2018, Uniwersytet Gdański.
- X. Nagroda Dziekana za osiągnięcia naukowo-badawcze i szczególnie cenne publikacje naukowe w roku 2018, X 2019, Wydział Oceanografii i Geografii Uniwersytetu Gdańskiego.
- XI. Nagroda Dziekana za osiągnięcia naukowo-badawcze i szczególnie cenne publikacje naukowe w roku 2019, X 2020, Wydział Oceanografii i Geografii Uniwersytetu Gdańskiego.
- XII. Zespołowa Nagroda Rektora pierwszego stopnia za cykl publikacji naukowych przedstawiających problem rtęci i bisfenolu A oraz alkilofenoli w środowisku morskim, X 2021, Uniwersytet Gdański.
- XIII. Medal Komisji Edukacji Narodowej za szczególne zasługi dla oświaty i wychowania, VIII 2023, Komisja Edukacji Narodowej.
- XIV. Zespołowa Nagroda Rektora pierwszego stopnia za wiodący udział w powstaniu publikacji przedstawiających problemu rtęci w środowisku morskim na przykładzie silnie zurbanizowanego Bałtyku i oddalonego od źródeł zanieczyszczeń Isfjorden, X 2023, Uniwersytet Gdański.



.....

(podpis wnioskodawcy)