



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY



ROZPRAWA DOKTORSKA

Imię i nazwisko autora rozprawy: **mgr inż. MAŁGORZATA SZOPIŃSKA**

Dyscyplina naukowa: **CHEMIA**

Tytuł rozprawy w języku polskim:

***CHARAKTERYSTYKA CZYNNIKÓW MODYFIKUJĄCYCH SKŁAD
WÓD POWIERZCHNIOWYCH NA OBSZARACH PERYGLACJALNYCH
O ZNIKOMEJ DZIAŁALNOŚCI ANTROPOGENICZNEJ
ze szczególnym uwzględnieniem degradacji wieloletniej zmarzliny i recesji lodowców***

Tytuł rozprawy w języku angielskim:

Characteristics of factors modifying the composition of surface water in periglacial areas of negligible anthropogenic activity, with particular attention paid to the permafrost degradation and glacier retreat

Promotor

podpis

Prof. dr hab. inż. Żaneta Polkowska

Promotor pomocniczy

podpis

dr Danuta Szumińska

Gdańsk, 2018 r.



*„Radź się nie swoich lęków, ale nadziei i marzeń.
Nie myśl o swoich brakach, ale o niewykorzystanym potencjale.
Myśl o sobie nie zgodnie z tym, czego próbowałeś i odniosłeś w tym porażkę,
ale z tym, co wciąż jest dla Ciebie możliwe.”*
papież Jan XXIII

Pracę dedykuję Osobom, które jeszcze nie wierzą, że
BÓG JEST SPRAWCĄ RZECZY NIEMOŻLIWYCH



SKŁADAM SERDECZNE PODZIĘKOWANIA

Pani Prof. dr hab. inż. Żanecie Polkowskiej
za otwarcie przede mną morza możliwości naukowych, za nieustającą wiarę w mój potencjał
oraz za lata wspólnej dobrej i owocnej współpracy

Pani dr Danucie Szumińskiej
za ogromne wsparcie merytoryczne i duchowe, liczne dyskusje naukowe i nie tylko
Panu prof. dr hab. inż. Jackowi Namieśnikowi
za umożliwienie realizacji niniejszej rozprawy w Katedrze Chemii Analitycznej

I WOULD LIKE TO ALSO EXPRESS MY SINCERE GRATITUDE TO

Prof. Erwin Rosenberg
thanks for friendly atmosphere in Analytical Chemistry Group, great collaboration and valuable
advices during my internships at Vienna University of Technology

PRAGNĘ PODZIĘKOWAĆ ZA OWOCNĄ WSPÓŁPRACĘ

Panu dr hab. Robertowi Bialikowi
Kierownikowi Zakładu Biologii Antarktyki z Instytutu Biochemii i Biofizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie
Pani prof. dr hab. Lidii Wolskiej
Kierownikowi Zakładu Toksykologii Środowiska, Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego
Panu dr hab. Stanisławowi Chmielowi
z Wydziału Nauk o Ziemi i Gospodarki Przestrzennej Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie
Pani dr hab. Katarzynie Machowiak
z Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Poznańskiej
Pani dr Joannie Plenzler
z Zakładu Biologii Antarktyki z Instytutu Biochemii i Biofizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie
oraz
Pani mgr inż. Sarze Lehmann-Konera
Panu dr inż. Tomaszowi Dymerskiemu
Kolegom z Katedry Chemii Analitycznej

RÓWNIEŻ DZIEKUJE

Patrycji Szpinek, Monice Wieczerek, Pani Irencie i Pani Bożence
oraz pozostałym pracownikom i doktorantom Katedry Chemii Analitycznej
za stworzenie miłej atmosfery w czasie pracy oraz wszelkie wsparcie
okazane podczas realizacji studiów doktoranckich

W SPOSÓB SZCZEGÓLNY PRAGNĘ PODZIĘKOWAĆ

Rodzinie
za to, że w jedyny niepowtarzalny sposób kształtowała moją osobowość,
w tym: wrażliwość, odwagę i wytrwałość
Agnieszce, Aneczce, Iwonie, Klaudii, Paulinie B., Paulinie D. i Weronice
za dar przyjaźni i modlitwy niosący nieocenione wsparcie w codzienności
Anecie, Ewie, Joannie, Kasi, Marcie, Paulinie K., Sarze oraz Bartkowi
za możliwość dzielenia się radościami i trudnościami w czasie realizacji studium doktoranckiego
Wspólnocie Efraim
za możliwość wzrastania w duchu chrześcijańskiej nadziei, którą mogłam dawać innym podczas
realizacji studium doktoranckiego





SPIS TREŚCI

WYKAZ ZAŁĄCZNIKÓW	9
WYKAZ EKSPEDYCJI NAUKOWYCH	10
WYKAZ SKRÓTÓW I AKRONIMÓW	11
STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM	13
STRESZCZENIE W JĘZYKU ANGIELSKIM	15
1. WSTĘP	17
2. GENEZA PRACY BADAWCZEJ	19
2.1 CHARAKTERYSTYKA GEOGRAFICZNA WYBRANYCH TERENÓW O ZNIKOMEJ DZIAŁALNOŚCI ANTROPOGENICZNEJ	19
2.1.1 Dolina Jezior w Mongolii (Azja).....	19
2.1.2 Zachodnie wybrzeże Zatoki Admiralicji (Wyspa Króla Jerzego, Antarktyka Morska).....	21
2.2 ZMIANY ZACHODZĄCE NA WYBRANYCH OBSZARACH PERYGLACJALNYCH.....	23
2.2.1 Zmiany klimatyczne oraz ich potencjalne konsekwencje dla wybranych elementów kriosfery	23
2.2.2 Wzrost lokalnej i globalnej działalności antropogenicznej.....	24
2.3 LOS ŚRODOWISKOWY ZANIECZYSZCZEŃ NA WYBRANYCH OBSZARACH.....	27
2.3.1 Procesy i media transportowe warunkujące sposób przemieszczania się zanieczyszczeń w wybranych środowiskach peryglacjalnych	27
2.3.2 Potencjalne konsekwencje dla środowiska mogące nastąpić w wyniku wzrostu poziomów stężeń zanieczyszczeń w wodach na wybranych obszarach	29
3. CEL ROZPRAWY DOKTORSKIEJ	31
4. METODYKA BADAŃ	33
4.1 LOKALIZACJA MIEJSC POBIERANIA PRÓBEK	33
4.2 ZESTAWIENIE I CHARAKTERYSTYKA METROLOGICZNA WYBRANYCH TECHNIK ANALITYCZNYCH WYKORZYSTANYCH DO ANALIZ CHEMICZNYCH WÓD	36
4.3 NARZĘDZIA SŁUŻĄCE DO INTERPRETACJI UZYSKANYCH DANYCH	39
5. PRZEBIEG PRACY BADAWCZEJ	41
5.1 WSTĘPNA CHARAKTERYSTYKA CZYNNIKÓW MODYFIKUJĄCYCH SKŁAD CHEMICZNY WÓD POWIERZCHNIOWYCH NA OBSZARZE WYSTĘPOWANIA WIELOLETNIEJ ZMARZLINY W DOLINIE JEZIOR W MONGOLII [ZAŁĄCZNIK II]	41
5.2 SZCZEGÓŁOWY OPIS ROZKŁADU PRZESTRZENNEGO ORAZ ŹRÓDEŁ WYBRANYCH ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH W WODACH NA OBSZARZE WYSTĘPOWANIA WIELOLETNIEJ ZMARZLINY W DOLINIE JEZIOR W MONGOLII [ZAŁĄCZNIK III]	42
5.3 WSTĘPNA CHARAKTERYSTYKA CZYNNIKÓW MODYFIKUJĄCYCH SKŁAD CHEMICZNY WÓD POWIERZCHNIOWYCH NA OBSZARACH PERYGLACJALNYCH NA ZACHODNIM WYBRZEŻU ZATOKI ADMIRALICJI [ZAŁĄCZNIK IV].....	45
5.4 SZCZEGÓŁOWY OPIS ROZKŁADU PRZESTRZENNEGO ORAZ ŹRÓDEŁ WYBRANYCH ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH NA OBSZARACH PERYGLACJALNYCH NA ZACHODNIM WYBRZEŻU ZATOKI ADMIRALICJI [ZAŁĄCZNIK V]	47
6. PODSUMOWANIE	49
7. PODZIĘKOWANIA	50
8. LITERATURA	52
9. SPIS DOROBKU NAUKOWEGO	58
ZAŁĄCZNIKI I-V	65



WYKAZ ZAŁĄCZNIKÓW

Podstawę niniejszej dysertacji stanowią publikacje:

- ZAŁĄCZNIK I **Małgorzata Szopińska**, Jacek Namieśnik, Żaneta Polkowska, 2017. How Important Is Research on Pollution Levels in Antarctica? Historical Approach, Difficulties and Current Trends. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 239, 79–156. (IF =4,798; Q1)
- ZAŁĄCZNIK II **Małgorzata Szopińska**, Danuta Szumińska, Żaneta Polkowska, Katarzyna Machowiak, Sara Lehmann, Stanisław Chmiel, 2016. The Chemistry of River-Lake Systems in the Context of Permafrost Occurrence (Mongolia, Valley of the Lakes) Part I. Analysis of ions and trace metals concentrations. 2016. *Sedimentary Geology*, 340, 74–83. (IF =2,997; Q1)
- ZAŁĄCZNIK III **Małgorzata Szopińska**, Tomasz Dymerski, Żaneta Polkowska, Danuta Szumińska, Lidia Wolska, 2016. The Chemistry of River-Lake Systems in the Context of Permafrost Occurrence (Mongolia, Valley of the Lakes) Part II. Spatial trends and possible sources of organic composition, *Sedimentary Geology*, 340, 84–95. (IF =2,997; Q1)
- ZAŁĄCZNIK IV **Małgorzata Szopińska**, Danuta Szumińska, Robert Józef Bialik, Stanisław Chmiel, Joanna Plenzler, Żaneta Polkowska, 2018. Impact of a newly-formed periglacial environment and other factors on fresh water chemistry at the western shore of Admiralty Bay in the summer of 2016 (King George Island, Maritime Antarctica). *Science of the Total Environment*, 613–614, 619–634. (IF =5,102; Q1)
- ZAŁĄCZNIK V **Małgorzata Szopińska**, Danuta Szumińska, Robert Józef Bialik, Tomasz Dymerski, Erwin Rosenberg, Żaneta Polkowska, Identification of PAHs and other markers of pollution in fresh waters in periglacial environments (King George Island, Maritime Antarctica) in summer 2016, W recenzji czasopisma *Science of the Total Environment* nr STOTEN-D-17-09949 (IF =5,102; Q1)

WYKAZ EKSPEDYJCJI NAUKOWYCH

Tabela 1. Wykaz ekspedycji naukowych podczas których zebrano materiał do badań i doświadczenie pracy w terenie.

LOKALIZACJA	DATA	NAZWA EKSPEDYJCJI/PROJEKTU	UCZESTNICTWO
MONGOLIA Dolina Jezior (Azja)	2013	wyprawa badawcza „Mongolia 2013” zorganizowana w Instytucie Geografii Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy (finansowana ze środków na utrzymanie potencjału badawczego, temat: „Przekształcenia systemów rzecznych jako efekt czynników naturalnych i antropogenicznych”)	NIE
SPITSBERGEN Fiord Hornsund (Arktyka)	2014	wyprawa polarna w ramach projektu grantowego nr 2013/09/N/ST10/04191, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki	TAK
WYSPA KRÓLA JERZEGO Zatoka Admiralicji (Antarktyka Morska)	2016	40. Wyprawa Antarktyczna (2015 - 2016)	NIE
WYSPA KRÓLA JERZEGO Zatoka Admiralicji (Antarktyka Morska)	2017	wyprawa polarna w ramach projektu pt. „Identyfikacja i oznaczanie poziomów stężeń i translokacji zanieczyszczeń atmosferycznych w zbiornikach wodnych jako wskaźnik możliwości adaptacyjnych środowiska Antarktyki”, realizowanego w ramach współpracy pomiędzy Instytutem Biochemii i Biofizyki Polskiej Akademii Nauk, a Politechniką Gdańską	TAK

WYKAZ SKRÓTÓW I AKRONIMÓW

2D GC-TOF-MS	– technika dwuwymiarowej chromatografii gazowej sprzężonej z analizatorem czasu przelotu i spektrometrią mas, (ang. <i>two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry</i>)
ACE	– acenaftalen, (ang. <i>acenaphthalene</i>)
ACY	– acenaftylen, (ang. <i>acynaphylene</i>)
ANT	– antracen, (ang. <i>anthracene</i>)
ASPA 128	– Szczególnie Chroniony Obszar Antarktyki nr 128 (ang. <i>Antarctic Specially Protected Area no. 128</i>)
BaA	– benzo(a)antracen, (ang. <i>benzo(a)anthracene</i>)
BaP	– benzo(a)piren, (ang. <i>benzo(a)pyrene</i>)
BbF	– benzo(b)fluoranten, (ang. <i>benzo(b)fluoranthene</i>)
BghiP	– benzo(g,h,i)perylen, (ang. <i>benzo(g,h,i)perylene</i>)
BkF	– benzo(k)fluoranten, (ang. <i>benzo(k)fluoranthene</i>)
BTEX	– grupa związków chemicznych obejmująca: benzen, toluen, etylobenzen, oraz ksylen
DCM	– dichlorometan, (ang. <i>dichloromethane</i>)
CCT KED	– komora zderzeniowa, gdzie następuje dyskryminacja energii kinetycznej jonów (ang. <i>collision cell technology with kinetic energy discrimination</i>)
CHY	– chryzen, (ang. <i>chrysene</i>)
CV	– współczynnik zmienności, (ang. <i>coefficient of variation</i>)
DahA	– dibenzo(a,h)antracen, (ang. <i>dibenzo(a,h)anthracene</i>)
FL	– fluoren, (ang. <i>fluorene</i>)
FLR	– fluoranten, (ang. <i>fluoroanthene</i>)
GC-MS	– technika chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas, (ang. <i>gas chromatography – mass spectrometry</i>)
IcdP	– indeno(1,2,3-cd)piren, (ang. <i>indeno(1,2,3-cd)pyrene</i>)
IC	– technika chromatografii jonowej, (ang. <i>ion chromatography</i>)
ICP-MS	– spektrometria mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ang. <i>inductively coupled plasma – mass spectrometry</i>)
LLE	– technika ekstrakcji typu ciecz – ciecz, (ang. <i>liquid – liquid extraction</i>)
LOD	– granica wykrywalności, (ang. <i>limit of detection</i>)
LOQ	– granica oznaczalności, (ang. <i>limit of quantification</i>)

NP	– naftalen, (ang. <i>naphthalene</i>)
NDIR	– rodzaj detekcji, gdzie wykorzystuje się niedispersyjną absorpcję podczerwieni, (ang. <i>nondispersive infrared detektor</i>)
nssSO₄²⁻	– udział stężenia siarczanów (VI) nie pochodzących z soli morskiej, (ang. <i>non sea salt sulphate</i>)
PC1/PC2	– główna składowa 1 lub 2, (ang. <i>principal component 1 or 2</i>)
PCA	– analiza głównych składowych, (ang. <i>principal component analysis</i>)
PCB	– związki z grupy polichlorowanych bifenyli, (ang. <i>polichlorinated biphenyls</i>)
PHE	– fenantren, (ang. <i>phenanthrene</i>)
PYR	– piren, (ang. <i>pyrene</i>)
TDS	– całkowita zawartość stałych związków rozpuszczonych, (ang. <i>total dissolved solids</i>)
TOC	– ogólny węgiel organiczny, (ang. <i>total organic carbon</i>)
WWA	– związki z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (ang. <i>polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs</i>)
∑HMW	– suma stężeń związków z grupy WWA o dużej masie cząsteczkowej (ang. <i>high molecular weight PAHs</i>)
∑LMW	– suma stężeń związków z grupy WWA o małej masie cząsteczkowej (ang. <i>low molecular weight PAHs</i>)

STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM

Obserwowany w ostatnich latach wzrost globalnej temperatury powietrza wywołuje szereg zmian w środowisku m. in. redukcję przestrzenną różnych elementów kriosfery. W rezultacie dochodzi do degradacji wieloletniej zmarzliny i recesji lodowców. Ponadto obserwuje się także globalny wzrost emisji zanieczyszczeń do środowiska, co może wpływać na funkcjonowanie ekosystemów oddalonych od źródeł emisji.

Podczas realizowanych badań próbowano zweryfikować hipotezę badawczą dotyczącą stwierdzenia, że degradacja wieloletniej zmarzliny oraz recesja lodowców są czynnikami modyfikującymi skład chemiczny wód powierzchniowych na obszarach peryglacjalnych o znikomym w skali globalnej wpływie antropopresji na środowisko. Dodatkowo, do przeprowadzenia charakterystyki chemicznej wód uwzględniono także wpływ globalnej i lokalnej antropopresji. Do badań zostały wybrane dwa obszary (1) Dolina Jezior w Mongolii Centralnej oraz (2) zachodnie wybrzeże Zatoki Admiralicji na Wyspie Króla Jerzego.

W Mongolii do badań wytypowano dwa systemy rzeczno-jeziorne: rzeki Baydrag - jeziora Bööń Tsagaan oraz rzeki: Tuyn (z dopływem Shargalyuut) - jeziora Orog. Wybrane systemy rzeczno-jeziorne usytuowane są w rejonie południowej granicy występowania wieloletniej zmarzliny. W przypadku zachodniego wybrzeża Zatoki Admiralicji, do badań zostało wytypowanych pięć obszarów: (I) Potok Skamieniały Las, (II) Potok Mchowy, (III) Potok Ornitologów, (IV) ciek wypływający spod Lodowca Sphinxs z Potokiem Foczym oraz (V) ciek wypływający spod Lodowca Baranowskiego wraz z Potokiem Siodło. Obszary I-III zlokalizowane są na obszarze zlewni niezlodowaczonej, a IV-V na obszarze zlewni zlodowaczonej.

Dla badanych próbek wód przeprowadzono oznaczenia: podstawowych jonów nieorganicznych, wybranych metali i niemetałów, związków z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, a także oznaczone zostały parametry: pH, przewodność elektryczna, całkowita zawartość stałych związków rozpuszczonych oraz całkowita zawartość węgla organicznego. Dodatkowo została przeprowadzona identyfikacja lotnych i średnio lotnych związków organicznych.

Na podstawie wyników badań stwierdzono, że zmiany zachodzące na granicy wieloletniej zmarzliny w Mongolii wywierają znaczący wpływ na skład chemiczny badanych wód. W przypadku badań dotyczących potoków płynących na obszarach zlewni zlodowaczonej i niezlodowaczonej nie obserwuje się zjawiska reemisji związków z pokrywy

lodowej. Nie mniej zjawisko recesji lodowców wpływa na modyfikację składu chemicznego wód, głównie przez obserwowane na tym obszarze zjawisko wzmożonej denudacji chemicznej.

Zanieczyszczenia wykryte na badanych obszarach mogą pochodzić zarówno ze źródeł globalnych (np. związki z grupy WWA) i lokalnych (np. związki z grupy n-alkanów). Co więcej stwierdza się udział globalnych naturalnych źródeł emisji związków z grupy WWA za sprawą ich emisji z działalności wulkanicznej, czy pożarów lasów. Jednakże bez względu na źródło pochodzenia obecność zanieczyszczeń na obszarach o znikomej bezpośredniej działalności antropogenicznej może stanowić przyczynę zaburzenia homeostazy ekosystemów.

Badania przeprowadzone na wybranych obszarach umożliwiają obserwację skutków obecnego trendu globalnych zmian klimatu, który najszybciej widoczny jest właśnie w strefach występowania wieloletniej zmarzliny i lodowców oraz pozwalają śledzić los środowiskowy zanieczyszczeń w miejscach o znikomej działalności człowieka.

STRESZCZENIE W JĘZYKU ANGIELSKIM

The increase in global air temperature observed in recent years causes a number of changes in the environment, among others spatial reduction of various elements of the cryosphere. As a result, the permafrost degradation and glacier retreat occurs. Moreover, a global increase in emission of pollutants into the environment has been observed, which may affect the functioning of ecosystems located in long distance from emission sources.

During the study, an attempt was made to verify the research hypothesis that the degradation of permafrost and the glaciers retreat are factors modifying the chemical composition of surface waters in periglacial areas of a negligible global anthropopression impact on the environment. Moreover, the influence of the global and local anthropopressure was also taken into account during the chemical characterization of examined water. Two areas were selected for the study (1) Valley of the Lakes in Central Mongolia and (2) the western shore of the Admiralty Bay on the King George Island.

In Mongolia, two river-lake systems were selected for study: the Baydrag River-Böön Tsagaan Lake system and the: Shargalyuut /Tuyn Rivers- Orog Lake. The selected river-lake systems are located in the region, where permafrost reaches the southern border of its occurrence. In the case of the western shore of the Admiralty Bay, five areas were selected for research: (I) Petrified Forest Creek, (II) Moss Creek, (III) Ornithologists Creek, (IV) streams near the Sphinx Glacier with the Seal Creek and (V) streams near the Baranowski Glacier with the Siodło Creek. The areas I-III are located in the area of non-glaciated catchment whereas the areas IV-V in the glaciated catchment area.

For the examined water samples the following analysis was performed: basic inorganic ions, selected metals and non-metals, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), total dissolved solids (TDS), total organic carbon (TOC), pH and conductivity. Additionally, the identification of volatile and semi-volatile organic compounds has been carried out.

The results show that changes at the border of the permafrost occurrence in Mongolia influence the chemical composition of the studied water samples significantly. In the case of research conducted on creeks located in the glaciated and non-glaciated areas, the phenomenon of reemission of compounds from the ice cover is not observed. Nevertheless, the phenomenon of glacial recession modifies the chemical composition of waters, mainly due to the phenomenon of increased chemical denudation observed in this area.



Contaminants detected in the studied areas may come from both global sources (e.g., PAH) and local sources (e.g., compounds from the group of n-alkanes). Furthermore, the influence of global natural sources of PAHs emission is confirmed, which is mostly caused by their emission from volcanic activity or forest fires. Nevertheless, regardless of the source, the presence of contaminants in areas of negligible direct anthropogenic activity may disturb the ecosystem homeostasis.

It is possible to observe the effects of the current trend of the global climate change on the environment in the selected areas, which is the most visible in the zones of permafrost and glaciers occurrence. There is also a possibility to track the environmental fate of pollutants.

1. WSTĘP

Obecnie nie ma miejsca na Ziemi, które pozostałoby niezmienione w jakikolwiek sposób (pośredni lub bezpośredni) przez działalność antropogeniczną. W zależności od lokalizacji wpływ człowieka na środowisko jest mniej lub bardziej intensywny. Nie mniej na kuli ziemskiej pozostało kilka obszarów o znikomej działalności antropogenicznej, spośród których można wyróżnić m. in. obszary polarne – Arktyka [1] i Antarktyka [2], a także obszary stepowo-pustynne w Mongolii (Azja) [3]. Niewielka działalność człowieka na tych obszarach wiąże się głównie z panującymi tam skrajnymi warunkami klimatycznymi [4-6]. Dlatego też obszary te nie podlegały dotychczas znaczącym zmianom antropogenicznym. Oznacza to, że występujące tam formy geologiczne, obiekty hydrologiczne, fauna i flora oraz wszelkie zaistniałe zmiany w znacznej mierze mają charakter naturalny. Stąd też wybrane miejsca stanowią niezwykle źródło informacji na temat procesów zachodzących w środowisku. Ponadto nie rzadko obszary te są też objęte ochroną prawną m. in. z uwagi na obecność gatunków endemicznych [np. 7,8]. Jednakże należy pamiętać, że mimo braku lub znikomej, lokalnej działalności człowieka na wspomnianych obszarach niemożliwe jest uniknięcie wpływu globalnej antropopresji.

Obszary wytypowane do badań (Dolina Jezior w Mongolii i zachodnie wybrzeże Zatoki Admiralicji na Wyspie króla Jerzego) oprócz znikomej działalności antropogenicznej charakteryzuje występowanie wieloletniej zmarzliny (Mongolia, Antarktyka) oraz lodowców (Antarktyka). Zarówno wieloletnia zmarzlina jak i lodowce na przestrzeni dekad mogły stanowić medium akumulacji substancji chemicznych [9-11] naturalnie występujących w środowisku lub też wprowadzanych do środowiska w skutek działalności człowieka. Ponadto wymienione elementy kriosfery należą do szczególnie wrażliwych na obecnie obserwowane zmiany klimatyczne [12]. Stąd też miejsca te mogą stanowić potencjalne wtórne źródło różnego typu pierwiastków i związków chemicznych, w tym tych traktowanych jako zanieczyszczenia [Załączniki I-V]. Istotnym zjawiskiem, które może wpływać na ponowne uwalnianie się do środowiska zakumulowanych związków jest wzrost globalnej temperatury powietrza [13]. Przyczynia się on do wzmożonych procesów degradacji obszarów wieloletniej zmarzliny, topnienia lodowców i pokrywy śnieżnej, a tym samym również do reemisji zakumulowanych tam związków chemicznych.

Skutki zmian zachodzących w obrębie zasięgu wieloletniej zmarzliny i na przedpolu lodowców mogą być obserwowane m in. za pomocą badań poziomów stężeń związków

chemicznych obecnych w wodach powierzchniowych będących pod ich wpływem [Załączniki II-IV]. Obserwacja tych zmian jest niezmiernie istotna w poznaniu losu środowiskowej substancji chemicznych. Szczególnie tych stanowiących zagrożenie dla środowiska. Jednakże mimo tego, że procesy zachodzące w obrębie kriosfery należą do jednych z kluczowych czynników mających wpływ na skład chemiczny wód powierzchniowych na wytypowanych obszarach, to z pewnością nie są one jedynym czynnikiem warunkującym skład chemiczny wód. Przy ocenie aktualnego stanu środowiska należy uwzględnić potencjalny (historyczny i obecny) wpływ działalności antropogenicznej o charakterze lokalnym oraz globalnym. Dodatkowo należy uwzględnić także uwarunkowania lokalne takie jak geologia terenu, panujące warunki atmosferyczne (ilość opadów, średnie dobowe i miesięczne temperatury powietrza, wilgotność, siła i kierunek wiatru itp.) oraz wspomniane wcześniej trendy zmian klimatycznych.

Wyniki przeprowadzonych w ramach dysertacji badań z pewnością mogą posłużyć jako istotny wskaźnik w modelowaniu skutków zmian klimatu dla procesów zachodzących w środowisku, zarówno w Azji, jak i w Antarktyce. Ponadto szczegółowy opis wpływu globalnej i lokalnej działalności człowieka na tych obszarach z pewnością będzie stanowić podstawę do kreowania rozwiązań ograniczających jego negatywny wpływ.

2. GENEZA PRACY BADAWCZEJ

2.1 Charakterystyka geograficzna wybranych terenów o znikomej działalności antropogenicznej

Dolina Jezior w Mongolii (Azja) oraz zachodnie wybrzeże Zatoki Admiralicji na obszarze Wyspy Króla Jerzego (Antarktyka Morska) to wytypowane do badań miejsca o znikomej działalności antropogenicznej. W przypadku analiz środowiskowych istotne jest szczegółowe poznanie specyfiki obszaru miejsc pobierania próbek. Dlatego też w rozdziale tym zawarte są informacje dotyczące charakterystyki obszarów wybranych do badań.

2.1.1 Dolina Jezior w Mongolii (Azja)

Dolina Jezior jest położona w południowo-środkowej Mongolii (Azja Centralna) na południowy wschód od Kotliny Wielkich Jezior pomiędzy grzbietami Altaju Gobijskiego i Changaju. Wzdłuż doliny występuje ciąg jezior bezodpływowych, gdzie znajdują się m. in. jeziora Böön Tsagaan (1313 m n.p.m.) i Orog (1216 m n.p.m.), które stanowią pozostałość rozległego prajeziora, wypełniającego w przeszłości Dolinę Jezior [14]. Obecnie charakteryzuje je niewielka głębokość, nie przekraczająca w przypadku jeziora Böön Tsagaan 10 m, a w przypadku jeziora Orog - 5 m. Jeziora charakteryzują się znacznymi wahaniami lustra wody, zarówno w ciągu roku jak też w wieloleciu, głównie ze względu na ich lokalizację na granicy suchego stepu i półpustyni. Na dzień 3.07.2013 r. powierzchnia jezior wyniosła 243 km² dla jeziora Böön Tsagaan, oraz 88 km² dla jeziora Orog [6]. Zasilanie jezior odbywa się głównie za pośrednictwem dopływających z Changaju rzek Baydrag (jeziorno Böön Tsagaan) i Tuyn (jeziorno Orog), a także przez pobliskie źródła oraz dopływ podziemny i śródpokrywowy [6]. Źródła rzek zlokalizowane są w górach Changaj, gdzie obserwuje się ciągły charakter wieloletniej zmarzliny. W środkowych biegach rzek (w obrębie południowych stoków Changaju) zmarzlina ma charakter wyspowy, a w kierunku południowym stopniowo zanika [15,16].

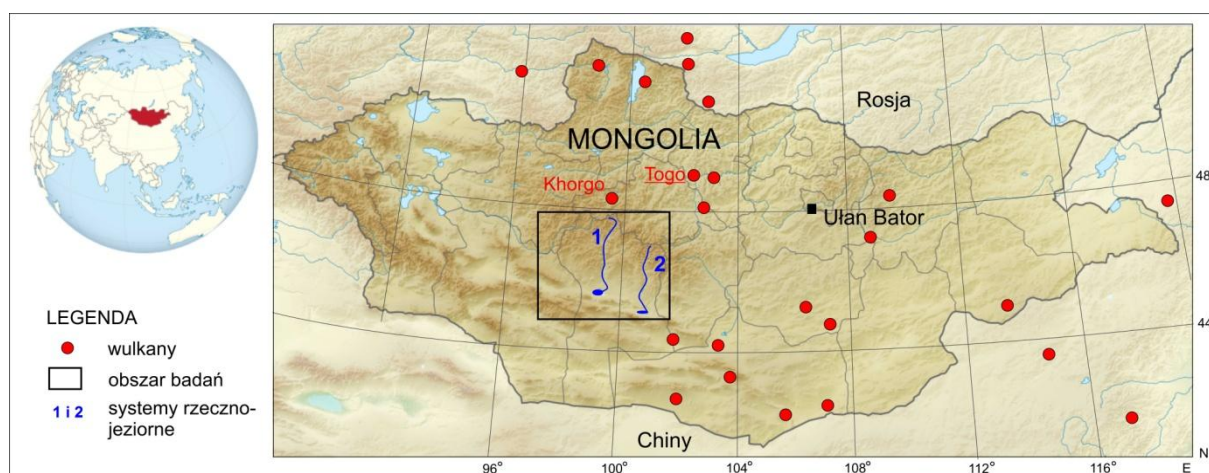
Centralna Azja to szczególny obszar stanowiący rodzaj mozaiki geologicznej zbudowanej z: terranów, wysp wulkanicznych, fragmentów mniejszych bloków kontynentalnych, kompleksów subdukcyjnych i pozostałości dna oceanicznego. Formy te sukcesywnie dołączały do siebie od późnego proterozoiku po mezozoik [17]. Dlatego też mozaikowa budowa tego regionu w porównaniu z obszarami o jednorodnej budowie

geologicznej jest przyczyną występowania podwyższonej mineralizacji złożowej (głównie związanej z obecnością heterogenicznych skał magmowych). Krótka charakterystyka złóż mineralnych występujących w dorzeczach rzek Baydrag, Shargalyuut i Tuyn została przedstawiona w Tabeli 2.

Tabela 2. Udokumentowane złoża mineralne występujące w dorzeczach rzek Baydrag, Shargalyuut i Tuyn [19]

Miejsce	Złoża mineralne
dorzecze rzeki Baydrag	<ul style="list-style-type: none"> • złoto i miedź (w żyłach hydrotermalnych), • złoto (w aluwjach Au), • srebro, złoto i miedź (związane z hydrotermalnymi żyłami polimetalicznymi), • magnezyt (związane z wietrzeniem hipergenicznym skał ultrazasadowych), • żelazo, • węgiel brunatny.
dorzecze rzeki Tuyn wraz ze zlewnią Shargalyuut	<ul style="list-style-type: none"> • Sn-W (związane z grejzenizacją skał kwaśnych), • złoża polimetaliczne Au-W-Mo (związane z granitami), • złoża Zn-Pd (żyły hydrotermalne), • fluorytu (pokrywa zwietrzelinowa zmieniona hydrotermalnie), • węgiel brunatny.

Dodatkowo obszar Mongolii wyróżnia się znaczną liczbą holocenijskich wulkanów, obecnie nieaktywnych [18], ale stanowiących potencjalne źródło związków zakumulowanych w zmarzlinie. Lokalizacja wulkanów usytuowanych w okolicach obszaru badań przedstawiona została na Rysunku 1.



Rysunek 1. Lokalizacja obszaru badań w Mongolii wraz z położeniem pobliskich wulkanów [Załącznik III, 18]

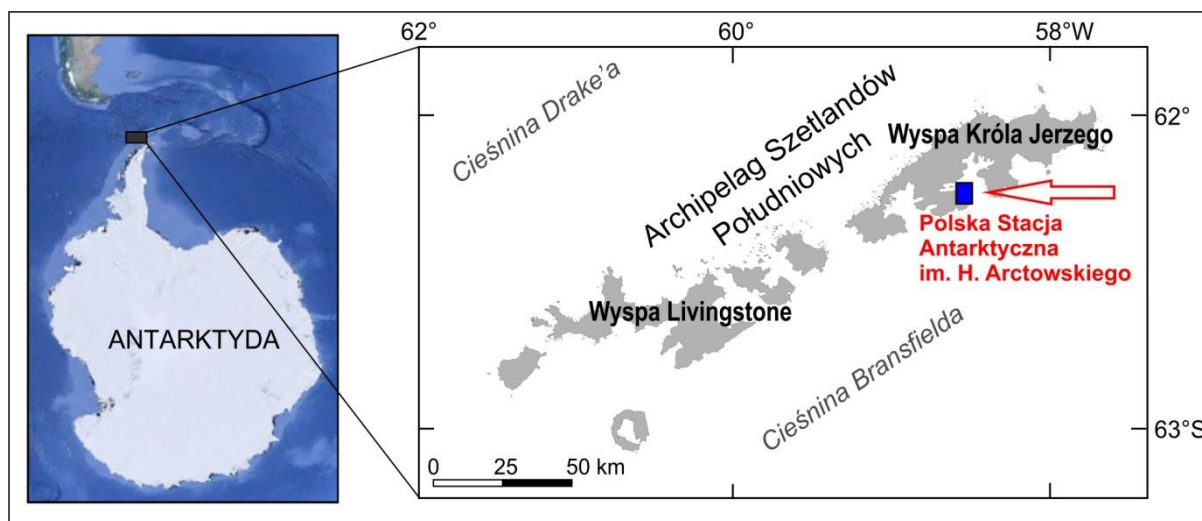
Usytuowanie obszaru badań w tak skomplikowanym tektonicznie obszarze o znacznej zmienności litologicznej wiąże się z potencjalną możliwością wzbogacenia wód powierzchniowych różnego typu pierwiastkami i związkami pochodzącymi ze wspomnianych złóż (Tabela 2).

Dolina Jezior należy do obszarów pustynno-stepowych. Jedynie niewielkie fragmenty zlewni w części północnej są zalesione. W kierunku południowym tego obszaru widoczny jest zmniejszający się stopień pokrycia terenu szatą roślinną. Cechy środowiska przyrodniczego omawianych zlewni związane są m.in. ze zmniejszającymi się w kierunku południowym wysokościami bezwzględными oraz z występującym tu klimatem o cechach skrajnie kontynentalnych. Z północy na południe maleją sumy opadów atmosferycznych. W miejscu lokalizacji stref źródłowych (w górach Changaj) sumę opadów odnotowuje się w zakresie od 400 do 500 mm, a w okolicach jezior Böön Tsagaan i Orog od 50 do 150 mm [20]. Odpływy jednostkowe w strefach wododziałowych, wyznaczanych przez główne grzbiety górskie, wahają się w granicach 100-400 $\text{Ls}^{-1}\text{km}^{-2}$ [21,22]. W 2010 roku obszary chronione w Mongolii zajmowały 14.4% powierzchni kraju. W kontekście omawianych systemów rzeczno-jeziornych źródła rzek Tuyn i Baydrag zlokalizowane są w okolicach Parku Narodowego Khangai Nuruu. Do dnia dzisiejszego ten górski obszar zachował oryginalne cechy swojej naturalnej złożoności [7].

2.1.2 Zachodnie Wybrzeże Zatoki Admiralicji (Wyspa Króla Jerzego, Antarktyka Morska)

Wyspa Króla Jerzego położona jest w Antarktyce Morskiej i jest największą spośród wysp Archipelagu Szetlandów Południowych (Rysunek 2). Posiada ona kilka zatok, spośród których największą z nich jest Zatoka Admiralicji o powierzchni 119,27 km^2 [23]. Ponad 90% powierzchni wyspy jest pokryta lodem [24,25]. Zmieniające się warunki klimatyczne przyczyniają się do poszerzania obszarów wolnych od lodu. Obserwowana recesja lodowców wpływa na zwiększenie dostępności skał i osadów podłoża dla procesów denudacyjnych, co w konsekwencji wpływa na wzbogacanie wód w pierwiastki pochodzenia mineralnego [26]. Na obszarach pozbawionych stałej pokrywy lodowej na wybrzeżach Wyspy Króla Jerzego materia mineralna pochodzi przede wszystkim ze skał wulkanicznych, na które składa się głównie kompleks warstwowanych law bazaltowych i andezytowych [27]. Obecność coraz to większych obszarów wolnych od lodu w Antarktyce Morskiej stwarza dobre warunki do formowania się wieloletniej zmarzliny [28, Załącznik IV]. Na Wyspie Króla Jerzego wieloletnia zmarzlina występuje na głębokości od 20 do 100 cm [29]. Jednak nie wszystkie

obszary wyspy zostały zbadane pod tym kątem. Niestety, dotychczas nie zostały opublikowane wyniki badań pokazujących aktualne, szczegółowe rozmieszczenie wieloletniej zmarzliny na obszarze zachodniego wybrzeża Zatoki Admiralicji.



Rysunek 2. Lokalizacja Archipelagu Szetlandów Południowych [Załącznik IV]

Warunki klimatyczne na obszarze Wyspy Króla Jerzego w znacznej mierze są zależne od temperatury wody morskiej oraz zasięgu pokrywy lodowej na obszarze Półwyspu Antarktycznego [5,30]. W latach 1948-2011 średnia temperatura powietrza w na Wyspie Króla Jerzego (obliczona na podstawie obserwacji prowadzonych na Rosyjskiej Stacji Bellingshausen) wynosiła $-2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, a średnie sumy opadów wynosiły 701,3 mm. We wspomnianym okresie nie obserwuje się statystycznie istotnego trendu w opadach atmosferycznych [5].

Na zachodnim wybrzeżu Zatoki Admiralicji usytuowany jest Szczególnie Chroniony Obszar Antarktyki nr 128 (ang. *Antarctic Specially Protected Area no. 128, ASPA 128*). Przyczyną ustanowienia tego obszaru jest ochrona gatunków rodzimych, a także naturalnych form terenu przed nadmierną działalnością człowieka [31]. Obszar ten posiada zróżnicowaną faunę ptaków i ssaków oraz bogatą lokalnie roślinność, reprezentatywną dla przybrzeżnego ekosystemu Antarktydy [32]. Miejsce to jest jednym z niewielu obszarów chronionych, gdzie wszystkie trzy gatunki pingwinów z rodzaju *Pygoscelis*: pingwiny: Adeli (łac. *Pygoscelis adeliae*), białbrowe (łac. *Pygoscelis papua*) i maskowe (łac. *Pygoscelis antarcticus*) występują razem w tej samej lokalizacji. Ponadto w okolicy występują także inne gatunki ptaków, w tym: petrelec olbrzymi (łac. *Macronectes giganteus*), oceannik żółtopłetwy (łac. *Oceanites oceanicus*), oceannik czarnobrzuchy (łac. *Fregetta tropica*), oraz rybitwa antarktyczna (łac. *Sterna vittata*) i inne. Na plażach

u wybrzeży Zatoki Admiralicji bytuje również wiele gatunków fok m. in. mirunga południowa (łac. *Mirounga leonina*), uchatka antarktyczna (łac. *Arctocephalus gazella*), czy foka Weddella (łac. *Leptonychotes weddellii*). W obrębie obszaru istnieją także bogate zbiorowiska roślin lądowych, w tym jeden z najbardziej rozległych obszarów skolonizowanych przez śmiałka antarktycznego (łac. *Deschampsia antarctica*) i kolobanta antarktycznego (łac. *Colobanthus quitensis*) w całej Antarktyce. Występują obszerne połacie mchu z rodziny *Andreaeaceae*, *Bryaceae*, *Polytrichaceae*, *Pottiaceae* i *Grimmiaceae*, szczególnie w pobliżu wybrzeża do 60 m n.p.m. Rozmieszczenie porostów antarktycznych (np. łac. *Usnea antarctica* and *Usnea aurantiaco-atra*) jest bardziej dominujące na obszarach wyżej położonych w odniesieniu do wybrzeża [31].

2.2 Zmiany zachodzące na wybranych obszarach peryglacialnych

Spośród zmian zachodzących na wytypowanych obszarach można wyróżnić m. in.: (1) zmiany klimatyczne i związane z nimi degradację wieloletniej zmarzliny i recesję lodowców oraz (2) wzrost szeroko rozumianej działalności antropogenicznej o charakterze lokalnym i globalnym.

2.2.1 Zmiany klimatyczne oraz ich potencjalne konsekwencje dla wybranych elementów kriosfery

Globalne zmiany klimatu obserwowane są m. in. w postaci rosnącej średniej rocznej lub sezonowej temperatury powietrza, rosnącej lub malejącej ilości opadów atmosferycznych na poziomie regionalnym, rosnącego globalnego poziomu morza i rosnącej częstotliwości ekstremalnych zdarzeń meteorologicznych [33]. Wpływ tych zmian obserwowany jest m. in. w miejscu występowania lodowców i wieloletniej zmarzliny, z czego najbardziej istotny dla tych elementów kriosfery w badanych obszarach jest globalny wzrost temperatury powietrza.

W dzisiejszych czasach globalne ocieplenie nie jest już negowane [34,35]. Potwierdzone jest bowiem wieloletnimi ciągami obserwacyjnymi [13] oraz danymi o zmianach środowiskowych [36,37] w tym w obrębie kriosfery [35]. Nie mniej przyczyna tego zjawiska jest kwestią sporną. Z jednej strony naukowcy uważają, że zjawisko to stanowi przejaw wahań klimatycznych, spowodowanych działaniem czynników naturalnych [38] z drugiej zaś strony w opozycji stoi znacznie większa grupa naukowców, która za przyczynę zjawiska podaje wzrost stężenia ditlenku węgla pochodzenia antropogenicznego w atmosferze [39]. Niezależnie od źródła globalnego wzrostu temperatury powietrza, obserwacja zmian

zachodzących w kriosferze jest pomocna w ustaleniach, czy tendencja klimatyczna jest trwała oraz ułatwia prognozowanie zmian [35].

Rezultatem globalnego wzrostu temperatury jest znaczna redukcja przestrzenna kriosfery [12,35,40] oraz obserwowane zmiany stref krajobrazowych i morfoklimatycznych. Z uwagi na różną wrażliwość poszczególnych komponentów kriosfery (np. środowiska glacialnego i zmarzlinowego) na globalny wzrost temperatury, należy rozpatrywać ich reakcje oddzielnie, a wnioski należy formułować na podstawie rezultatów uzyskanych z obserwacji różnych elementów kriosfery [35].

Obszar Mongolii przez wzgląd na swoje położenie, wrażliwość ekosystemów naturalnych, koczowniczy styl życia ludzi i sytuację gospodarczą, jest stosunkowo wrażliwy na zmiany klimatyczne. Przewiduje się, że na obszarze Mongolii do roku 2099 średnie wartości temperatur w okresie zimy wzrosną o 2,60 °C, a w lecie o 2,40 °C [37], co znacząco wpłynie na procesy rozmarzania wieloletniej zmarzliny. Zawartość wody w pokładach wieloletniej zmarzliny w Mongolii nie przekracza 10% [37]. Proces degradacji zmarzliny może spowodować uwolnienie się wody w niej zgromadzonej, a tym samym może dojść do wzrostu udziału składników pochodzących ze zmarzliny w wodach powierzchniowych. Zjawisko to obserwuje się również obecnie [Załącznik II].

Kolejnym, nie mniej istotnym niż Mongolia, obszarem wrażliwym na zmiany klimatu jest Antarktyka Morska. W okolicach Półwyspu Antarktycznego w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat zanotowano jeden z największych wzrostów temperatury powietrza w skali globalnej [41]. W obszarze badań, na Wyspie Króla Jerzego, w latach 1948-2011 zaobserwowano wzrost temperatury powietrza wynoszący 0,19 °C/10 lat i 1,2 °C w całym analizowanym okresie (1948-2011) [5]. Tak znaczący wzrost temperatury powoduje gwałtowne zmiany w środowisku [42,43]. Najbardziej zauważalnymi efektami są procesy deglacjacji: szybka recesja strefy czołowej, a także zmniejszenie się całkowitej pokrywy lodowej [33]. Konsekwencją tego jest tworzenie się nowych sieci wodnych na przedpolach lodowców, a także zmiany w składzie chemicznym wód istniejących już potoków lodowcowych [Załącznik IV].

2.2.2 Wzrost lokalnej i globalnej działalności antropogenicznej

Nie bez znaczenia dla środowiska wybranych obszarów jest także intensyfikacja lokalnej i globalnej antropopresji. W przypadku badanych systemów hydrologicznych w Mongolii bardziej znacząca wydaje się być intensywna działalność człowieka poza granicami kraju (np. w Chinach), niż odkrywkowa eksploatacja złóż [Załącznik III]. Z kolei

w przypadku Wyspy Króla Jerzego, na której zlokalizowanych jest osiem całorocznych stacji badawczych, czynnik lokalny wydaje się mieć coraz to większy udział w kształtowaniu składu chemicznego wód. Jednakże nie bez znaczenia jest także wpływ transgranicznego transportu zanieczyszczeń m. in. z Ameryki Południowej [Załącznik V].

W przypadku Mongolii, obszar badań obejmujący zlewnie rzek Baydrag i Tuyn administracyjnie należy do prowincji Bayankhongor. Teren ten w znaczącym stopniu użytkowany jest przez pasterzy. Niestety, z uwagi na niekorzystne warunki klimatyczne pastwiska charakteryzują się niewielką wydajnością [44]. Nie mniej wypas zwierząt wiąże się niejednokrotnie z naruszeniem górnej warstwy gleby i degradacją pokrywy roślinnej. Co w konsekwencji może być przyczyną zwiększonej ilości zawiesiny w wodach, będących miejscem wodopoju zwierząt [45]. Rolnictwo (w tym pasterstwo) odgrywa bardzo ważną rolę w ekonomii państwa, nie mniej w ostatnich latach zauważa się także wzrost intensywności przemysłu, co wiąże się z emisją zanieczyszczeń np. związków z grupy polichlorowanych bifenyli [46]. Ponadto z uwagi na bogactwo złóż naturalnych na tym obszarze, w górnej części zlewni rzeki Baydrag oraz w środkowej części zlewni Tuyn prowadzona jest na szeroką skalę nielegalna eksploatacja złota [47]. Z powodu kryzysu ekonomicznego kraju, w ostatnich latach nastąpiło nasilenie nielegalnego wydobycia złota w Mongolii. Wydobycie złota wiąże się z użyciem rtęci, co sprawia, że potencjalne skażenie rtęcią obszaru wydobycia tego surowca staje się obecnie poważnym problemem społecznym [48].

Mongolia graniczy z dwoma państwami: Chinami i Rosją. Biorąc pod uwagę fakt, że Chiny najeżdżą do jednych z największych emiterów zanieczyszczeń na świecie [49], obszar Mongolii jest pod ich znaczącym wpływem. Od końca lat 70. obserwuje się malejący trend emisji aerozoli w Europie i Ameryce Północnej, w przeciwieństwie do Chin, gdzie wówczas obserwowano ich gwałtowny wzrost [50]. Zhang i współautorzy (2009) donoszą, że w 2004 roku w Chinach miała miejsce największa emisja związków z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych na świecie [49]. Skutki wieloletniej nadmiernej emisji zanieczyszczeń w Chinach są również obserwowane w systemach rzeczno-jeziornych w Mongolii [Załącznik III]. Dopiero niedawno (w ostatnich 10-ciu latach) w Chinach nastąpiła redukcja emisji zanieczyszczeń, z uwagi na nowe regulacje prawne [51].

Pomimo tego, że Antarktyka jest objęta całkowitą ochroną prawną [52], istniejące regulacje prawne nie chronią tego obszaru całkowicie przed negatywnymi skutkami działalności antropogenicznej [Załącznik I]. Aktywność naukowców i personelu pomocniczego nie pozostaje bez wpływu na występujące tam wrażliwe ekosystemy [32].



Działalność naukowa, ze względu na rozbudowany aparat logistyczny i infrastrukturę, może negatywnie wpłynąć na środowisko w postaci emisji zanieczyszczeń [Załącznik I i V]. Dodatkowo nie bez znaczenia jest również rozwijająca się prężnie w ostatnich latach turystyka [Załącznik I, 32]. Wiąże się to z wzmożoną emisją zanieczyszczeń w wyniku większej częstotliwości przepływania statków, a także z licznymi zaburzeniami funkcjonowania ekosystemu podczas wizyt turystów [53]. Odpowiedzią rodzimych gatunków jest zaobserwowane w sąsiedztwie stacji badawczych zanikanie obszarów lęgowych m. in. dwóch gatunków pingwinów białobrewych i maskowych (łac. *Pygoscelis papua* i *Pygoscelis antarcticus*) oraz petrelca olbrzymiego (łac. *Macronectes giganteus*) [32]. Dlatego też próbuje się wprowadzać coraz bardziej restrykcyjne regulacje prawne dotyczące turystyki w Antarktyce [54].

Antarktyka jest również pod wpływem szeroko rozumianej globalnej działalności antropogenicznej [Załącznik I], głównie za sprawą transportu zanieczyszczeń na duże odległości drogą atmosferyczną (ang. *long range atmospheric transport, LRAT*) [55]. Obecność związków chemicznych pochodzenia przemysłowego i rolniczego w Antarktyce wyjaśnia zjawisko globalnej destylacji (ang. *global distillation*) [55]. Zanieczyszczenia w wyniku licznych procesów ewaporacji i kondensacji mogą przemieszczać się w kierunku rosnących szerokości geograficznych. Zjawisko to znane jest też pod nazwą „efekt konika polnego” (ang. *grasshopper effect*). Zwiększone użycie związków z grupy trwałych związków organicznych (ang. *persistent organic pollution, POP*) na półkuli południowej obserwowane jest od lat 90-tych [2], co ma swoje skutki w postaci obecności szerokiej gamy zanieczyszczeń w Antarktyce. Istnieją setki tysięcy różnych chemikaliów przemysłowych, które zostały wyprodukowane na całym świecie, jednakże tylko część z nich została zbadana w środowisku Antarktyki, a wyniki tych badań przedstawiono w artykułach naukowych. Rodzaje zanieczyszczeń obecnych w różnych elementach środowiska Antarktyki na przestrzeni dekad, opublikowane w czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym, zostały szczegółowo opisane w Załączniku I. Oprócz przemysłu, ważnym źródłem zanieczyszczeń na półkuli południowej jest spalanie biomasy (głównie przez wypalanie lasów) oraz wybuchy wulkanów. Są one przede wszystkim źródłem węgla [56] pod różnymi postaciami m. in. związków z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych [Załącznik V].

2.3 Los środowiskowy zanieczyszczeń na wybranych obszarach

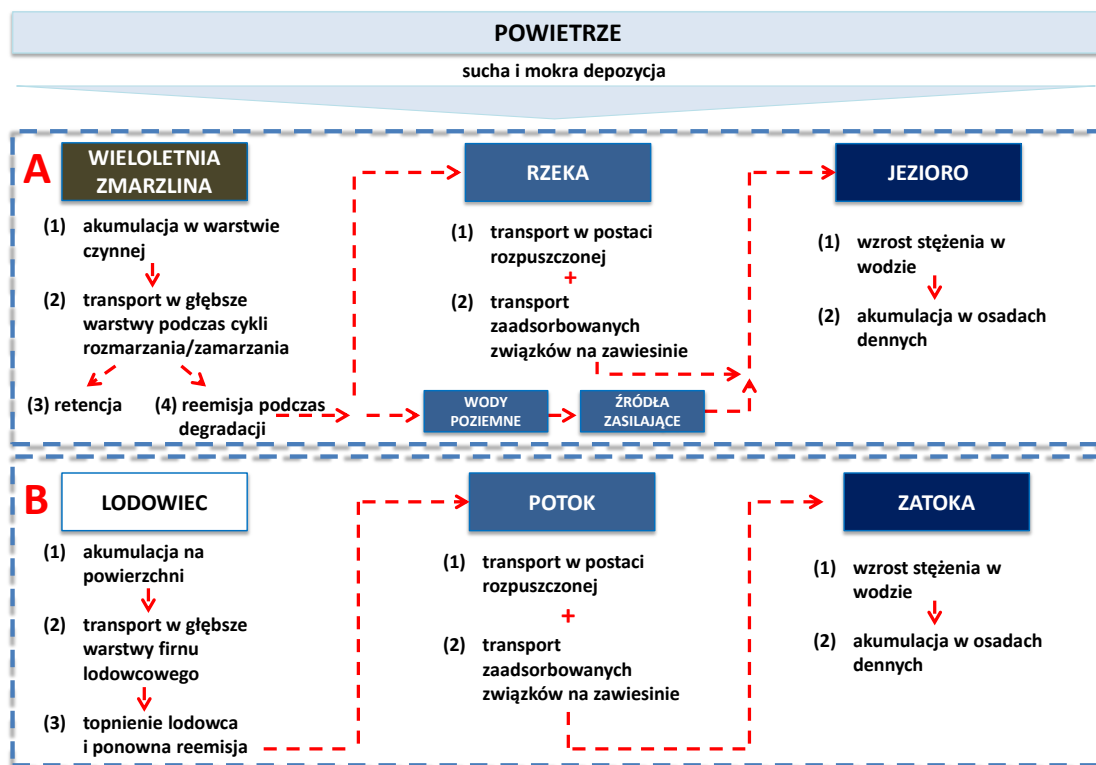
Zarówno obszar wokół Doliny Jezior w Mongolii, jak i zachodnie wybrzeże Zatoki Admiralicji w Antarktyce Morskiej są unikatowymi pod względem walorów środowiska obszarami peryglacjalnymi. Obecność związków chemicznych traktowanych jako zanieczyszczenia (m. in. metali ciężkich, związków z grup ftalanów, chlorowcopochodnych, węglowodorów alifatycznych oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych) może zaburzać homeostazę lokalnych ekosystemów [Załącznik I, 45]. Dlatego też bardzo ważne jest poznanie dróg przemieszczania się zanieczyszczeń w różnych elementach środowiska (tzw. losu środowiskowego zanieczyszczeń). Pod terminem „los środowiskowy zanieczyszczeń” należy rozumieć drogę rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń od źródeł emisji po biomagnifikację w łańcuchu pokarmowym [np. 57].

2.3.1 Procesy i media transportowe warunkujące sposób przemieszczania się zanieczyszczeń w wybranych środowiskach peryglacjalnych

Transport związków chemicznych (w tym zanieczyszczeń) w środowisku abiotycznym uwarunkowany jest wieloma czynnikami m. in. warunkami meteorologicznymi, hydrologicznymi, uwarunkowaniami geologicznymi terenu, czy też samymi właściwościami substancji [58]. Na podstawie dostępnej literatury [np. 2,55,59], pracy przeglądowej [Załącznik I] i prac badawczych [Załączniki II-V], będących podstawą tej rozprawy doktorskiej, opracowano schemat przemieszczania się zanieczyszczeń w wybranych środowiskach peryglacjalnych (okolice Doliny Jezior w Mongolii oraz zachodnie wybrzeże Zatoki Admiralicji, Rysunek 3).

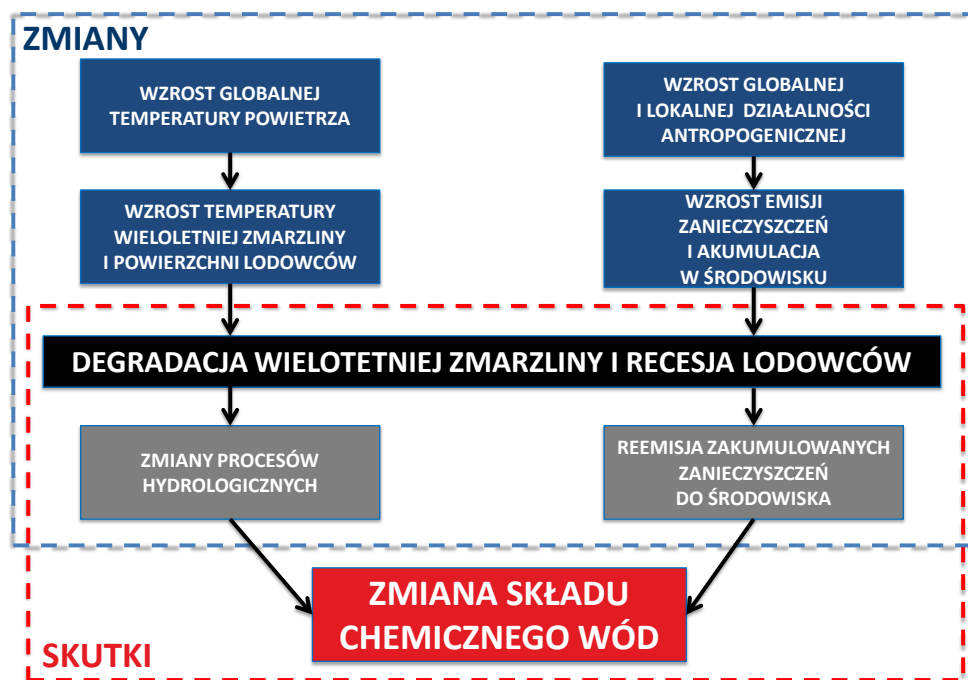
Na podstawie informacji przedstawionych na Rysunku 3 można stwierdzić, że pomimo różnic np. w lokalizacji, oraz obecności (lub braku) lodowców wybrane środowiska peryglacjalne łączy kaskadowość układów transportu związków chemicznych, który można przedstawić w następujący sposób:

- (1) wieloletnia zmarzlina \Rightarrow rzeka \Rightarrow jezioro (dla Mongolii),
(2) lodowiec \Rightarrow potok \Rightarrow zatoka (dla Antarktyki Morskiej).



Rysunek 3. Media transportowe warunkujące sposób przemieszczania się substancji chemicznych (w tym zanieczyszczeń) w wybranych środowiskach peryglacjalnych: A/ na obszarze Mongolii B/ na obszarze zachodniego wybrzeża Zatoki Admiralicji

W poszczególnych elementach środowiska będących medium transportowym należy zwrócić szczególną uwagę na tzw. powtórne źródła emisji zanieczyszczeń (ang. *secondary sources*) do których m. in. należą elementy kriosfery takie jak wieloletnia zmarzlina i lodowce. Do reemisji zanieczyszczeń z elementów kriosfery może dochodzić głównie w wyniku obserwowanego w ostatnich latach globalnego wzrostu temperatury. Pierwszym elementem środowiska, który jest odbiorcą ładunku zanieczyszczeń z pokładów wieloletniej zmarzliny i topniejącej pokrywy lodowej są wody powierzchniowe. Dlatego też skutki zmian zachodzących w obrębie wieloletniej zmarzliny oraz lodowców mogą być obserwowane m. in. za pomocą monitoringu związków chemicznych obecnych w wodach powierzchniowych położonych na obszarach peryglacjalnych [Załączniki II-V]. Zjawisko to zostało schematycznie przedstawione na Rysunku 4.



Rysunek 4. Schemat ukazujący wpływ degradacji wieloletniej zmarzliny i recesji lodowców na środowisko wodne obszarów peryglacjalnych w kontekście obserwowanych zmian klimatycznych i wzrostu antropopresji.

2.3.2 Potencjalne konsekwencje dla środowiska mogące nastąpić w wyniku wzrostu poziomów stężeń zanieczyszczeń w wodach na wybranych obszarach

Pomimo tego, że w sposobie przemieszczania się związków chemicznych (w tym zanieczyszczeń) w środowisku abiotycznym udało się znaleźć wspólne czynniki łączące środowiska peryglacjalne, to potencjalne konsekwencje obecności zanieczyszczeń w obu środowiskach, z uwagi na znaczne różnice w bioróżnorodności, należy rozpatrywać osobno.

W Mongolii wyróżnia się strefy środowiskowe takie jak: góry wysokie, tajga górska, step, półpustynie i pustynie [20]. Jak już zostało to wspomniane, uwarunkowania środowiskowe są przyczyną tak dużej popularności pasterstwa (>80% ludności trudni się pasterstwem) [60]. Dlatego też jakość wody na tym obszarze ma ogromne znaczenie zarówno dla środowiska, jak i gospodarki państwa. Pewne grupy zanieczyszczeń np. metale ciężkie oraz związki organiczne mogą ulec bioakumulacji w tkankach roślin [63-64]. Zatem największe negatywne bezpośrednie oddziaływanie zanieczyszczeń dotyczy wypasanych roślinożernych zwierząt gospodarskich. Nie mniej pośrednio może także wpłynąć na stan zdrowia ludzi. Niektóre zanieczyszczenia mogą akumulować się także w tkankach tłuszczowych np. w mleku i mięsie, które są najczęściej spożywanymi produktami na obszarach wiejskich Mongolii [45]. Chroniczne narażenie na zanieczyszczenia poprzez

regularne spożywanie zanieczyszczonej żywności, nawet przy niskich stężeniach substancji chemicznych w tych produktach, może wywołać problemy zdrowotne (zwierząt i ludzi) i zagrozić gospodarce opartej na pasterstwie.

Z kolei ekosystemy polarne z uwagi na bardzo trudne warunki klimatyczne złożone są jedynie z kilku kluczowych gatunków roślin i zwierząt [55]. Dlatego też wzajemne powiązania pomiędzy poszczególnymi elementami środowiska są bardzo silne, a wzrost stężeń zanieczyszczeń w jednym z elementów ekosystemu może znacząco wpływać na funkcjonowanie pozostałych. Tak jak w przypadku Mongolii, może dojść zarówno do bioakumulacji zanieczyszczeń w tkankach organizmów antarktycznych, jak i do biowzmocnienia w łańcuchu pokarmowym. Szczególnie istotne jest to dla kryla i pingwinów, których występowanie jest współzależne [64]. Ponadto z uwagi na fakt, że przez lata obszar ten był wolny od zanieczyszczeń, problem stanowi brak dobrze wykształconych mechanizmów detoksykacji u organizmów antarktycznych [64]. Informacje dotyczące wysokości stężeń zanieczyszczeń obecnych w środowisku biotycznym Antarktyki, opis wzajemnych oddziaływań pomiędzy elementami środowiska, a także wpływ obecności zanieczyszczeń na faunę i florę zostały szczegółowo opisane w [Załączniku I] niniejszej rozprawy doktorskiej.

3. CEL ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Głównym celem rozprawy doktorskiej jest szczegółowe zbadanie i opis chemizmu wód powierzchniowych obszarów o niewielkiej działalności antropogenicznej, ze szczególnym uwzględnieniem wpływu degradacji wieloletniej zmarzliny i obserwowanej w ostatnich latach recesji lodowców. W trakcie realizacji tego celu postawiono główną hipotezę badawczą, hipotezy szczegółowe, a także szczegółowe cele badawcze opisane poniżej.

Hipoteza główna:

Degradacja wieloletniej zmarzliny i recesja lodowców w dobie obecnych warunków klimatycznych są czynnikami modyfikującymi skład chemiczny wód powierzchniowych na wybranych do badań obszarach o znikomej działalności antropogenicznej (Dolina Jezior, Mongolia; zachodnie wybrzeże Zatoki Admiralicji, Wyspa Króla Jerzego).

Hipotezy szczegółowe:

- (1) Badania wód powierzchniowych umożliwiają obserwację skutków zmian zachodzących w elementach kriosfery (wieloletniej zmarzlinie i lodowcach) w danym sezonie badawczym.
- (2) Transport zanieczyszczeń na duże odległości i ich depozycja na obszarach o znikomej działalności antropogenicznej mogą znacząco przyczyniać się do modyfikacji składu wód powierzchniowych.
- (3) Na przestrzeni dekad nastąpiła akumulacja różnych związków chemicznych w elementach kriosfery (lodowce, wieloletnia zmarzlina). W dobie zmieniających się warunków klimatycznych może dojść do uwolnienia się do środowiska substancji chemicznych, w tym związków klasyfikowanych jako zanieczyszczenia.

Szczegółowe cele badawcze:

- (1) Szczegółowy opis charakterystyki chemicznej badanych wód,
- (2) Określenie głównych czynników charakteryzujących skład wód m. in. za pomocą podstawowych narzędzi chemometrycznych,
- (3) Określenie w jaki sposób wieloletnia zmarzlina i topnienie lodowców wpływają na modyfikację chemizmu wód,

- (4) Rozróżnienie źródeł pochodzenia związków chemicznych (klasyfikowanych jako zanieczyszczenia) obecnych w badanych próbkach wód powierzchniowych.

Realizacja szczegółowych celów badawczych umożliwiła weryfikację postawionych hipotez. Przebieg prac został szczegółowo opisany w rozdziale 5 niniejszej rozprawy doktorskiej.

4. METODYKA BADAŃ

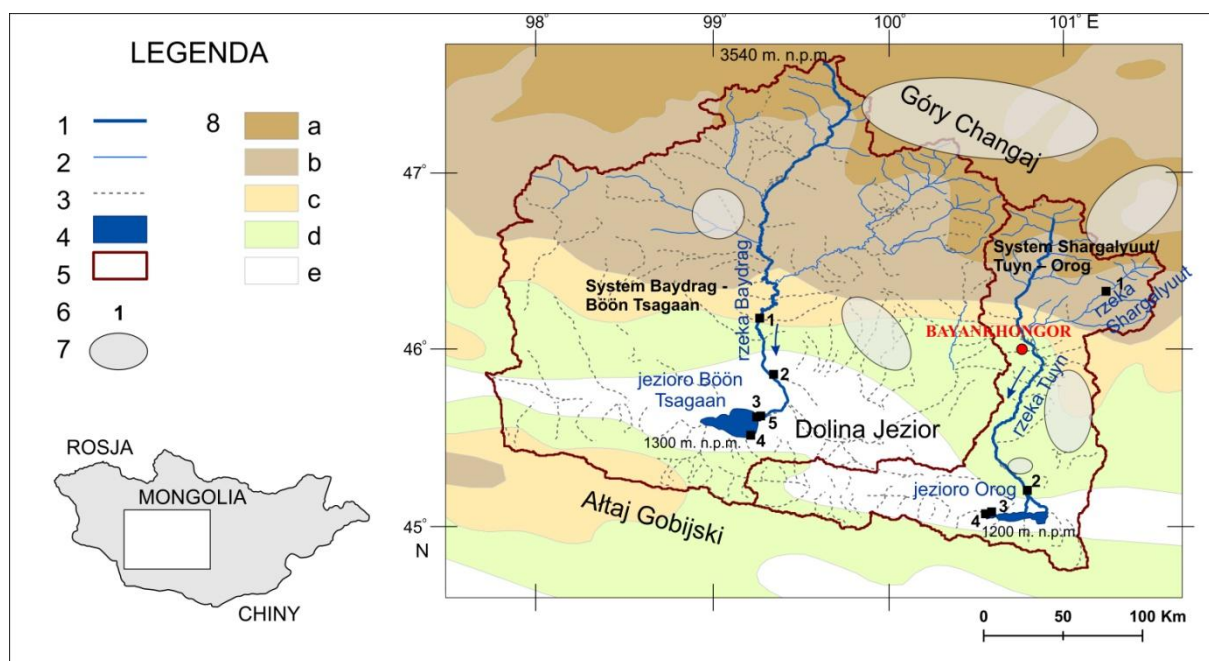
Przeprowadzone w ramach pracy doktorskiej badania mają charakter interdyscyplinarny. Do współpracy oprócz ekspertów z zakresu chemii analitycznej włączono także specjalistów z zakresu hydrologii i geologii. Lokalizacja miejsc pobierania próbek została ustalona przy współpracy z hydrologami posiadającymi bogate zaplecze wiedzy i doświadczenie w zakresie prac terenowych. Byli oni także odpowiedzialni za przygotowanie szczegółowych map badanych obszarów oraz opracowanie danych meteorologicznych i trajektorii wstecznych mas powietrza, opracowanie analizy czynnikowej, a także interpretację wyników w zakresie naturalnych źródeł pochodzenia związków chemicznych. To właśnie dzięki interdyscyplinarnemu zespołowi badawczemu możliwe było uzyskanie tak bogatej interpretacji otrzymanych danych chemicznych.

4.1 Lokalizacja miejsc pobierania próbek

Dolina Jezior w Mongolii (Azja) oraz Zachodnie wybrzeże Zatoki Admiralicji na obszarze Wyspy Króla Jerzego (Antarktyka Morska) to wytypowane do badań miejsca o szczególnej wrażliwości ekosystemów. Wrażliwość ekosystemów uwarunkowana jest m. in. występowaniem na tych obszarach wieloletniej zmarzliny, a w przypadku Antarktyki także lodowców. Dodatkowo, jak to zostało już wspomniane, są to strefy nie podlegające bezpośredniemu wpływowi intensywnej działalności antropogenicznej.

W przypadku badań dotyczących wpływu wieloletniej zmarzliny na chemizm wód w Mongolii Centralnej analizie poddano próbki wody pobrane z dwóch systemów rzeczno-jeziornych zlokalizowanych w Dolnie Jezior: rzekę Baydrag, zasilającą jezioro Böön Tsagaan oraz rzekę Tuyn (i jej dopływ Shargalyuut), zasilającą jezioro Orog (Rysunek 5). Dolina Jezior została wytypowana do badań głównie z uwagi na brak intensywnego bezpośredniego wpływu działalności antropogenicznej (brak przemysłu), a także występowanie licznych form wieloletniej zmarzliny (zmarzlina o charakterze ciągłym, nieciągłym, wyspowym i sporadycznym). Lokalizacja miejsc pobierania próbek została tak dobrana, by móc określić wpływ różnych form wieloletniej zmarzliny na charakterystykę chemiczną badanych wód (Rysunek 5). Punkty pomiarowe zlokalizowane były wzdłuż biegu rzek, przy czym ograniczenia w liczbie pobranych próbek wynikały z braku możliwości przetransportowania większej ilości materiału badawczego do Polski. W przypadku rzeki Baydrag próbki pobrano

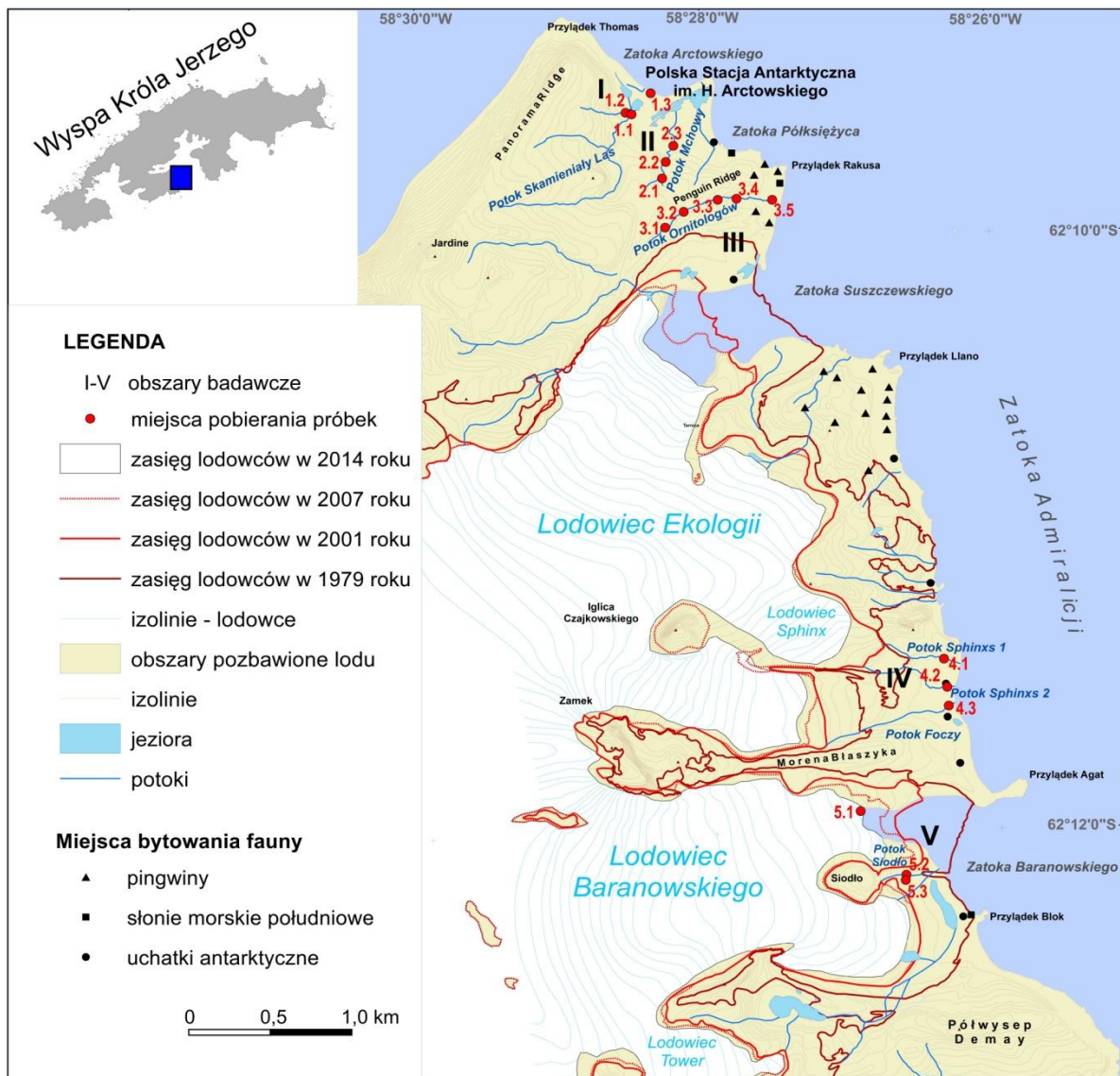
w miejscu zakończenia odcinka górskiego rzeki (próbka nr 1), na granicy gór Changaj i Doliny Jezior (nr 2) oraz w przy ujściu rzeki do jeziora Böön Tsagaan (nr 3). Ponadto pobrano próbkę z jeziora (nr 4) oraz ze źródeł zasilających rzekę tuż powyżej jej ujścia (nr 5). W dalszej części rozprawy doktorskiej wyżej wymieniony system rzeczno-jeziorny został nazwany jako „System Baydrag - Böön Tsagaan”. W przypadku rzeki Tuyn pierwsza próbka została pobrana z jej dopływu – rzeki Shargalyuut, w otoczeniu którego znajdują się liczne ciepłe źródła mineralne (nr 1) oraz na granicy gór Changaj i Doliny Jezior (nr 2), a także z jeziora Orog (nr 3), a także z zasilających jezioro źródeł (nr 4). W dalszej części rozprawy doktorskiej ten system rzeczno-jeziorny został nazwany jako „System Shargalyuut/ Tuyn – Orog”. Ponadto pobrano również próbkę wody z kaldery wulkanu Togo. Lokalizacja wulkanu Togo została przedstawiona na Rysunku 1. Próbkę zostały zebrane podczas wyprawy badawczej na przełomie sierpnia i września 2013 roku.



Rysunek 5. Mapa ukazująca miejsca pobierania próbek oraz rozmieszczenie wieloletniej zmarzliny w Dolinie Jezior w Mongolii [Załącznik III]. **Legenda:** 1 – rzeki; 2 – dopływy rzek; 3 – ciekі okresowe; 4 – jeziora; 5 – zlewnie rzek Baydrag i Tuyn; 6 – lokalizacja miejsc pobierania próbek; 7 – miejsca lokalizacji lawy; 8 – strefy zmarzliny o charakterze: (a) ciągłym i nieciągłym, (b) wyspowym, (c) wyspowym rzadkim, (d) sporadycznym oraz (e) występowanie sezonowo przemarzniętego gruntu.

W przypadku badań dotyczących wpływu obszarów peryglacialnych powstałych w wyniku recesji lodowców na obszarze zachodniego wybrzeża Zatoki Admiralicji próbki wody zostały pobrane z 5-ciu różnych obszarów przedstawionych na Rysunku 6. Próbkę zostały

zebrane w taki sposób, by zweryfikować wpływ różnych czynników kształtujących skład chemiczny wody.



Rysunek 6. Lokalizacja miejsc pobierania próbek na zachodnim wybrzeżu Zatoki Admiralicji (Wyspa Króla Jerzego) [Załączniki IV i V].

Obszary I-III to obszary o sporadycznym występowaniu wieloletniej zmarzliny, gdzie koryta potoków mają stały charakter. Natomiast obszary IV-V to miejsca obejmujące obszary perylacjalne, gdzie sieć hydrologiczna potoków nie jest jeszcze w pełni ukształtowana. Ponadto analiza próbek pobranych w pobliżu stacji H. Arctowskiego (Obszary I-III) miała dostarczyć także informacji o wpływie działalności antropogenicznej na wody powierzchniowe. Z kolei analiza próbek zebranych w ujściach potoków na obszarach IV-V posłużyła do opisu zmian chemizmu wód modyfikowanych przez wypływy z topniejących lodowców.

Próbki wody pobrano z potoków: Skamieniały Las (punkty 1.1–1.3), Mchowego (2.1–2.3) i Ornitologów (3.1–3.5), a także przy ujściach potoków: Sphinx 1 (4.1), Sphinx 2 (4.2), Foczego (4.3) i Siodło (5.2). Dodatkowo analizie poddano próbkę wody pobraną bezpośrednio z wypływu z Lodowca Baranowskiego (5.1) oraz próbkę śniegu powierzchniowego pobraną na przedpolu tego samego lodowca (5.3). Szczegółowa lokalizacja miejsc pobiegania próbek została przedstawiona na Rysunku 6. Próbki zostały pobrane dwukrotnie w sezonie letnim w 2016 roku (w styczniu i marcu).

W przypadku obu wypraw badawczych próbki zostały pobrane manualnie do polietylenowych pojemników o pojemności 1L. Aby zminimalizować ryzyko zanieczyszczenia, próbki pobrano w polietylenowych rękawicach ochronnych i trzykrotnie przepłukano próbnik strumieniem wody przed napełnieniem. Butelki zostały napełnione całkowicie (bez pęcherzyków powietrza), tak aby zapobiec utracie analitów do fazy nadpowierzchniowej. W przypadku badań cieków na zachodnim wybrzeżu Zatoki Admiralicji pomiarów pH i przewodnictwa dokonano in-situ. Aby zapobiec wszelkim procesom mikrobiologicznym, a także degradacji analitów podczas transportu próbek do laboratorium Katedry Chemii Analitycznej, Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej próbki przechowywano: (1) w temperaturze $<+4^{\circ}\text{C}$ w przypadku próbek pobranych w Mongolii oraz (2) w temperaturze $<-20^{\circ}\text{C}$ w przypadku próbek pobranych na Wyspie Króla Jerzego.

4.2 Zestawienie i charakterystyka metrologiczna wybranych technik analitycznych wykorzystanych do analiz chemicznych wód

Uzyskanie wieloparametrowej bazy danych chemicznych możliwe było dzięki wykorzystaniu nowoczesnych technik analitycznych umożliwiających wykrycie i oznaczenie wielu analitów podczas jednego cyklu pomiarowego. W Tabeli 2 zestawiono aparaturę wykorzystaną podczas wykonywania poszczególnych oznaczeń.

Podczas stosowania każdej metody analitycznej konieczna jest jej walidacja. Walidacja metod analitycznych obejmuje testowanie podczas pomiaru istotnych cech charakteryzujących metodę takich jak: granica wykrywalności, granica oznaczalności, powtarzalność, odtwarzalność, poprawność, czułość, niepewność, dokładność, zakres liniowości, odzysk, selektywność, specyficzność, odporność na zmianę warunków zewnętrznych.

Tabela 2. Zestawienie specyfikacji aparatury pomiarowej jaka została wykorzystana podczas przeprowadzonych badań

OZNACZANY ANALIT/ PARAMETR	APARATURA POMIAROWA
ANALITY NIEORGANICZNE	
KATIONY Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	Chromatograf jonowy – System DX ICS 3000 , Dionex Corporation, USA kolumna: Ion Pac [®] CS16; supresor: CSRS-300, 2mm; faza ruchoma: 38 mM kwas metanosulfonowy; detektor: konduktometryczny
ANIONY F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻	Chromatograf jonowy – System DX ICS 3000 , Dionex Corporation, USA Kolumna: Ion Pac [®] AS22; supresor: ASRS-300, 2mm; faza ruchoma: 4,5 mM CO ₃ ²⁻ , 1,4 mM HCO ₃ ⁻ ; detektor: konduktometryczny
METALE I NIEMETALE Bi, U, Cs, Pb, Ag, Ba, Cd, Co, Cu, Mo, Rb, Tl, Cr, Mn, Sr, Ni, Al, Li, Zn B, As	Spektrometr mas sprzężony z plazmą wzbudzaną indukcyjnie – ICP-MS Thermo X Series II z komorą zderzeniową, gdzie następuje dyskryminacja energii kinetycznej jonów (ang. <i>3rd generation collision cell technology with kinetic energy discrimination, CCT KED</i>)
ANALITY ORGANICZNE	
IDENTYFIKACJA lotnych i średnio lotnych związków organicznych	Dwuwymiarowy chromatograf gazowy sprzężony z analizatorem czasu przeloty i spektrometrią mas – 2DGC-TOF-MS: system 2DGC: chromatograf gazowy 6890A (Agilent Technologies), analizator czasu przelotu (TOF): Pegasus IV (LECO Corp.); Kolumny analityczne: kolumna ¹ D - Equity 1(Supelco, Bellefonte, PA, USA), Kolumna ² D - SolGel-Wax (SGE Analytical Science, Austin, TX, USA);
ZWIĄZKI Z GRUPY WWA	Chromatograf gazowy sprzężony ze spektrometrią mas – GC-MS QP 2010 Ultra , Shimadzu oraz GC-MS - Agilent 7890A system , Agilent Technologies, USA; kolumna analityczna: ZB-5MS;
PARAMETRY	
pH/ PRZEWODNICTWO	Urządzenia wielofunkcyjne do pomiaru pH i przewodności typu (1) Elmetron CPC-411 oraz (2) Elmetron CX401
OWO	Analizator całkowitego węgla organicznego – TOC-V CSH Shimadzu
TDS	Waga analityczna, RADWAG AS 110.R2
<u>Opis skrótów:</u> OWO – ogólny węgiel organiczny (ang. <i>total organic carbon</i> , TOC); WWA – związki z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (ang. <i>polycyclic aromatic hydrocarbons</i> , PAHs); 2D GC-TOF-MS – chromatografia gazowa sprzężona z analizatorem czasu przelotu i spektrometrią mas (ang. <i>Two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry</i>); TDS- całkowita zawartość stałych związków rozpuszczonych (ang. <i>total dissolved solids</i>)	

Kolejnym bardzo ważnym czynnikiem odpowiedzialnym za zgodność uzyskanych wyników analiz z faktycznym stanem środowiska są czynności związane z kontrolą jakości prowadzonych analiz. Dlatego też, by zapewnić wysoką jakość uzyskanych wyników zostały wdrożone procedury/czynności opisane poniżej:

- podczas każdego etapu analiz używano tylko wody dejonizowanej Milli-Q,

- szkło laboratoryjne (fiolki, zlewki, pipety itp.) zostały każdorazowo umyte z zachowaniem zasad dobrej praktyki laboratoryjnej w celu uniknięcia zanieczyszczeń krzyżowych pomiędzy próbkami,
- próbki ślepe (ang. *blank*) zostały przygotowane z wykorzystaniem tej samej procedury analitycznej oraz tych samych reagentów, dzięki czemu możliwe było wyeliminowanie wpływu odczynników użytych do oznaczeń wybranych analitów,
- w przypadku metod chromatograficznych w każdej serii 10-ciu pomiarów do dozownika wprowadzono próbkę ślepą w celu wyeliminowania prawdopodobieństwa zanieczyszczenia próbki oraz weryfikacji poprawności pracy chromatografu.

Podstawowe parametry walidacyjne stosowanych metod zostały zamieszczone w Tabeli 3.

Tabela 3. Wybrane parametry walidacyjne charakteryzujące wykorzystane metody analityczne

Analit / parametr	Zakresy pomiarowe	LOD*	LOQ	Jednostka	CV [%]		
ANALITY NIEORGANICZNE							
KATIONY I ANIONY							
Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	0,1-1 1-10 10-100	0,010	0,030	mgL ⁻¹	0,6-1		
F ⁻		0,010	0,030				
Cl ⁻		0,060	0,18				
Br ⁻ ,	0,1-1	0,040	0,16				
NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ ,	1-10	0,014	0,042				
PO ₄ ³⁻ ,	10-100	0,090	0,27				
SO ₄ ²⁻		0,050	0,15				
METALE I NIEMETALE							
Bi, U, Cd	0,006-1	0,0020	0,0060	μgL ⁻¹	0,5-1,5		
Cs, Pb, Be, Ga, Rb, Ag, Cs, La, Th	0,01-1	0,0030	0,010				
Tl	0,03-10	0,010	0,030				
Li, Al, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Ba, Sr	0,10-10 10-1000	0,030	0,10				
P	1-100	0,060	0,18				
Fe	0,60-10 10-1000	0,30	0,60				
B	6,0-100	2,0	6,0				
ANALITY ORGANICZNE							
ZWIĄZKI Z GRUPY WWA							
Naftalen	0,09-50 10-1000	0,030	0,09	ngL ⁻¹	0,5-5		
Acenaftylen	1,5-50	0,50	1,5				
Acenaften	0,3-50	0,10	0,30				
Fluoren	0,18-50 10-1000	0,060	0,18				
Fenantren	1,05-50 10-1000	0,35	1,05				
Antracen	1,35-50	0,45	1,35				
Fluoranten	0,18-50	0,060	0,18				
Piren	1,8-50	0,60	1,8				

Tabela 3. C.D.

Chryzen	0,42-50	0,14	0,42		
Benzo(b)fluoranten	2,4-50	0,80	2,4		
Benzo(k)fluoranten	2,25-50	0,75	2,25		
Benzo(a)piren	0,15-50	0,050	0,15		
Benzo(a)antracen	0,24-50	0,080	0,24		
Benzo(a,g,h)perylene	3,3-50	1,1	3,3		
Indeno(1,2,3-cd)piren	4,2-50	1,4	4,2		
Dibenzo(a,h)antracen	2,7-50	0,90	2,7		
PARAMETRY					
OWO	1-200	0,03	0,1	mgL ⁻¹	0,1-1,5
pH	1-14	-	-	-	0,4
PRZEWODNICTWO	>0-2000	-	-	mScm ⁻¹	0,5
TDS	10-5000	-	-	mgL ⁻¹	0,5

Opis skrótów: LOD – granica wykrywalności (ang. *limit of detection*); LOQ – granica oznaczalności (ang. *limit of quantification*); CV – współczynnik zmienności (ang. *coefficient of variation*) wyrażający precyzję oznaczeń; * Zarówno w układach GC-MS jak i ICP-MS wartość LOD ulegała zmianie w czasie 4 lat badań. W tabeli przedstawiono jedynie najniższe uzyskane wartości LOD dla analitów; Wartości LOD i LOQ dla poszczególnych cykli analiz dostępne są w załącznikach [II-V].

4.3 Narzędzia służące do interpretacji uzyskanych danych

W pracach [Załączniki II-V] przedstawiono szczegółową analizę wieloparametrowej bazy danych chemicznych badanych wód powierzchniowych. Tak wnikliwa interpretacja uzyskanych wyników możliwa była m. in. (1) dzięki interdyscyplinarnemu spojrzeniu na procesy zachodzące w środowisku peryglacjalnym oraz (2) zastosowaniu kompleksowych narzędzi analizy danych (Tabela 4). Narzędzia zestawione w Tabeli 4 umożliwiły weryfikację hipotez badawczych postawionych w rozdziale 3 „Cel rozprawy doktorskiej”.

Tabela 4. Syntetyczny opis narzędzi służących do interpretacji składu chemicznego badanych wód.

NARZĘDZIE	CHARAKTERYSTYKA
I. Narzędzia służące do określenia głównych czynników charakteryzujących skład chemiczny wód	
ANALIZA GŁÓWNYCH SKŁADOWYCH (analiza czynnikowa)	Na podstawie (1) redukcji danych (zmiennych) lub/i (2) wykrycia struktury w związkach między zmiennymi, możliwe było wyselekcjonowanie głównych składników kształtujących chemizm badanych wód.
II. Narzędzia służące do określenia wpływu degradacji wieloletniej zmarzliny i recesji lodowców na modyfikację chemizmu wód	
ANALIZA DYSTRYBUCJI WIELOLETNIEJ ZMARZLINY I GRANIC CZÓŁ LODOWCÓW	Wykorzystanie dostępnych danych literaturowych oraz szczegółowych map obszarów umożliwiło uzyskanie zasięgu występowania wieloletniej zmarzliny i czół lodowców. Ponadto do wyznaczenia aktualnego zasięgu występowania lodowców wykorzystano także zdjęcia satelitarne (LANSAT). Na ich podstawie możliwe było określenie wpływu poszczególnych komponentów na chemizm wód.

Tabela 4. C.D.

ANALIZA WARUNKÓW KLIMATYCZNYCH I POGODOWYCH	Analiza m. in. przebiegu średnich dobowych temperatur powietrza, sum dobowych opadów atmosferycznych i miąższości pokrywy śnieżnej, kierunków wiatrów, a także przebiegu średnich rocznych temperatur powietrza i rocznych sum opadów atmosferycznych w wieloleciu umożliwiła kompleksowe spojrzenie na obecne warunki klimatyczne, stanowiące główną przyczynę zmian kriosferze.
ANALIZA GEOLOGICZNA OBSZARU BADAŃ	Charakterystyka geologiczna badanych obszarów była niezbędna do weryfikacji naturalnych źródeł pochodzenia pierwiastków i związków chemicznych obecnych w wodach powierzchniowych.
ANALIZA STĘŻEŃ OGÓLNEGO WĘGLA ORGANICZNEGO	Analiza stężeń OWO pomogła określić intensywność procesów degradacji zmarzliny oraz topnienia lodowców, które są widoczne m. in. jako wzrost stężeń OWO.
ANALIZA WSPÓŁCZYNNIKÓW KORELACJI PEARSONA WYBRANYCH ANALITÓW (metoda statystyczna)	Biorąc pod uwagę fakt, iż niektóre pierwiastki mogą ulegać adsorpcji na cząstkach materii organicznej analiza współczynników korelacji OWO i wybranych pierwiastków, a także wzajemnych korelacji pomiędzy pierwiastkami, umożliwiła weryfikację źródeł ich pochodzenia (np. z wieloletniej zmarzliny).
ANALIZA ZMIENNOŚCI PRZESTRZENNEJ STĘŻEŃ JONÓW NIEORGANICZNYCH ORAZ WYBRANYCH PIERWIASTKÓW CHEMICZNYCH	Do analizy zmienności jonów wykorzystano m. in. wykres Thickela oraz % udział poszczególnych jonów w badanych próbkach. Tak jak w przypadku analizy stężeń OWO, interpretacja zmienności podstawowych jonów nieorganicznych i pierwiastków chemicznych pomogła określić intensywność procesów degradacji zmarzliny oraz pośrednio stopień intensywności topnienia lodowców.

III. Narzędzia służące do określenia źródeł związków chemicznych klasyfikowanych jako zanieczyszczenia

ANALIZA TRAJEKTORII WSTECZNYCH MAS POWIETRZA	Analizę trajektorii wstecznych mas powietrza według modelu HYSPLIT wykorzystano do uzyskania informacji na temat źródeł pochodzenia i kierunków rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w skali globalnej.
ANALIZA WSPÓŁCZYNNIKÓW DIAGNOSTYCZNYCH I UDZIAŁU % ZWIĄZKÓW Z GRUPY WWA	Wybrane współczynniki diagnostyczne (NP/PHE; PHE/ANT; FLA/PYR; FL/(FL+PYR); BaA/CHY; \sum LMW/ \sum HMW) posłużyły jako narzędzie do określenia źródeł pochodzenia związków z grupy WWA pomiędzy źródłami petrogenicznymi (np. rozlewy oleju), a pirogenicznymi (np. spalanie biomasy). Ponadto analiza profili % udziału poszczególnych związków z grupy WWA w badanych próbkach była narzędziem wspomagającym weryfikację ich źródeł pochodzenia.
ANALIZA AKTYWNOŚCI WULKANÓW	Szczegółowa analiza obecnej i historycznej aktywności wulkanicznej w pobliżu badanych obszarów umożliwiła uwzględnienie wpływu naturalnego czynnika jakim są wybuchy wulkanów na wysokość stężeń związków z grupy WWA.
ANALIZA STĘŻEŃ $nss SO_4^{2-}$	Udział stężenia siarczanów (VI) nie pochodzących z soli morskiej wyznaczono korzystając z równania: $(1) nss SO_4^{2-} = SO_4^{2-} - (SO_4^{2-}/Cl)_{woda\ morska} * Cl$ Umożliwiło to weryfikację aerozolu morskiego jako źródła jonów SO_4^{2-} .
ANALIZA DIAGRAMU FICKLINA	Diagram Fickina to wykres ukazujący związek pomiędzy sumą stężeń wybranych metali ciężkich (Zn, Cu, Pb, Cd, Ni i Co), a pH. Posłużył on do oceny stopnia zanieczyszczenia wód tymi metalami.
<u>Opis skrótów:</u> NP - naftalen; PHE - fenantren; ANT - antracen; FLA - fluoranten PYR - piren; FL - fluoren; BaA - benzo(a)antracen; CHY - chryzen; \sum LMW - suma stężeń związków z grupy WWA o małej masie cząsteczkowej; \sum HMW - suma stężeń związków z grupy WWA o dużej masie cząsteczkowej.	

5. PRZEBIEG PRACY BADAWCZEJ

Szczegółowe działania podjęte w trakcie realizacji prac badawczych umożliwiły obserwację skutków zjawiska degradacji wieloletniej zmarzliny i recesji lodowców, jakie zauważono w postaci zmiany charakterystyki chemicznej wód na wybranych obszarach. Ponadto stwierdzono także wpływ lokalnej i globalnej antropopresji, a także czynników naturalnych na obecność zanieczyszczeń w badanych próbkach wód.

5.1 Wstępna charakterystyka czynników modyfikujących skład chemiczny wód powierzchniowych na obszarze występowania wieloletniej zmarzliny w Dolinie Jezior w Mongolii [Załącznik II]

Pierwszym krokiem w pracy badawczej było określenie chemizmu wody w obrębie systemów rzeczno-jeziornych zlokalizowanych w Mongolii Centralnej na granicy występowania wieloletniej zmarzliny. Takie usytuowanie systemów rzeczno-jeziornych ma znaczący wpływ na skład chemiczny wód powierzchniowych zarówno poprzez tymczasową retencję związków w obszarze zmarzliny, jak ich uwalnianie w okresach rozmarzania. W celu uzyskania wstępnej charakterystyki składu chemicznego wody wykonano dla pobranych próbek następujące analizy lub/i oznaczenia: (1) jonów nieorganicznych, (2) wybranych metali i niemetałów, (3) pH i przewodności, (4) całkowitej zawartości stałych związków rozpuszczonych (ang. *total dissolved solids*, TDS) oraz (5) ogólnego węgla organicznego (ang. *total organic carbon*, TOC).

Główne czynniki jakie mogą wpływać na skład chemiczny wód powierzchniowych, z których pobierano próbki to: degradacja wieloletniej zmarzliny, geologia terenu i warunki klimatyczne. Wpływ degradacji wieloletniej zmarzliny widoczny jest w m. in. w składzie chemicznym rzeki Tuyn w postaci malejących w kierunku ujścia stężeń NH_4^+ , NO_3^- , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- i SO_4^{2-} . Zawartości takich analitów jak Cl^- i SO_4^{2-} oraz Fe, Li, Mn, Cr, Ni, Rb, Co, Cs i Si mogą być także związane z długoterminowym wypłukiwaniem się tych składników ze skał magmowych i osadowych. Z kolei wyższe wartości parametrów OWO i TDS oraz stężeń jonów Na^+ , Cl^- i SO_4^{2-} w jeziorach Böön Tsagaan oraz Orog (w porównaniu z wartościami dla rzek) mogą być związane z zarówno z występującym na tym obszarze szybkim spływem powierzchniowym wód jak również z procesami intensywnej ewapotranspiracji (szczególnie w okresie bezdeszczowym w sezonie letnim). Ponadto wzrost

stężenia ogólnego węgla organicznego w wodach płynących może być czynnikiem świadczącym o intensywności procesów degradacji wieloletniej zmarzliny. Stąd też wysoka wartość współczynnika korelacji dla parametru OWO w powiązaniu ze stężeniami takich pierwiastków jak: Li, Co, As, Se, Rb, Sr i Ba ($|r| > 0,8$), może się wiązać z potencjalną adsorpcją wymienionych pierwiastków na cząstkach materii organicznej, a następnie uwalnianiem ich z pokładów wieloletniej zmarzliny.

Przeprowadzona następnie analiza głównych składowych pozwoliła wyróżnić dwie główne składowe pokazujące charakterystykę chemiczną badanych próbek wód: PC1, silnie skorelowaną z pH, przewodnictwem, OWO, F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Li, V, Co, As, Se, Rb, Sr, Ga, Cd, Sc i Sc oraz PC2, skorelowaną z Al, V, Mn, Cu, U, Fe, Ni i Zn. Analiza ta umożliwiła podział badanych obszarów na (1) wody jeziorne będące pod silnym wpływem procesów ewapotranspiracji oraz (2) rzeki i źródła zasilające, które wykazują zbliżony skład fizyczno-chemiczny, kształtowany przez procesy geochemiczne i hydrometeorologiczne.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że charakterystyka chemiczna wód nie jest w wyraźny sposób zdeterminowana budową geologiczną, jednakże można zauważyć wpływ litologii na chemizm wody. Natomiast znaczący wpływ w kształtowaniu się chemizmu badanych wód mogą mieć procesy:

- (1) uwalniania związków chemicznych do środowiska w wyniku procesów degradacji wieloletniej zmarzliny w górnych odcinkach rzek;
- (2) intensyfikacji antropopresji (np. pasterstwa);
- (3) oraz procesy naturalne m. in. ewapotranspiracja oraz szybki spływ powierzchniowy wód.

5.2 Szczegółowy opis rozkładu przestrzennego oraz źródeł wybranych zanieczyszczeń organicznych w wodach na obszarze występowania wieloletniej zmarzliny w Dolinie Jezior w Mongolii [Załącznik III]

Kolejny etap badań dotyczył opisu chemizmu wód powierzchniowych w obrębie systemów rzeczno-jeziornych w Mongolii Centralnej pod kątem zawartości substancji organicznych. Głównym celem było określenie wpływu degradacji wieloletniej zmarzliny, a także innych czynników (naturalnych i antropogenicznych) na stopień zanieczyszczenia badanych wód (rzek, źródeł zasilających jeziora oraz jezior). W tym celu dokonano (1) identyfikacji lotnych związków organicznych zawartych w próbkach wód, a także

(2) oznaczono wartości stężeń związków z grupy WWA. Ponadto na tym etapie badań również wykorzystano wartości parametru sumarycznego określającego całkowitą zawartość różnego typu związków organicznych w próbkach wody – ogólnego węgla organicznego (3).

Główne czynniki jakie mogą wpływać na skład chemiczny badanych wód to: degradacja wieloletniej zmarzliny, a także lokalna i globalna aktywność wulkaniczna oraz działalność antropogeniczna (lokalna – paserstwo, globalna – przemysł). Degradacja wieloletniej zmarzliny może wiązać się z wzbogaceniem pobliskich rzek w materię organiczną. Zjawisko to można zaobserwować na podstawie wzrostu wartości parametru OWO oznaczonego w pobranych próbkach, co widoczne jest w górnym biegu rzeki Baydrag. Natomiast nie obserwuje się tego zjawiska w przypadku próbek pobranych w górnym odcinku rzeki Shargalyuut (dopływ rzeki Tuyn). Na obszarze występowania zmarzliny o charakterze ciągłym lub/i nieciągłym, gdzie degradacja nie występuje (lub występuje w niewielkim stopniu) może dochodzić do retencji materii organicznej. Jednakże wpływ degradacji wieloletniej zmarzliny (wraz z potencjalnym wpływem wypasu zwierząt na wzrost dostawy zawiesiny) na skład chemiczny oznaczany w pobranych próbkach widoczny jest w dolnym biegu rzeki Tuyn w postaci wzrostu parametru OWO. Wartości parametru OWO oznaczone w próbkach wód jeziornych są znacznie wyższe, w porównaniu do wartości parametru OWO oznaczonego dla próbek wód rzek i źródeł zasilających jeziora. Wiąże się to ze wspomnianym już procesem obserwowanego na tym obszarze szybkiego spływu powierzchniowego wód, podczas którego wraz z wodą transportowana jest znaczna ilość materii zawieszonyj. Z kolei występowanie związków z grup ftalanów, BETEX (benzen, toluen, etylobenzen i ksylen), a także związków takich jak furfural w badanych systemach rzeczno-jeziornych jest głównie związane z działalnością człowieka. Obecność tych zanieczyszczeń w wodach powierzchniowych jest skutkiem ich transportu atmosferycznego z obszarów zurbanizowanych. W przypadku analizy źródeł pochodzenia związków z grupy WWA wskazanie jednoznacznego źródła tych substancji jest niemożliwe. Szczegółowa analiza współczynników diagnostycznych pozwala wskazać spalanie materii organicznej jako główne źródło związków z grupy WWA. Jednakże, z uwagi na uwarunkowaną geologiczną (lokalizacja na terenach wulkanicznych oraz w zasięgu dopływu mas powietrza z obszarów aktualnie aktywnych wulkanicznie) związki z tej grupy zanieczyszczeń mogą być zarówno pochodzenia antropogenicznego, jak i wulkanicznego. Związki z grupy WWA mogą być dostarczane na ten teren poprzez masy powietrza napływające na przykład znad Kamczatki, jak też mogły zostać zakumulowane w pokładach wieloletniej zmarzliny, podczas historycznej działalności wulkanicznej na terenie Mongolii. Ponadto szczegółowa analiza

rozkładu przestrzennego zanieczyszczeń z grupy WWA dla analizowanych próbek pozwala zauważyć, że źródła zasilające jeziora zawierają stosunkowo duże stężenia sumy związków z grupy WWA, co może wpływać na dużą zawartość tych zanieczyszczeń w wodach jeziornych ($>300 \text{ ngL}^{-1}$). Należy również wspomnieć, że skład chemiczny wód źródeł zasilających jeziora modyfikowany jest przez wody gruntowe, które z kolei są pod znacznym wpływem aktywności warstwy czynnej wieloletniej zmarzliny. Co oznacza, że związki te mogą także pochodzić z degradacji wieloletniej zmarzliny. Tak duża zawartość tych związków w wodach jeziornych, podobnie jak w przypadku analizy OWO, może być również związana z obserwowanym na tym obszarze szybkim spływem powierzchniowym wód. Nie mniej biorąc pod uwagę fakt, że Mongolia graniczy państwami o znaczącej emisji związków z grupy WWA (np. Chiny), nie należy wykluczać także znaczącego wpływu ich transportu właśnie z obszarów silnie zurbanizowanych.

Podsumowując, na podstawie przeprowadzonych badań zauważa się znaczący wpływ obecności wieloletniej zmarzliny w dystrybucji zanieczyszczeń w wodach powierzchniowych Mongolii Centralnej. Na obszarze ciągłego występowania wieloletniej zmarzliny zauważa się retencję materii organicznej, a na obszarach, gdzie zmarzlina ma charakter wyspowy dostrzegalne jest uwalnianie materii organicznej (obserwowanej jako wzrost wartości parametru OWO dla próbek pobranych np. w środkowym odcinku rzeki Baydrag). Ponadto badania dotyczące szczegółowego opisu rozkładu przestrzennego oraz źródeł wybranych zanieczyszczeń organicznych w okolicach Doliny Jezior, z uwagi na niewielką liczbę tego typu badań z obszaru Mongolii posiadają nie tylko wartość poznawczą, lecz mogą stanowić podstawę do podjęcia działań mających na celu ograniczenie nadmiernej emisji zanieczyszczeń na obszarach zurbanizowanych. Dlatego też do najważniejszych czynników wpływających na rozkład przestrzenny zanieczyszczeń należy wymienić:

- (1) obecność wieloletniej zmarzliny;
- (2) transport materii zawieszonyj jako skutek szybkich spływów powierzchniowych;
- (3) lokalizację badanych wód na obszarze dawnej aktywności wulkanicznej;
- (4) transport zanieczyszczeń z odległych obszarów wulkanicznych;
- (5) transport zanieczyszczeń z odległych silnie zurbanizowanych obszarów.



5.3 Wstępna charakterystyka czynników modyfikujących skład chemiczny wód powierzchniowych na obszarach peryglacjalnych na zachodnim wybrzeżu Zatoki Admiralicji [Załącznik IV]

Dalszy etap badań polegał na analizie chemizmu wody na obszarach peryglacjalnych na zachodnim brzegu Zatoki Admiralicji. W tym celu wykonano dla pobranych próbek oznaczenia stężeń: (1) jonów nieorganicznych, (2) wybranych metali i niemetalii, (3) ogólnego węgla organicznego, a także pomiarów (4) pH i przewodności.

Z uwagi na relatywnie krótki okres występowania warunków peryglacjalnych obserwowane na badanym obszarze tereny niezlodowacone (środowisko peryglacjalne) nie stanowią miejsca akumulacji materii organicznej. Nie zauważa się bowiem znaczących różnic w wartościach parametru OWO w wodach płynących na obszarach niezlodowaconych (I-III) a także w potokach płynących na terenach niedawno (na przestrzeni ostatnich kilku dekad) odsłoniętych w wyniku recesji lodowców (IV-V). Nie mniej różnice pomiędzy charakterystyką wód potoków płynących na obszarach zlewni niezlodowaconych i zlodowaconych widoczne są przede wszystkim w wielkościach stężeń jonów oraz wybranych metali i niemetalii, przede wszystkim w większych stężeniach Fe i Al w ciekach płynących na obszarach odsłoniętych w ostatnim czasie spod lodu. Na obszarze zlewni niezlodowaconych obserwuje się wzrost przewodności dla próbek wód pobranych pod koniec południowego lata, co związane jest (1) z brakiem zasilania wód z topniejącego śniegu oraz (2) przewagą zasilania wodami podziemnymi. Z kolei na obszarach zlewni zlodowaconych w tym okresie obserwuje się w przeanalizowanych próbkach spadek stężenia całkowitej sumy jonów, co związane jest zasilaniem potoków tylko wodami lodowcowymi (brak zasilania z topniejącego śniegu). Ponadto wody potoków płynących w miejscach bytowania makrofauny antarktycznej (np. pingwinów, słońi morskich) oraz występowania flory antarktycznej (np. mchów i porostów) charakteryzują się podwyższoną zawartością nutrientów m. in. NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , pierwiastków: Zn, Cu oraz Sr (dotyczy to Potoku Ornitologów oraz Potoku Mchowego). Analiza głównych składowych wyników badań uzyskanych dla całego obszaru badań (zarówno obszaru zlewni niezlodowaconych, jak i zlodowaconych) pozwoliła na wyróżnienie dwóch grup składników chemicznych ukazujących charakterystykę badanych wód: (1) Cl^- , Na^+ oraz B, (2) Al i Fe. Pierwsza grupa związana jest z wpływem aerozolu morskiego, natomiast druga z występującymi na obszarach zlewni niezlodowaconych intensywnymi procesami wietrzenia chemicznego.

Otrzymane wyniki badań (m. in. dotyczących stężeń metali ciężkich oraz procentowy udział zawartości SO_4^{2-} nie pochodzących z soli morskiej) umożliwiły wstępną analizę wpływu lokalnej działalności człowieka na skład chemiczny badanych wód. Na podstawie procentowego udziału SO_4^{2-} w dolnym odcinku Potoku Ornitologów stwierdzono, że siarczany (VI) pochodzą ze źródeł antropogenicznych (wpływu transportu atmosferycznego) oraz źródeł biologicznych. Analiza geologiczna występujących na tym obszarze skał pochodzenia wulkanicznego oraz silne korelacje pomiędzy metalami Al i Fe ($r=0,982$); Co i Mn ($r=0,864$) oraz Zn i Cu ($r=0,997$) a także TOC z B ($r=0,698$), Rb ($r=0,696$) pokazują na naturalne pochodzenie tych pierwiastków w wodach. Zauważono również spadek stężenia Pb w wodach ($\text{Pb} \leq \text{LOD}$) w porównaniu z wcześniejszymi danymi literaturowymi. Źródłem Pb mogą być główne incydentalne rozlewy olejowe oraz emisja podczas spalania produktów rafinacji ropy naftowej (np. oleju napędowego). Dlatego też spadek stężenia Pb w wodach wskazuje m. in. na wdrożenie wśród naukowców i pracowników stacji procedur ograniczających negatywny wpływ człowieka na środowisko (poprzez ograniczenie działalności związanej z emisją tego pierwiastka - np. szybkie usuwanie niewielkich rozlewów olejowych).

Reasumując, analiza wybranych składników chemicznych potoków płynących na obszarze zachodniego wybrzeża Zatoki Admiralicji pozwala na wyciągnięcie następujących wniosków:

- (1) chemizm badanych wód powierzchniowych kształtowany jest przez składniki pochodzące z lokalnych skał (dominują w składzie Fe i Al) oraz składniki pochodzenia morskiego (głównie Cl^- , Na^+ oraz B), przy czym obszary niedawno odsłonięte przez lodowiec charakteryzują się większymi stężeniami Fe i Al w wodach, niż zlewnie niezlodowacone;
- (2) lokalnie widoczny jest wpływ fauny i flory antarktycznej (wzrost stężeń: NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , Zn, Cu i Sr w ujściowych odcinkach potoków Mchowego i Ornitologów);
- (3) obserwowane na badanym obszarze obszary potencjalnego występowania zmarzliny (tereny niezlodowacone) nie stanowią miejsca akumulacji materii organicznej (nie obserwuje się reemisji materii organicznej do potoków);
- (4) wpływ antropopresji na chemizm wody wskazuje na współdziałanie działalności antropogenicznej na wysokość stężeń SO_4^{2-} w badanych wodach. Nie zaobserwowanego natomiast znaczącego oddziaływania działalności Polskiej Stacji Antarktycznej im. H. Arctowskiego na stopień zanieczyszczenia wód.

5.4 Szczegółowy opis rozkładu przestrzennego oraz źródeł wybranych zanieczyszczeń organicznych na obszarach peryglacialnych na zachodnim wybrzeżu Zatoki Admiralicji [Załącznik V]

Ostatnim etapem pracy badawczej było scharakteryzowanie rozmieszczenia przestrzennego obecności związków organicznych i określenie ich źródeł dla potoków położonych na zachodnim wybrzeżu Zatoki Admiralicji. Dlatego też dokonano (1) identyfikacji lotnych związków organicznych zawartych oraz oznaczono wartości stężeń (2) związków z grupy WWA i (3) ogólnego węgla organicznego (3) w próbkach wód pobranych z wybranych potoków.

W trakcie interpretacji uzyskanych wyników pod kątem rozpoznania źródeł zanieczyszczeń zostały wzięte pod uwagę: (1) lokalna i globalna działalność antropogeniczna oraz (2) naturalne źródła emisji związków z grupy WWA m. in. działalność wulkaniczna. Ponadto szczególną uwagę zwrócono na skutki obserwowanej w ostatnich latach recesji lodowców np. Lodowca Baranowskiego, która wpływa na zwiększenie prędkości przepływu wody oraz na ilości materii zawieszanej w potokach.

Na początku południowego lata obserwuje się zjawisko intensywne uwalniania się do środowiska zakumulowanych wcześniej substancji. Szczególnie widoczne jest to w dolnym odcinku Potoku Ornitologów, gdzie w styczniu 2016 obserwuje się wzrost stężenia Σ WWA. Na całym badanym obszarze obserwuje się także znaczący wzrost parametru OWO oraz sumy związków z grupy WWA w marcu. Zjawisko to identyfikuje się z dostawą zanieczyszczeń za pomocą transportu atmosferycznego z Ameryki Południowej. Hipotezę tę potwierdza analiza trajektorii wstecznych mas powietrza. Nie mniej sama emisja związków na obszarze Ameryki Południowej mogła być pochodzenia naturalnego (pożary lasów, emisja wulkanów) oraz antropogenicznego (przemysł). Dodatkowo sugeruje się, że fluoranten może być pochodzenia wulkanicznego, nie mniej potwierdzenie tej zależności wymaga dalszych badań. Z kolei analiza PCA pokazuje, że na całym obszarze obserwuje się dominację naftalenu i fenantrenu. Związki te są najbardziej lotne spośród związków z grupy WWA, co oznacza że są stosunkowo najłatwiej przemieszczane za pomocą transportu atmosferycznego. Jednakże należy pamiętać, że są one również głównym składnikiem paliw. Dlatego nie można wykluczyć wpływu działalności człowieka na obecność tych związków w Antarktyce. Analiza współczynników diagnostycznych WWA również wskazuje na mieszane źródła pochodzenia związków z grupy WWA (naturalne i antropogeniczne). Nie mniej potwierdzeniem lokalnego wpływu działalności człowieka na skład chemiczny badanych wód

jest wynik analizy odcisku palca. Pokazuje on bowiem obecność krótko-łańcuchowych związków z grupy n-alkanów oraz innych węglowodorów np. toluenu, etylobenzenu, co świadczy (1) o emisji tych związków podczas spalania paliw używanych do silników Diesla oraz (2) o możliwości zaistnienia drobnych rozlewów olejowych. Zastanawiające jest również obserwowane wysokie stężenie Σ WWA ($>400\text{ngL}^{-1}$) na ujściu jednego z potoków formowanych przez wody topniejące z lodowca Sphinx (próbka 4.2). Identyfikuje się to z możliwością wystąpienia w przeszłości rozlewu paliwa w okolicach punktu pobierania próbki wody, nie mniej hipotezę tę należy potwierdzić badaniami próbek wód pobranych z tego miejsca w kolejnych latach.

Na podstawie przeprowadzonych badań wyciągnięto następujące wnioski:

- (1) obecność związków z grupy n-alkanów oraz innych węglowodorów (m. in. toluenu i etylobenzenu) pokazuje skutki lokalnej działalności antropogenicznej;
- (2) sugeruje się, że oznaczony w wodach fluoranten jest pochodzenia wulkanicznego, nie mniej weryfikacja tej hipotezy wymaga dalszych badań;
- (3) obserwowany wzrost wartości parametru OWO oraz stężeń związków z grupy WWA pokazuje wpływ transportu atmosferycznego na kształtowanie się składu chemicznego badanych wód (globalne źródło zanieczyszczeń),
- (4) wyniki analizy głównych składowych pokazują dominującą obecność naftalenu i fenantrenu w badanych próbkach wód. Nie mniej nie umożliwia to rozróżnienia źródła pochodzenia tych związków pomiędzy emisją naturalną, a antropogeniczną,
- (5) obecność związków z grupy WWA w środowisku Antarktyki może negatywnie wpływać na funkcjonowanie gatunków rodzimych.

W kontekście określenia sposobów transportu zanieczyszczeń w badanych zlewniach zlodowaconych i niezlodowaconych zauważa się wpływ reemisji związków do środowiska z topniejącego śniegu. Nie mniej nie obserwuje się zjawiska reemisji związków z pokrywy lodowej. Ponadto przedstawiona analiza źródeł wybranych zanieczyszczeń oznaczonych w wodach potoków wskazuje na różnorodność pochodzenia tych związków (źródła: lokalne, globalne, naturalne i antropogeniczne). Jednakże oczekuje się, że uzyskane wyniki badań i następnie przygotowane opracowania naukowe przyczynią się do zminimalizowania efektów niepożądanego działania człowieka na tym obszarze.

6. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone w ramach pracy doktorskiej badania umożliwiły potwierdzenie głównej hipotezy, że degradacja wieloletniej zmarzliny oraz recesja lodowców są czynnikami modyfikującymi skład chemiczny wód powierzchniowych na obszarach peryglacjalnych. Obserwuje się bowiem zmiany stężeń ogólnego węgla organicznego, wybranych jonów nieorganicznych i metali w próbkach wód pobranych na obszarach wytypowanych do badań.

Ponadto, wyniki analiz zaplanowanych w ramach realizacji pracy doktorskiej pozwoliły na potwierdzenie pierwszej i drugiej szczegółowej hipotezy badawczej w których założono, że (1) badania wód powierzchniowych umożliwiają obserwację skutków zmian zachodzących w elementach kriosfery (wieloletniej zmarzlinie i lodowcach) w danym sezonie badawczym oraz, że (2) transport zanieczyszczeń na duże odległości i ich depozycja na obszarach o znikomej działalności antropogenicznej mogą znacząco przyczyniać się do modyfikacji składu wód powierzchniowych.

Z kolei trzecia hipoteza szczegółowa, w której założono, że na przestrzeni dekad nastąpiła akumulacja różnych związków chemicznych w elementach kriosfery (lodowce, wieloletnia zmarzlina) oraz, że w dobie zmieniających się warunków klimatycznych może dojść do uwolnienia się do środowiska substancji chemicznych, w tym związków klasyfikowanych jako zanieczyszczenia, została tylko częściowo potwierdzona. Na podstawie przeprowadzonych badań obserwuje się reemisję związków organicznych i nieorganicznych z wieloletniej zmarzliny (głównie w Mongolii). Natomiast nie obserwuje się wzrostu stężeń jakichkolwiek składników w wyniku topnienia się lodowców. Nie mniej z uwagi na dużą intensywność recesji lodowców (m. in. Lodowca Baranowskiego), która skutkuje wzrostem prędkości płynięcia wód w potokach, obserwuje się znacznie większy stopień denudacji chemicznej na obszarach zlewni zlodowaconych w porównaniu z zlewniami niezlodowaconymi.

Badania przeprowadzone na obszarach Doliny Jezior w Mongolii, jak i Wyspy Króla Jerzego w Antarktyce mają szczególną wartość z uwagi na (1) wrażliwość występujących tam różnych elementów kriosfery (w tym wieloletniej zmarzliny i lodowców) oraz (2) niewielki stopień lokalnej działalności człowieka, w porównaniu z innymi obszarami na kuli ziemskiej. Uzyskane wyniki badań potwierdzają, że cechy te czynią wybrane obszary szczególnymi miejscami do obserwacji zarówno skutków zmian klimatu, jak i wzrastającej globalnej antropopresji.

7. PODZIĘKOWANIA

W tym miejscu chciałabym podziękować **Panu Prof. Sławomirowi Milewskiemu**, Dziekanowi Wydziału Chemicznego za udzielenie mi dofinansowania umożliwiającego udział w Europejskim Kursie Badań Atmosfery (ang. *European Research Course on Atmospheres 2015*, ERCA 2015), który odbył się Grenoble we Francji w okresie od 07.01 do 06.02.2015 r.

Chciałabym także złożyć serdeczne podziękowania **Pani dr inż. Katarzynie Kozak** za umożliwienie mi uczestnictwa w wyprawie polarnej do Polskiej Stacji Polarnej im. Stanisława Siedleckiego w Hornsundzie, realizowanej w ramach projektu grantowego nr 2013/09/N/ST10/04191, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, pt. "Badanie modyfikacji chemizmu wód zlewni rzeki Revelvy (obszar fiordu Hornsund, Spitsbergen) przez zanieczyszczenia antropogeniczne przy zróżnicowanym zasilaniu przez wody atmosferyczne". Wyprawa odbyła się w dniach od 27.06 do 19.07.2014 roku.

Ponadto chciałabym podziękować **Panu Prof. Maciejowi Bagińskiemu**, kierownikowi projektu „Centrum Studiów Zaawansowanych - rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w obszarach kluczowych w kontekście celów Strategii Europa 2020" (zwanego w skrócie: „Projektem *Advanced PhD*”), za udzielenie stypendium na odbycie 6-ciomiesięcznego stażu umożliwiającego mi udział w projekcie badawczym pt.: „*The development, optimization and application of comprehensive two-dimensional liquid chromatography for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and other persistent organic compounds in water samples*”. Staż realizowany był na Politechnice Wiedeńskiej w Instytucie Technologii Chemicznej i Analityki pod opieką **Pana Prof. Erwina Rosenberg** w dniach od 29.05 do 29.11.2015 roku.

Chciałabym również podziękować **Panu dr hab. Stanisławowi Chmiel** za opiekę podczas stażu w Zakładzie Hydrologii na Wydziale Nauk o Ziemi i Gospodarki Przestrzennej Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie w okresie od 30.05 do 10.06.2016 roku.

Nie mniej, przede wszystkim chciałabym złożyć najserdeczniejsze podziękowania **Pani Prof. Żanecie Polkowskiej** za umożliwienie wyjazdu na Wyspę Króla Jerzego i tym samym spełnienia jednego z moich najskrytszych marzeń - prowadzenia badań naukowych na obszarze Antarktyki. Chciałabym również podziękować **Panu Prof. Jackowi Namieśnikowi** (Kierownikowi Katedry Chemii Analitycznej) **Panu Prof. Sławomirowi Milewskiemu** (Dziekanowi Wydziału Chemicznego PG), **Panu mgr Andrzejowi Reszke**

(Dyrektorowi firmy Shim-pol), **Pani mgr Agnieszce Bielińskiej** (Prezesowi firmy AGA Analytical) za dofinansowanie wyjazdu do Polskiej Stacji Antarktycznej im. H. Arctowskiego. Składam również podziękowania **Panu dr hab. Robertowi Bialikowi** (Kierownikowi Zakładu Biologii Antarktyki, IBB PAN w Warszawie) za otwartość i pomoc w realizacji wyprawy, a także nieocenione wskazówki podczas pobytu na stacji. Serdecznie dziękuję także Kierownikowi 41. Wyprawy Antarktycznej **Panu Bartoszowi Matuszczakowi** oraz **wszystkim jej Uczestnikom** za życzliwość i wsparcie podczas pobytu na stacji oraz w czasie prowadzenia badań terenowych. Wyprawa odbyła się w dniach od 01.01.2017 do 07.02.2017 roku w ramach realizacji 5-cio letniego projektu pt. „*Identyfikacja i oznaczanie poziomów stężeń i translokacji zanieczyszczeń atmosferycznych w zbiornikach wodnych jako wskaźnik możliwości adaptacyjnych środowiska Antarktyki*”. Projekt prowadzony jest w oparciu o współpracę Katedry Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej i Instytutu Biochemii i Biofizyki Polskiej Akademii Nauk.

Chciałabym raz jeszcze podziękować **Panu Prof. Erwinowi Rosenberg**, **Pani Prof. Żanecie Polkowskiej** oraz **Panu dr inż. Błażejowi Kudlakowi** za umożliwienie i dofinansowanie odbycia miesięcznego stażu w ramach projektu “*Green analytical chemistry in air and water pollution assessment*” realizowanego na Politechnice Wiedeńskiej w Instytucie Technologii Chemicznej i Analityki w dniach od 11.09 do 06.10.2017 roku w ramach współpracy polsko-austriackiej.

8. LITERATURA

- [1] Kozak, K., Polkowska, Ż., Ruman, M., Kozioł, K., Namieśnik, J., 2013. Analytical studies on the environmental state of the Svalbard Archipelago - critical source of information about anthropogenic global impact, *Trends. Analyt. Chem.*, 50, 107–126.
- [2] Bargagli, R., 2008. Environmental contamination in Antarctic ecosystems. *Sci. Total. Environ.*, 400, 212–26.
- [3] Khishigsuren, P., 2012. Human activities linked to the aquatic ecosystems. [w]: Ganruul, Sh. (Ed.), Integrated Water Management National Assessment Report, Tom II. Government of Mongolia, Ministry of Environment and Green Development, Ulaanbaatar, 170–237.
- [4] Arażny, A., 2003. Przebieg roczny wilgotności względnej w Arktyce Norweskiej w okresie 1971-2000. *Probl. Klim. Polar.*, 13: 107–115.
- [5] Kejna, M., Arażny, A., Sobota, I., 2013. Climatic change on King George Island in the years 1948–2011. *Pol. Polar. Res.* 34(2), 213–235.
- [6] Szumińska, D., 2016. Changes in surface area of the Böön Tsagaan and Orog lakes (Mongolia, Valley of the Lakes, 1974–2013) compared to climate and permafrost changes. *Sediment Geol.*, 340, 62–73.
- [7] Khishigsuren, P., 2012. Land use. [w]: Ganruul, Sh. (Ed.), Integrated Water Management National Assessment Report, Tom II. Government of Mongolia, Ministry of Environment and Green Development, Ulaanbaatar, 170–237.
- [8] Marie, L., Verheye, M.L., Backeljau, T., d’Udekem d’Acoz, C., 2017. Locked in the icehouse: Evolution of an endemic Epimeria (Amphipoda, Crustacea) species flock on the Antarctic shelf. *Mol. Phylogenet. Evol.*, 114, 14–33.
- [9] Ward, C.W., Cory, R.M., 2015. Chemical composition of dissolved organic matter draining permafrost soils. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 167 (15), 63–79.
- [10] Wania, F., 1997. Modelling the fate of non-polar organic chemicals in an ageing snow pack. *Chemosphere.*, 35. 2345–2363.
- [11] Fuoco, R., Giannarelli, S., Onor, M., Ghimenti, S., Abete, C., Termine M., Francesconi S., 2012. A snow/firn four-century record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorobipenylyls (PCBs) at Talos Dome (Antarctica). *Microchem. J.*, 105, 133–141.
- [12] Zwoliński Z., Dobiński W., 2008. Recesja lądolodów i lodowców oraz degradacja wieloletniej zmarzliny. *Kosmos.*, 57, 209–224.

- [13] IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (Ed.: R.K., Pachauri i L.A., Meyer). IPCC, Geneva, Switzerland, s. 40.
- [14] Komatsu, G., Brantingham, P. J., Olsen, J. W., Baker, V. R., 2001. Paleoshoreline Geomorphology of Böön Tsagaan Nuur and Orog Nuur: The Valley of the Lakes. *Geomorphology*, 39, 83–98.
- [15] Sharkhuu, N., 2000. Regularities of Permafrost Distribution in Mongolia. In: Transactions of the Institute of Geocology, Mongolian Academy of Sciences, Ulaanbaatar, Mongolia, 217–232 .
- [16] Sodnom, N., Yanshin, A.L. (Ed.), 2005. Geocryology and Geocryological Zonation of Mongolia, Version 1. [geocryo_regions]. Boulder, Colorado USA. NSIDC: National Snow and Ice Data Center, available from http://nsidc.org/data/docs/fgdc/ggd648_map_mongolia.
- [17] Buchan, C., Pfänder, J., Kröner, A., Brewer, T. S., Tomurtogoo, O., Tomurhuu, D., Cunningham, D., Windley, B.F., 2002. Timing of accretion and collisional deformation in the Central Asian Orogenic Belt: implications of granite geochronology in the Bayankhongor Ophiolite Zone. *Chem. Geol.*, 192, 23–45.
- [18] www.bgs.ac.uk/vogripa, dostęp dnia: 19.12.2017 r.
- [19] Dejidmaa, G., Bujinlkham, B., Eviihuu, A., Entkhuya, B., T., Moenk–Erdene, N., Oyuntuya, N., 2001. Distribution maps of deposits and occurrences in Mongolia (at the scale 1: 1 000 000). Ministry of Industry and Trade of Mongolia. Geological Information Center, Ulaanbataar.
- [20] Geographic Atlas of Mongolia, 2004. Administration of Land Affairs, Geodesy and Cartography, Ulaanbaatar.
- [21] Glazik, R., 1995. Obieg wody w klimacie kontynentalnym na przykładzie północnej Mongolii. *Prace Geograficzne*, 164, PAN, Wrocław, Polska
- [22] Batsukh, N., Dorjsuren, D., Batsaikhan, G., 2008. The water resources, use and conservation in Mongolia (First National Report). National Water Committee, Ministry of Nature and Environment, Government of the Netherlands, Ulaanbaatar.
- [23] Marsz, A.A., 2000. Charakterystyka fizyczno-geograficzna obszarów lądowych w otoczeniu Zatoki Admiralicji (Antarktyka Zachodnia, Szetlandy Południowe, Wyspa Króla Jerzego). Wyd. WSM., Gdynia, s. 125.
- [24] Birkenmajer, K., 2003. Admiralty Bay, King George Island (South Shetland Islands, West Antarctica): A geological monograph. *Stud. Geol. Pol.*, 120, 5–76

- [25] Zwoliński, Z., Mobilność materii mineralnej na obszarach paraglacialnych, Wyspa Króla Jerzego, Antarktyka Zachodnia. Poznań 2007, ISBN 978-83-232172-4-4
- [26] Zwoliński, Z., Kejna, M., Rachlewicz, G., Sobota, I., Szpikowski, J., 2016. Solute and sedimentary fluxes on King George Island. [w:] Beylich, A.A., Dixon, J., Zwoliński, Z., (Edytorzy) Source-to-Sink Fluxes in Undisturbed Cold Environments, *Cambridge University Press*, 213–237.
- [27] Zwoliński, Z., 1998. Krążenie materii mineralnej w geosystemach lądowych Wyspy Króla Jerzego, Antarktyka. Wyprawy Geograficzne na Spitsbergen, IV Zjazd Geomorfologów Polskich, UMCS, Lublin 3-6 czerwca 1998 [w:] <http://geografia.umcs.lublin.pl/wyprawy/publikacje/wpns1998/art%201998%2025.pdf>, dostęp dnia: 19.12.2017 r.
- [28] López-Martínez, J., Serrano, E., Schmid, T., Mink, S., Linés, C., 2012. Periglacial processes and landforms in the South Shetland Islands (northern Antarctic Peninsula region). *Geomorphology*, 155–156, 62–79.
- [29] Bockheim, J.G., Hall, K. J., 2002. Permafrost, active-layer dynamics and periglacial environments of continental Antarctica, *South African Journal of Science*, 98, 82–90.
- [30] Marsz, A.A., Styszyńska, A., (Red.), 2000. Główne cechy klimatu rejonu Polskiej Stacji Antarktycznej im. H. Arctowskiego. Wyższa Szkoła Morska, Gdynia, s. 264.
- [31] Management Plan for Antarctic Specially Protected Area No 128, Western shore of Admiralty Bay, King George Island, South Shetland Islands [w:] https://www.env.go.jp/nature/nankyoku/kankyohogo/database/jyouyaku/asp/asp_pdf_en/128.pdf, dostęp dnia: 19.12.2017 r.
- [32] Korczak-Abshire, M., Chwedorzewska, K.J., 2013. Zmiany w populacjach ptaków i ssaków pętlonogich Antarktyki Zachodniej. *Kosmos*, 62, 393–400.
- [33] Rabassa, J., 2009, Impact of Global Climate Change on Glaciers and Permafrost of South America, with Emphasis on Patagonia, Tierra del Fuego, and the Antarctic Peninsula. *Developments in Earth Surface Processes*, 13, 415–438.
- [34] Zwoliński, Z., 2011. Globalne zmiany klimatu i ich implikacje dla rzeźby Polski, *Landform Analysis*, 15, 5–15.
- [35] Jania, J. A., 2008. Konsekwencje globalnego ocieplenia dla kriosfery. *Nauka* 3, 35-58.
- [36] UNEP, 2016. UNEP Frontiers 2016 Report: Emerging Issues of Environmental Concern. United Nations Environment Programme, Nairobi.
- [37] Dagvadorj, D., Khuldorj, B, Aldover, R.Z., (Red.) Mongolia Assessment Report on Climate Change 2009, ISBN 978-99929-934-3-X

- [38] Haman, K., 2008. Naturalne i antropogeniczne przyczyny zmian klimatu. *Nauka*, 1: 119–127.
- [39] Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K.B., Tignor, M., Miller, H.L. (Red.) 2007. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- [40] Colombo, N., Salerno, F., Gruber, S., Freppaz, M., Williams, M., Fratianni, S., Giardino, M., 2017. Impacts of permafrost degradation on inorganic chemistry of surface fresh water. *Glob. Planet. Chang.*, doi:10.1016/j.gloplacha.2017.11.017
- [41] Bockheim, J., Vieira, G., Ramos, M., López-Martínez, J., Serrano, E., Guglielmin, M., Wilhelm, K., Nieuwendam, A., 2013. Climate warming and permafrost dynamics in the Antarctic Peninsula region. *Glob. Planet. Chang.* 100, 215–223.
- [42] Olech, M.A., Massalski, A., 2001. Plant colonization and community development on the Sphinx Glacier forefield. *Folia Facultatis Scientiarum Naturalium Universitatis Masarykianae Brunensis, Geographia*, 25, 111–119.
- [43] Rakusa–Suszczewski, S., 2003. Functioning of the geocosystem for the west side of Admiralty Bay (King George Island, Antarctica): Outline of research at Arctowski Station. *Ocean and Polar Research*, 25 (4), 653–662.
- [44] Climate change and sustainable livelihood of rural people in Mongolia, Preliminary Report, 2006, Ministry of Nature and Environment, Netherlands climate change studies assistance programme, Ulaanbaatar.
- [45] Demeusy, J., 2012. Water quality and ecological assessment. [w:] Gantuul, Sh. (Ed.). *Integrated Water Management National Assessment Report vol. II*. Government of Mongolia, Ministry of Environment and Green Development, Ulaanbaatar, s. 239–282.
- [46] Mamontova, E.A., Mamontov, A.A., Tarasova, E.N., Kuzmin, M.I., Ganchimeg, D., Khomutova, M.Y., Gombosuren, O., Ganjuurjav, E., 2013. Monolia Polychlorinated biphenyls in surface soil in urban and background areas of Mongolia, *Environ.Pollut.*, 182, 424–429.
- [47] Grayson, R., Delgertsoo, T., Murray, W., Tumenbayar, B., Batbayar, M., Tull, U., Bayarbat, D., Erdene-Baatar, Ch., 2004, The People's Gold Rush in Mongolia - the Rise of the "Ninja" Phenomenon, *World Placer Journal*, 4, 1–112.
- [48] Murao, S., Naito, K., Dejidmaa, G., Sie, S.H., 2006. Mercury content in electrum from artisanal mining site of Mongolia, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 249, 556–560.

- [49]Zhang, Y.X., Tao, S., 2009. Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. *Atmos. Environ.*, 43, 812–819.
- [50]Kühn, T., Partanen, A., Henriksson, S., Bergman, T., Laakso, A., Kokkola, H., Romakkaniemi, S., Laaksonen, A., 2013. Impact on aerosol emissions in China and India on local and global climate. [w:] *EGU General Assembly Conference Abstracts*, 15, 10188.
- [51]Song, C., Wu, L., Xie, Y., He, J., Chen, X., Wang, T., Lin, Y., Jin, T., Wang, A., Liu, Y., Dai, Q., Liu, B., Wang, Y., Mao, H. 2017. Air pollution in China: Status and spatiotemporal variations, *Environ. Pollut.*, 227, 334–347.
- [52]Ministerstwo Spraw Zagranicznych, Departament Prawno-Traktatowy, Układ Antarktyczny. Wybór dokumentów z wprowadzeniem. Warszawa 2017, ISBN 978-83-65427-38-0.
- [53]Kariminia, S., Ahmada, S.S, Hashim, R., Ismail, Z., 2013. Environmental Consequences of Antarctic Tourism from a Global Perspective, *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 105, 781 – 791.
- [54]Verbitsky, J., 2017. Ecosystem services and Antarctica: The time has come?, *Ecosystem Services*, [w druku] <https://doi.org/10.1016/j.ecoser.2017.10.015>
- [55]Corsolini, S., 2009. Industrial contaminants in Antarctic biota. *J. Chromatogr. A.*, 1216, 598-612.
- [56]Edwards, D.P., Emmons, L.K., Gille, J.C., Chu, A., Attie, J.L., Giglio, L., Wood, S.W., Haywood, J., Deeter, M.N., Massie, S.T., Ziskin, D.C., Drummond, J.R., 2006. Satellite-observed pollution from Southern Hemisphere biomass burning. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 111(D14), D14312.
- [57]Davis, J.F., Kratzer, T.W., 1997. Fate of environmental pollutants, *Water. Environ. Res.*, 69 (4), 861-869.
- [58]Mohamed A-M.O., Paleologos, E.K., 2018. Chapter 8 – Fate and Effects of Pollutants on the Land Environment. *Fundamentals of Geoenvironmental Engineering, Understanding Soil, Water, and Pollutant interaction and Transport*. 239–281.
- [59]Wania, F., Hoff, J.T., Jia, C.Q., Mackay, D., 1998. The effects of snow and ice on the environmental behavior of hydrophobic organic chemicals. *Environ. Pollut.*, 102, 25–41.
- [60]Upton, C., 2010. Living off the land: Nature and nomadism in Mongolia. *Geoforum*, 41, 865–874.



- [61] Mão de Ferro, A., Mota, A.M., Canario, J., 2013. Sources and transport of As, Cu, Cd and Pb in the environmental compartments of Deception Island, Antarctica. *Mar. Pollut. Bull.*, 77, 341–348.
- [62] Borghini, F., Grimalt, J.O., Sanchez-Hernandez, J.C., Bargagli, R., 2005. Organochlorine pollutants in soils and mosses from Victoria Land (Antarctica). *Chemosphere*, 58, 271–278.
- [63] Corsolini, S., Borghesi, N., Ademollo, N., Focardi, S., 2011. Chlorinated biphenyls and pesticides in migrating and resident seabirds from East and West Antarctica. *Environ. Int.* 37, 1329–1335.
- [64] Bengtson Nash, S., Rintoul, S.R., Kawaguchi, S., Staniland, I., Hoff, J., Tierney, M., Bossi, R., 2010. Perfluorinated compounds in the Antarctic region: ocean circulation provides prolonged protection from distant sources. *Environ. Pollut.*, 158, 2985–2991.

9. SPIS DOROBKU NAUKOWEGO

PUBLIKACJE W CZASPOISMACH Z LISTY FILADELFIJSKIEJ

1. **Małgorzata Szopińska**, Danuta Szumińska, Robert Józef Bialik, Stanisław Chmiel, Joanna Plenzler, Żaneta Polkowska, 2018. Impact of a newly-formed periglacial environment and other factors on fresh water chemistry at the western shore of Admiralty Bay in the summer of 2016 (King George Island, Maritime Antarctica), *Science of the Total Environment*, 613–614, 619–634. (IF =5,102; Q1)
2. **Małgorzata Szopińska**, Jacek Namieśnik, Żaneta Polkowska, 2017. How Important Is Research on Pollution Levels in Antarctica? Historical Approach, Difficulties and Current Trends. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 239, 79–156. (IF =4,798; Q1)
3. **Małgorzata Szopińska**, Danuta Szumińska, Żaneta Polkowska, Katarzyna Machowiak, Sara Lehmann, Stanisław Chmiel, 2016. The Chemistry of River-Lake Systems in the Context of Permafrost Occurrence (Mongolia, Valley of the Lakes) Part I. Analysis of ions and trace metals concentrations, *Sedimentary Geology*, 340, 74–83. (IF =2,997; Q1)
4. **Małgorzata Szopińska**, Tomasz Dymerski, Żaneta Polkowska, Danuta Szumińska, Lidia Wolska, 2016. The Chemistry of River-Lake Systems in the Context of Permafrost Occurrence (Mongolia, Valley of the Lakes) Part II. Spatial trends and possible sources of organic composition, *Sedimentary Geology*, 340, 84–95. (IF =2,997; Q1)
5. Danuta Szumińska, **Małgorzata Szopińska**, Sara Lehmann-Konera, Łukasz Franczak, Waldemar Kociuba, Stanisław Chmiel, Paweł Kalinowski, Żaneta Polkowska. 2017. Water chemistry of tundra lakes in the periglacial zone of the Bellsund Fiord (Svalbard) in the summer of 2013 *Science of the Total Environment*, [zaakceptowana do druku] doi:10.1016/j.scitotenv.2017.10.045. (IF =5,102; Q1)

PUBLIKACJE W CZASOPISMACH RECENZOWANYCH

1. Joanna Potapowicz, **Małgorzata Szopińska**, Żaneta Polkowska, 2018. Aminy w środowisku – niebezpieczeństwo, czy jego naturalny element? *Analityka*, [zaakceptowany do publikacji]

2. **Małgorzata Szopińska**, Żaneta Polkowska, 2015. Lodowa kraina – obszar badań dla chemika analityka. Cz. 2: Wrażliwość ekosystemu Antarktyki na obecność zanieczyszczeń, *Analityka*, 2, 62–68.
3. **Małgorzata Szopińska**, Żaneta Polkowska, 2015. Lodowa kraina – obszar badań dla chemika analityka. Cz. 1: Badania z zakresu chemii analitycznej prowadzone na Terenie Antarktyki, *Analityka*, 1, 70–77.
4. Katarzyna Kozak, **Małgorzata Szopińska**, Żaneta Polkowska, 2014. Tereny polarne - interesującym obszarem do badań; Część 2 Analityka próbek abiotycznych (środowisko nieożywione Arktyki), *Analityka*, 4, 50–53.
5. Katarzyna Kozak, **Małgorzata Szopińska**, Sara Lehmann, Żaneta Polkowska, 2014. Tereny polarne - interesującym obszarem do badań; Część 1 Analityka próbek pochodzących od organizmów żywych, *Analityka*, 1, 86–91.

PUBLIKACJE W CZASOPISMACH LUB KSIĄŻKACH POKONFERENCYJNYCH

1. Katarzyna Kozak, **Małgorzata Szopińska**, Aneta Pacyna, Krystyna Koziół, Żaneta Polkowska, Anthropopressure's intensification with reference to Arctic ecosystems, New perspectives in polar research, 69-84, Wrocław 2014, ISBN 978-83-62673-47-6
2. Marek Ruman, **Małgorzata Szopińska**, Katarzyna Kozak, Sara Lehmann, Żaneta Polkowska, 2014. The Research of the Contamination Levels Present in Samples of Precipitation and Surface Waters Collected from the Catchment Area Fuglebekken (Hornsund, Svalbard Archipelago) *AIP Conference Proceedings*, 1618, 297.
3. Sara Lehmann, Waldemar Kociuba, Łukasz Franczak, Grzegorz Gajek, Leszek Łęczyński, Katarzyna Kozak, **Małgorzata Szopińska**, Marek Ruman, Żaneta Polkowska, 2014. Studies on the Presence and Spatial Distribution of Anthropogenic Pollution in the Glacial Basin of Scott Glacier in the Face of Climate Change (Fiord Bellsund, Spitsbergen), *AIP Conference Proceedings*, 1618, 301.

PREZENTACJA WYNIKÓW BADAŃ PODCZAS KONFERENCJI NAUKOWYCH

PREZENTACJE USTNE:

1. **Małgorzata Szopińska**, Żaneta Polkowska, Jaki wpływ ma różnorodna (globalna i lokalna) działalność antropogeniczna na środowisko Antarktyki? II Interdyscyplinarna Akademicka Konferencja Ochrony Środowiska, Gdańsk (Polska), 17-03.2017 r .



2. **Małgorzata Szopińska**, Danuta Szumińska, Paweł Kalinowski, Lidia Wolska, Erwin Rosenberg, Żaneta Polkowska, Identification and determination of various organic compounds marked as contamination in environmental water samples taken from the western shore of Admiralty Bay (King George Island, Antarctic), Impact of climate change and pollution on vegetation distribution and condition in the temperate, boreal, alpine and polar zones, Warszawa (Polska), 26-27.10.2016 r.
3. **Małgorzata Szopińska**, Tomasz Dymerski, Danuta Szumińska, Lidia Wolska, Żaneta Polkowska, Environmental Fate of Organic Composition in the Context of Permafrost Occurrence. The Case Study of Two Mongolian River-Lake Systems (The Valley of the Lakes), Central European Polar Meeting, Wiedeń (Austria), 10-13.11.2015 r.
4. **Małgorzata Szopińska**, Katarzyna Kozak, Sara Lehmann, Jacek Namieśnik, Żaneta Polkowska, Studying the chemism modifications of polar waters due to anthropogenic pollution under differentiated loading by the atmospheric waters (The Hornsund Fiord region, Spitsbergen) Europejski Kurs Badań Atmosfery (ang. European Research Course on Atmospheres - ERCA 2015), Grenoble (Francja), 07.01-06.02.2015 r.
5. **Małgorzata Szopińska**, Katarzyna Kozak, Sara Lehman, Marek Ruman, Jacek Namieśnik, Żaneta Polkowska, Concentration levels of formaldehyde in precipitation samples collected from the catchment area Fuglebekken (Hornsund, Svalbard Archipelago), Polar Ecology Conference 2014, České Budějovice (Czechy) 21.-24.09.2014 r.
6. Marek Ruman, **Małgorzata Szopińska**, Katarzyna Kozak, Sara Lehmann, Żaneta Polkowska, The Research of the Contamination Levels present in Samples of Precipitation and Surface Waters Collected from the Catchment Area Fuglebekken (Hornsund, Svalbard Archipelago), 10th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering, ICCMSE 2014, Ateny (Grecja), 04-07.04.2014 r. (prezentacja: Marek Ruman)
7. Sara Lehmann, Waldemar Kociuba, Łukasz Franczak, Grzegorz Gajek, Leszek Łęczyński, Katarzyna Kozak, **Małgorzata Szopińska**, Marek Ruman, Żaneta Polkowska, Studies on the Presence and Spatial Distribution of Anthropogenic Pollution in the Glacial Basin of Scott Glacier in the Face of Climate Change (Fiord Bellsund, Spitsbergen), 10th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering, ICCMSE 2014, Ateny (Grecja), 04-07.04.2014 r. (prezentacja: Marek Ruman)



8. Katarzyna Kozak, **Małgorzata Szopińska**, Łukasz Stachnik, Marek Ruman, Sara Lehmann, Jacek Namieśnik, Żaneta Polkowska, Recognition of the atmospheric precipitation role in the process of POPs migration on the example of PAHs and PCBs in relation to the arctic catchment (Hornsund, Svalbard), XXXV Polar Symposium, Diversity and state of polar ecosystems, Wrocław (Polska), 4-7.06.2014 r. (prezentacja: Katarzyna Kozak)

PLAKATY:

1. **Małgorzata Szopińska**, Danuta Szumińska, Robert Bialik, Joanna Potapowicz, Żaneta Polkowska, Markers of anthropogenic activities in fresh waters at periglacial environments (Western Shore of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica), International Conference „Interdisciplinary Polar Studies in Poland”, Warszawa (Polska), 17-19.11.2017 r.
2. Danuta Szumińska, **Małgorzata Szopińska**, Robert Bialik, Żaneta Polkowska, Stanisław Chmiel, Fresh water chemistry in newly-formed periglacial environment at the western shore of Admiralty Bay (King George Island, Maritime Antarctica), International Conference „Interdisciplinary Polar Studies in Poland”, Warszawa (Polska), 17-19.11.2017 r.
3. **Małgorzata Szopińska**, Joanna Potapowicz, Erwin Rosenberg, Żaneta Polkowska. Application of GC-MS/MS for analysis of PAHs and PCBs in polar environmental samples, 23rd International Symposium on Separation Sciences, Wiedeń (Austria), 19-22.09.2017 r.
4. **Małgorzata Szopińska**, Małgorzata Szopińska, Sara Lehmann-Konera, Danuta Szumińska, Stanisław Chmiel, Łukasz Franczak, Paweł Kalinowski Żaneta Polkowska, The fresh water chemistry in periglacial zone of the Bellsund Fiord (Spitsbergen) observed during the two Arctic summer seasons, The Arctic Science Summit Week 2017; Praga (Czechy), 31.03-07.04. 2017 r.
5. **Małgorzata Szopińska**, Żaneta Polkowska, The organic contamination of Antarctic water as a result of long range atmospheric transport of pollution (Admiralty Bay, King George Island), 96th American Meteorological Society Annual Meeting 2017, Seattle (USA), 22-24.01.2017 r.
6. **Małgorzata Szopińska**, Żaneta Polkowska, A baseline study on contamination levels present in the freshwater samples taken from western shore of Admiralty Bay (King

- George Island, Antarctica), XXXVI Polar Symposjum "Progres in polar research - new experiences and challenges", Lublin (Polska), 08-11.06.2016 r.
7. Klaudia Kosek, Katarzyna Kozak, **Małgorzata Szopińska**, Żaneta Polkowska, The presence of xenobiotics in Arctic surface waters as a result of rapid climate change. Central European Polar Meeting, Wiedeń (Austria), 10-13.11.2015 r.
 8. **Małgorzata Szopińska**, Danuta Szuminska, Żaneta Polkowska, Characteristic of river-lake system's inorganic chemistry in consideration with permafrost occurrence (Mongolia, Valley of the Lakes); 58th Annual Scientific Meeting of the Polish Chemical Society, Gdańsk (Polska), 21-25.09.2015 r.
 9. **Małgorzata Szopińska**, Katarzyna Kozak, Sara Lehmann, Jacek Namieśnik, Żaneta Polkowska, Studying the chemism modifications of polar waters due to anthropogenic pollution under differentiated loading by the atmospheric waters (The Hornsund Fiord region, Spitsbergen), European Research Course on Atmospheres, ERCA 2015, Grenoble (Francja), 07.01-06.02.2015r.
 10. Marek Ruman, Katarzyna Kozak, **Małgorzata Szopińska**, Żaneta Polkowska, The impact of the type of cross-border transport of pollutants through wet deposition to the polar environment (with a negligible local impact of pollutants), 95th AMS (American Meteorological Society) Annual Meeting, Phoenix (USA), 04–08.02. 2015 r.
 11. Katarzyna Kozak, **Małgorzata Szopińska**, Łukasz Stachnik, Marek Ruman, Sara Lehmann, Jacek Namieśnik, Żaneta Polkowska, Chemometric analysis in a study of levels of metal concentration in surface water trials, obtained from the area of Revelva river catchment, XXXV Polar Symposium, Diversity and state of polar ecosystems, Wrocław (Polska), 04-07.06.2014 r.
 12. Sara Lehmann, Waldemar Kociuba, Łukasz Franczak, Grzegorz Gajek, Katarzyna Kozak, **Małgorzata Szopińska**, Żaneta Polkowska, Anthropogenic pollutants in the polar environment (Bellsund Fiord, Spitsbergen), European Research Course on Atmospheres-ERCA 2014, Grenoble (Francja), 08.01-07.02-2014 r.

OTRZYMANE STYPENDIA

- | | |
|------------------|---|
| 2017 | Stypendium <i>Santander Universidades</i> dla pracowników i doktorantów Politechniki Gdańskiej. |
| 2016/2017 | Stypendium doktoranckie z dotacji podmiotowej na sfinansowanie zadań projakościowych, Politechnika Gdańska. |
-

- 2016/2017** Stypendium dla najlepszych doktorantów, Politechnika Gdańska.
- 2015** Stypendium na odbycie stażu zagranicznego w Instytucie Technologii Chemicznej i Analityki, Politechniki Wiedeńskiej (Austria) w ramach projektu „*Advanced PhD*”.
- 2014/2015** Stypendium doktoranckie z dotacji podmiotowej na sfinansowanie zadań projakościowych, Politechnika Gdańska.
- 2013/2014** Stypendium doktoranckie z dotacji podmiotowej na sfinansowanie zadań projakościowych, Politechnika Gdańska.
- 2013/2014** Stypendium dla najlepszych doktorantów, Politechnika Gdańska.

WYJAZDY NAUKOWE

- 2017** (11.09-06.10) Odbycie stażu zagranicznego w Instytucie Technologii Chemicznej i Analityki, Politechniki Wiedeńskiej w ramach projektu „*Green analytical chemistry in air and water pollution assessment*”, Wiedeń, Austria.
- 2017** (01.01.-07.02) Udział w wyprawie polarnej w ramach projektu pt. "*Identyfikacja i oznaczanie poziomów stężeń i translokacji zanieczyszczeń atmosferycznych w zbiornikach wodnych jako wskaźnik możliwości adaptacyjnych środowiska Antarktyki*", Polska Stacja Antarktyczna im. H. Arctowskiego, Wyspa Króla Jerzego, Antarktyka.
- 2016** (30.05-10.06) Odbycie stażu krajowego w Zakładzie Hydrologii, Wydziału Nauk o Ziemi i Gospodarki Przestrzennej, Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin, Polska
- 2015** (29.05-29.11) Odbycie stażu zagranicznego w Instytucie Technologii Chemicznej i Analityki, Politechniki Wiedeńskiej w ramach projektu „*Advanced PhD*” , Wiedeń, Austria.
- 2015** (07.01-06.02) Odbycie Europejskiego Kursu Badań Atmosfery (ang. *European Research Course of Atmospheres*), Uniwersytet im. Józefa Fouriera, Grenoble, Francja.
- 2014** (28.06-19.07) Udział w wyprawie polarnej w ramach projektu grantowego nr 2013/09/N/ST10/04191, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, Polska Stacja Polarna im. Stanisława Siedleckiego, Spitsbergen, Arktyka.