

Załącznik 3 do wniosku  
o przeprowadzenie  
postępowania habilitacyjnego  
z dnia 11.03.2019 roku

## **AUTOREFERAT**

Informacje o dorobku oraz osiągnięciach naukowych

***Chloropigmenty w osadach jako narzędzie w badaniach środowiska morskiego***

dr inż. Małgorzata Szymczak-Żyła  
Instytut Oceanologii Polskiej Akademii Nauk  
ul. Powstańców Warszawy 55  
81-712 Sopot

1. Imię i Nazwisko:

**Małgorzata Szymczak-Żyła**

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe (z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej).

**Doktor nauk o Ziemi w zakresie oceanologii** (26.10.2006), Instytut Oceanologii Polskiej Akademii Nauk w Sopocie, praca doktorska pt. „Wpływ wybranych czynników środowiskowych w morzu na rozkład chlorofilu *a*” wykonana w Pracowni Chemicznych Zanieczyszczeń Morza pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Grażyny Kowalewskiej (obroniona z wyróżnieniem).

**Magister inżynier chemii** (13.06.2000), Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Kierunek: Biotechnologia.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.

**02.2001 - obecnie Instytut Oceanologii Polskiej Akademii Nauk w Sopocie,  
Pracownia Chemicznych Zanieczyszczeń Morza (PCZM)**

02.2001 - 10.2006 - asystent

11.2006 - 06.2017\* - adiunkt

07.2017 - 03.2018 - specjalista chemik

04.2018 - obecnie - specjalista ds. środowiskowej aparatury badawczej

\* w tym okresie przebywałam dwukrotnie na urlopie macierzyńskim (11 mies.), wychowawczym (10 mies.) oraz na podstawie art. 186<sup>7</sup> kodeksu pracy korzystałam z możliwości zatrudnienia w niepełnym wymiarze czasu pracy (36 mies.)

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):

a) *tytuł osiągnięcia naukowego:*

**„Chloropigmenty w osadach jako narzędzie w badaniach środowiska morskiego”**

b) *lista publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe:*

O1. **Szymczak-Żyła M.**, Kowalewska G., 2009. Chloropigments a in sediments of the Gulf of Gdańsk deposited during the last 4000 years as indicators of eutrophication and climate change. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 284 (3-4), 283-294.

<https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2009.10.007>

IF(2009): 2,646; pkt MNiSW (2013-2016): 40

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: udziale w przygotowaniu koncepcji badań, udziale w pobraniu rdzenia, przygotowaniu próbek do analizy, analizie chloropigmentów-a oraz węgla organicznego w próbkach osadów, udziale w interpretacji wyników, przeglądzie literatury, udziale w napisaniu manuskryptu oraz przygotowaniu rysunków i tabel.  
Mój udział procentowy szacuję na 70%.*

- O2. **Szymczak-Żyła M.**, Kowalewska G., Louda J. W., 2011. Chlorophyll-a and derivatives in recent sediments as indicators of productivity and depositional conditions. *Marine Chemistry*, 125 (1-4), 39-48.

<https://doi.org/10.1016/j.marchem.2011.02.002>

IF(2011): 3,074; pkt MNiSW (2013-2016): 40

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: udziale w przygotowaniu koncepcji badań, zebraniu archiwalnych danych dotyczących zawartości chloropigmentów-a w osadach Bałtyku Płd., udziale w pobraniu próbek osadów w latach 2001-2008 oraz analizie chloropigmentów-a i węgla organicznego w tych próbkach, opracowaniu statystycznym wyników, udziale w interpretacji wyników, przeglądzie literatury, udziale w napisaniu manuskryptu oraz przygotowaniu rysunków i tabel.*

*Mój udział procentowy szacuję na 70%.*

- O3. **Szymczak-Żyła M.**, Krajewska M., Winogradow A., Zaborska A., Breedveld G. D., Kowalewska G., 2017. Tracking trends in eutrophication based on pigments in recent coastal sediments. *Oceanologia*, 59 (1), 1-17.

<https://doi.org/10.1016/j.oceano.2016.08.003>

IF(2017): 1,614; pkt MNiSW (2013-2016): 20

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: udziale w przygotowaniu koncepcji badań, udziale w pobraniu próbek osadów, analizie chloropigmentów w próbkach, opracowaniu statystycznym wyników, udziale w interpretacji wyników, przeglądzie literatury, udziale w napisaniu manuskryptu oraz przygotowaniu rysunków i tabel.*

*Mój udział procentowy szacuję na 60%.*

- O4. Krajewska M., **Szymczak-Żyła M.**, Kowalewska G., 2017. Algal pigments in Hornsund (Svalbard) sediments as biomarkers of Arctic productivity and environmental conditions. *Polish Polar Research*, 38 (4), 423-443.

<https://doi.org/10.1515/popore-2017-0025>

IF(2017): 1,231; pkt MNiSW (2013-2016): 20

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: udziale w pobraniu próbek, analizie chloropigmentów w próbkach osadów, udziale w interpretacji wyników dotyczących zastosowania chloropigmentów jako wskaźników produkcji pierwotnej oraz warunków środowiskowych, udziale w napisaniu manuskryptu.*

*Mój udział procentowy szacuję na 30%.*

- O5. **Szymczak-Żyła M.**, 2018. CPPB-aE ( $^{13}C^2, ^{17}O^3$ -cyclopheophorbide-a enol) in sediments – A potential proxy of oxygen deficiency in near-bottom water. *Organic Geochemistry*, 115, 166–173.

<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2017.10.011>

IF(2017): 2,810; pkt MNiSW (2013-2016): 35

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: przygotowaniu koncepcji badań, dopracowaniu metody analitycznej, wykonaniu doświadczeń laboratoryjnych, analizie chloropigmentów w próbkach osadów, opracowaniu statystycznym wyników, interpretacji wyników, przeglądzie literatury, napisaniu manuskryptu oraz przygotowaniu rysunków i tabel. Byłam autorem korespondencyjnym tej pracy.*

*Mój udział procentowy szacuję na 100%.*

- O6. **Szymczak-Żyła M.**, Krajewska M., Witak M., Ciesielski T. M., Ardelan M. V., Jenssen B. M., Goslar T., Winogradow A., Filipkowska A., Lubecki L., Zamojska A., Kowalewska G., 2019. Present and Past-Millennial Eutrophication in the Gulf of Gdańsk (southern Baltic Sea). *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 34

<https://doi.org/10.1029/2018PA003474>

IF(2017): 2,718; pkt MNiSW (2013-2016): 45

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: udziale w przygotowaniu koncepcji badań, udziale w pobraniu rdzenia oraz przygotowaniu próbek do analizy, analizie chloropigmentów w próbkach osadów, przeglądzie literatury, udziale w interpretacji wyników, przeglądzie literatury, udziale w napisaniu manuskryptu, przygotowaniu rysunków i tabel. Byłam autorem korespondencyjnym tej pracy.*

*Mój udział procentowy szacuję na 60%.*

Tabela 1. Współczynniki wpływu (IF) czasopism i liczba cytowań publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe.

Numer publikacji	Czasopismo	Rok publikacji	IF w roku Publikacji*	Liczba punktów MNiSW**	Liczba cytowań	
					Web of Science	Scopus
O1	Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology	2009	2,646	40	7 / 4***	8 / 4***
O2	Marine Chemistry	2011	3,074	40	23 / 16	26 / 19
O3	Oceanologia	2017	1,614	20	7 / 2	10 / 4
O4	Polish Polar Research	2017	1,231	20	1 / 0	1 / 0
O5	Organic Geochemistry	2018	2,810	35	0 / 0	1 / 0
O6	Paleoceanography and Paleoclimatology	2019	2,718	45	0 / 0	0 / 0
<b>Sumarycznie</b>			<b>14,093</b>	<b>200</b>	<b>38 / 22</b>	<b>46 / 27</b>

\* w przypadku publikacji z 2018 i 2019 uwzględniono IF z 2017

\*\* za lata 2013-2016

\*\*\* bez autocytowań

*c) omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania*

Obecność w osadach niektórych związków organicznych tzw. biomarkerów, których prekursorami są związki organiczne występujące w organizmach żywych, może dostarczać wielu informacji dotyczących m.in. pochodzenia materii organicznej, kierunków jej przemian oraz warunków panujących w środowisku (Bianchi & Canuel, 2011). Do takich związków należą m.in. chloropigmenty, czyli chlorofile oraz ich pochodne. Chlorofile to związki chemiczne obecne w roślinach, algach i bakteriach fotosyntetyzujących (np. sinicach) nadające im charakterystyczny zielony kolor. Chlorofil-a występuje w komórkach większości organizmów fotoautotroficznych zasiedlających zarówno środowiska wodne, jak i lądowe, co powoduje, że jest to związek bardzo rozpowszechniony w przyrodzie. Chlorofil-a w wodzie morskiej, badany od wielu lat, jest obecnie uznanym biomarkerem produkcji pierwotnej (Jeffrey i in., 1997). Ze względu na to, że jest to związek nietrwały, a czynniki środowiskowe mają wpływ na jego rozkład również pochodne chlorofilu-a są coraz częściej postrzegane jako potencjalne biomarkery m.in. warunków panujących w środowisku morskim. Procesy degradacji chlorofilu-a rozpoczynają się już w komórkach organizmów fotoautotroficznych podczas starzenia się i śmierci komórek (Spooner i in., 1994a, b, Louda i in., 1998, 2002), ale pochodne chlorofilu-a mogą powstawać także w wodzie lub osadach pod wpływem abiotycznych i/lub biotycznych czynników zewnętrznych tj. temperatura, światło, tlen (Leavitt & Carpenter, 1990; Sun i in., 1993) lub żerowanie organizmów heterotroficznych (Welschmeyer & Lorenzen, 1985; Bianchi i in., 1988, 2000, Harradine i in., 1996). Wynikiem wszystkich tych procesów jest to, że w środowisku morskim obecne są liczne pochodne chlorofilu-a, które mogą dostarczać informacji na temat przemian materii organicznej oraz panujących warunków środowiskowych. Oprócz chlorofilu-a w środowisku obecne są również inne chlorofile (np. -b i -c), wprawdzie mniej rozpowszechnione w przyrodzie od chlorofilu-a, ale właśnie ze względu na to, że występują one w niektórych tylko organizmach, obecność ich może dostarczać różnych informacji, np. na temat składu taksonomicznego fitoplanktonu (Jeffrey i in., 1997).

Oznaczenia ilościowe zawartości chlorofilu-a oraz jego pochodnych we współczesnych osadach, głównie z Morza Bałtyckiego, zaczęto wykonywać w Pracowni Chemicznych Zanieczyszczeń Morza Instytutu Oceanologii Polskiej Akademii Nauk (PCZM IOPAN) już wiele lat temu (Kowalewska, 1993, 1997). Zaobserwowano wówczas, że w osadach z Bałtyku, pobieranych w różnych miejscach i czasie, występowały te same pochodne chlorofilu-a, lecz w różnych proporcjach (Kowalewska, 1997). Pojawiały się również prace dotyczące identyfikacji niektórych pochodnych chlorofilu-a występujących we współczesnych osadach z różnych rejonów świata, wykonane w innych ośrodkach (Stephens i in., 1997; Louda i in., 2000; Shankle i in., 2001; Bianchi i in., 2002). Prace te jednak nie wyjaśniały jednoznacznie wpływu parametrów środowiskowych na ich powstawanie. Autorzy tych artykułów często wyciągali sprzeczne wnioski i w rezultacie pomimo prób wyjaśnienia przyczyn występowania poszczególnych pochodnych chlorofilu-a w osadach pojawiało się nadal więcej pytań niż odpowiedzi.

Tematem chloropigmentów-a zajmowałam się już w ramach realizacji pracy doktorskiej pt. „Wpływ wybranych czynników środowiskowych w morzu na rozkład chlorofilu *a*”, której celem była próba udzielenia odpowiedzi na pytanie jakie czynniki wpływają na występowanie określonych pochodnych chlorofilu-a we współczesnych osadach dennych. Uzyskane informacje były na tyle ciekawe, że po uzyskaniu stopnia doktora postanowiłam nadal prowadzić badania dotyczące chloropigmentów w osadach. Moją pracą habilitacyjną (osiągnięcie naukowe) tworzy cykl publikacji w uznanych czasopismach międzynarodowych, które zawierają wyniki będące kontynuacją badań prowadzonych przeze mnie w ramach pracy doktorskiej.

### **Cel naukowy cyklu publikacji**

Podstawowym celem badań, których wyniki wchodziły w skład mojego osiągnięcia naukowego było wykazanie, że chloropigmenty w osadach są wartościowymi wskaźnikami (biomarkerami) zjawisk/procesów oraz warunków środowiskowych występujących w danym akwenie. Realizacja tego celu wymagała przeprowadzenia szeregu badań obejmujących analizę zawartości oraz składu chloropigmentów w próbkach osadów, pobranych z różnych akwenów oraz skorelowaniu wyników analiz z różnymi parametrami środowiskowymi. Badania polegały na analizie zarówno osadów współczesnych, jak i zdeponowanych w ciągu ostatnich kilku tysięcy lat i na ich podstawie wytypowaniu wskaźników, które mogłyby być stosowane w badaniach akwenów położonych w rejonach z różnymi szerokościami geograficznymi, dostarczając informacji zarówno o stanie obecnym środowiska, jak również służąc jako narzędzie w badaniach paleoceanograficznych.

Poniżej przedstawiłam najważniejsze wyniki badań wchodzących w skład i udokumentowanych w przedłożonym cyklu publikacji.

Próbę odpowiedzi na pytanie czy chloropigmenty w osadach współczesnych mogą być uniwersalnymi wskaźnikami zjawisk/procesów oraz warunków środowiskowych występujących w danym akwenie rozpoczęłam od zebrania dostępnych w bazie danych PCZM IOPAN wyników zawartości chloropigmentów-a we współczesnych osadach, pobranych w różnych rejonach południowego Bałtyku. Oprócz archiwalnych wyników dołączyłam również wyniki analizowanych przeze mnie osadów pobranych w latach 2001-2008. Udało mi się zgromadzić dane obejmujące wyniki 174 próbek osadów z południowego Bałtyku (Zatoki Gdańskiej wraz z Głębią Gdańską, Zalewu Wiślanego, otwartego morza, Głębi Bornholmskiej, Zatoki Pomorskiej oraz Zalewu Szczecińskiego) pobranych od 1995 do 2008 roku na 19 stacjach, na niektórych z nich kilkakrotnie, np. na stacji G2 (Głębia Gdańska) aż dziesięciokrotnie. Wyniki te zostały przedstawione w pracy pt. **‘Chlorophyll-a and derivatives in recent sediments as indicators of productivity and depositional conditions’** [O2]. Oprócz chloropigmentów-a praca zawiera także wyniki zawartości węgla organicznego, analizy granulometrycznej osadów oraz przedstawia wartości parametrów

środowiskowych, tj. temperatury, zasolenia i zawartości tlenu w wodzie przydennej, które mierzono podczas pobierania próbek osadów.

Zebrane wyniki wykazały, że największa zawartość analizowanych pigmentów występowała w osadach pobranych na stacjach P116 i G2, czyli na stacjach zaliczanych do Głębi Gdańskiej. Tak wysoka zawartość chloropigmentów-a w osadach spowodowana jest ukształtowaniem dna w tym rejonie oraz warunkami hydrologicznymi i sedymentacyjnymi, które powodują, że w osadach tej części Zatoki Gdańskiej gromadzi się materia organiczna. Ponadto, panujące w Głębi Gdańskiej warunki środowiskowe tj. niska temperatura oraz obniżona zawartość tlenu przy dnie, a nawet okresowo warunki beztlenowe, zapobiegają rozkładowi pigmentów w osadach. Średnia wieloletnia (1995-2007) zawartość sumy chloropigmentów-a ( $\Sigma\text{Chl}ns\text{-}a$ ) w powierzchniowej warstwie (0-1 cm) osadów z Głębi Gdańskiej wynosiła ok. 400 nmol/g s.m. Osady te charakteryzowały się również dużym udziałem drobnej frakcji organicznej oraz dużą zawartością węgla organicznego. W porównaniu z osadami mulistymi, osady piaszczyste z innych rejonów Zatoki Gdańskiej zawierały dużo niższą zawartość analizowanych związków. Wynikało to z panujących tam warunków hydrodynamicznych, które nie pozwalały na gromadzenie się materii organicznej. Potwierdziła to wysoka korelacja zawartości chloropigmentów-a z węglem organicznym dla próbek z Zatoki Gdańskiej. Najwyższą zawartość  $\Sigma\text{Chl}ns\text{-}a$  oznaczono w próbkach osadów powierzchniowych pobranych w maju 2003 roku (ok. 900 nmol/g s.m. na stacji P116). Według danych literaturowych (IMGW, 2009) w tym okresie miały miejsce bardzo intensywne zakwity fitoplanktonu (Chl-a ok. 20 mg/m<sup>3</sup>). Wysoka zawartość  $\Sigma\text{Chl}ns\text{-}a$  występowała również w próbkach osadów z Zalewu Szczecińskiego, którego wody również charakteryzują się wysoką produkcją pierwotną. Analiza przedstawionych w pracy danych pozwoliła na wyciągnięcie wniosku, że  $\Sigma\text{Chl}ns\text{-}a$  w osadach jest dobrym wskaźnikiem produkcji pierwotnej danego akwenu pod warunkiem, że próbki zostaną pobrane w odpowiedniej lokalizacji, tzn. w miejscu, w którym gromadzi się materia organiczna. Podobne warunki do tych, jakie panują w Głębi Gdańskiej występują również w Głębi Bornholmskiej, jednak zawartość  $\Sigma\text{Chl}ns\text{-}a$  w tych osadach była znacznie niższa niż w Głębi Gdańskiej (ok. 90 nmol/g s.m.) Spowodowane jest to niższą produkcją pierwotną w tym rejonie oraz faktem, że większość substancji biogenicznych niesionych przez Odrę nie dostaje się bezpośrednio do morza, jak to ma miejsce w przypadku Wisły, lecz jest najpierw zatrzymywana w Zalewie Szczecińskim. Skutkiem tego jest wysoka średnia zawartość  $\Sigma\text{Chl}ns\text{-}a$  w osadach powierzchniowych z Zalewu Szczecińskiego (ok. 250 nmol/g s.m.), znacznie wyższa niż w Głębi Bornholmskiej.

Oprócz różnic w zawartości  $\Sigma\text{Chl}ns\text{-}a$  próbki osadów południowego Bałtyku różniły się składem chloropigmentów-a. Wartości udziału procentowego poszczególnych chloropigmentów-a w ich sumie zostały skorelowane z wartościami parametrów środowiskowymi co wykazało, że określone pochodne chlorofilu-a występujące we współczesnych osadach są markerami określonych warunków środowiskowych. Bałtyk, zwłaszcza jego południowa część, jest bardzo dobrym modelowym akwenem do badań chlorofilu-a i jego pochodnych ze względu na dużą produkcję pierwotną i eutrofizację. Stacje z południowego Bałtyku reprezentowały możliwie różne

warunki środowiskowe, były to zarówno stacje głębokie, jak i płytkie, o typowym dla Bałtyku zasoleniu oraz o bardzo niskim zasoleniu (Zalew Wiślan y i Szczeciński) oraz różniące się warunkami tlenowymi panującymi w wodzie przydennej. Dla porównania wyników uzyskanych dla osadów bałtyckich i jednocześnie rozszerzenia zakresu parametrów środowiskowych, głównie zasolenia i temperatury, w pracy przedstawiono także wyniki składu chloropigmentów-a z próbek osadów pobranych z innych rejonów, tj. Laguny Weneckiej, północno-zachodnich wybrzeży Szkocji oraz południowo-wschodnich wybrzeży Florydy. Szczególnie interesujące były próbki pobrane u wybrzeży Florydy (Lake Worth, Zatoka Florydzka i Everglades), akwenów, w których panowały zupełnie inne niż w południowym Bałtyku warunki środowiskowe - wyższe temperatury, nasłonecznienie oraz zasolenie typowe dla rejonów oceanicznych. Zależności pomiędzy składem chloropigmentów-a w osadach pochodzących z wszystkich przebadanych akwenów a wartościami panującymi w nich warunków środowiskowych, poparte wnioskami wyciągniętymi na podstawie doświadczeń laboratoryjnych przeprowadzonych w czasie realizacji pracy doktorskiej wykazały, że:

- (a) allomery chlorofilu-a mogą być markerami materiału roślinnego pochodzącego ze strefy przybrzeżnej, w której panują dobre warunki tlenowe,
- (b) chlorofilid-a i feoforbidy-a mogą pełnić rolę wskaźnika stopnia świeżości materiału pochodzenia roślinnego,
- (c) feofityna-a może wskazywać na abiotyczne czynniki wpływające na rozkład materii organicznej,
- (d) pirofeoforbidy-a są markerami zerowania, zarówno zooplanktonu, jak i zoobentosu; wskazują na wpływ czynników biotycznych w rozkładzie materii organicznej,
- (e) pirofeofityna-a i pochodne sterylne chlorofilu-a (SCEs) występują głównie w osadach, w których panują warunki beztlenowe.

Pomimo różnych warunków jakie panują w Bałtyku oraz innych analizowanych akwenach wykazano, że w osadach występują te same pochodne chlorofilu-a, dlatego można uznać, że związki te mogą być uniwersalnymi biomarkerami.

Badania chloropigmentów we współczesnych osadach prowadziłam dalej w ramach polsko-norweskiego projektu badawczego CLISED (wymieniony w Załączniku 4 w pkt II. H). Praca pt. **'Tracking trends in eutrophication based on pigments in recent coastal sediments'** [O3] przedstawia wyniki dotyczące oceny stanu troficznego Zatoki Gdańskiej oraz dwóch norweskich fiordów (Oslofiordu i Drammensfiordu), która została przeprowadzona głównie na podstawie wskaźników chloropigmentowych w osadach. Oprócz chloropigmentów w próbkach oznaczono także węgiel organiczny, azot całkowity, stabilne izotopy węgla i azotu oraz wybrane karotenoidy. Przeprowadzono również analizę granulometryczną osadów. Za pomocą metody  $^{210}\text{Pb}$  określono tempo akumulacji oraz stopień mieszania osadów.

Wysoka zawartość  $\Sigma\text{ChlIns}$ -a w osadach pobranych z Głębi Gdańskiej była zgodna z wynikami wcześniej prowadzonych badań w tym akwenie (przedstawione w Publikacji O2). Oprócz próbek z Głębi Gdańskiej wysoką zawartość  $\Sigma\text{ChlIns}$ -a oznaczono również w próbkach z



Bunnefiordu, jednego z basenów Oslofiordu. Akwen ten, podobnie jak Zatoka Gdańska, jest pod silnym wpływem antropogenicznym, który wpłynął na jego eutrofizację, co przyczyniło się do wystąpienia deficytów tlenowych w wodzie przydennej oraz osadach. Próbkę osadów z Drammensfiordu pomimo tego, że w tym akwenu również panowały warunki beztlenowe, co powinno wpływać na dobre przechowanie chloropigmentów w osadach, zawierały niskie zawartości  $\Sigma\text{Chl}ns-a$ , co prawdopodobnie wynikało z dużo niższej produkcji pierwotnej w tym fiordzie. Na podstawie analizy zmian zawartości  $\Sigma\text{Chl}ns-a$  w osadach rdzeni, które miały nienaruszoną strukturę zarówno z Zatoki Gdańskiej, jak i Oslofiordu przeanalizowano zmiany stanu troficznego badanych akwenów. Zaobserwowano, że zawartość  $\Sigma\text{Chl}ns-a$  w osadach Zatoki Gdańskiej rosła w ciągu ostatniego stulecia, a szczególnie intensywnie w ostatnich 30-40 lat. W Oslofiordzie, w osadach zdeponowanych w latach 60-80. ubiegłego wieku  $\Sigma\text{Chl}ns-a$  była nawet wyższa niż w osadach Zatoki Gdańskiej, natomiast w ostatnich 30-40 lat zmalała. Jest to zgodne z informacjami dostępnymi w literaturze, że dopływ biogenów w Oslofiordzie osiągnął maksimum w 1970 r. i od tego czasu sytuacja po woli zaczęła się poprawiać (Hess et al., 2014). Wyniki te wykazały, że  $\Sigma\text{Chl}ns-a$  w pobranych w odpowiednim miejscu laminowanych osadach pozwala nie tylko na określenie stanu troficznego, ale również na śledzenie zmian produkcji pierwotnej danego akwenu.

Eutrofizacja związana jest nie tylko ze wzrostem produktywności danego akwenu, ale również z poważnym problemem występowania deficytów tlenowych w wodzie przydennej. Do oceny panujących w tych akwenach warunków, zastosowano wytypowane na podstawie wcześniejszych badań wskaźniki chloropigmentowe. Jako wskaźnik "tlenowy" zastosowano procentowy udział allomerów chlorofilu-a ( $\%chl-a-allom$ ), które tworzą się w warunkach tlenowych i ich obecność w powierzchniowych osadach może świadczyć o dobrych warunkach tlenowych w wodzie przydennej. Natomiast procentowy udział sumy pirofeofityny-a i pochodnych sterylowych chlorofilu-a ( $\%pyrophityn-a + SCEs$ ) został użyty jako wskaźnik "beztlenowy", wskazujący na występowanie niedoborów tlenu w wodzie przydennej. Najwyższy udział  $\%chl-a-allom$  stwierdzono w osadach pobranych z Zatoki Puckiej oraz Vestfjordu (stacja C), natomiast pochodne charakterystyczne dla warunków beztlenowych stwierdzono w osadach z Głębi Gdańskiej i pozostałych stacji norweskich fiordów, co było zgodne z informacjami na temat panujących w tych akwenach warunków tlenowych.

Nowych informacji dostarczył również wskaźnik „żerowania”, czyli udział procentowy pirofeoforbidów-a ( $\%pyrophides-a$ ), którego wysokie wartości wskazują na znaczny wpływ czynników biotycznych w rozkładzie materii organicznej. Pochodne te są markerami żerowania, zarówno zooplanktonu, jak i zoobentosu, jednak zastosowanie tego wskaźnika wraz z informacją dotyczącą „zmieszania” osadów pozwoliła na rozróżnienie tego czy na rozkład materii organicznej miał wpływ zooplankton czy zoobentos. Analiza profili  $^{210}\text{Pb}_{tot}$  wykazała, że osady pobrane z Zatoki Puckiej, na stacjach BMPK10 i P104, były zmieszane aż do głębokości 12 cm. Wysoka wartość  $\%pyrophides-a$  w osadach pobranych na tych stacjach (ok. 20%) może wskazywać więc, że aktywność organizmów bentosowych miała wpływ zarówno na mieszanie osadów, jak i na rozkład

materii organicznej. Podobna sytuacja była w Oslofiordzie na stacjach F i C. Inna sytuacja panowała natomiast w Drammensfiordzie. Wysoka wartość wskaźnika „żerowania” w osadach pobranych z tego akwenu, które jednak nie były „zmieszane” może sugerować, że na rozkład materii organicznej w tym akwenu znaczny wpływ miało żerowanie zooplanktonu. Było to zgodne z informacją dotyczącą złych warunków tlenowych w wodzie przydennej w Drammensfiordzie, co wykluczało obecność organizmów bentosowych.

Praca przedstawia również możliwość zastosowania chloropigmentów w osadach jako wskaźników pochodzenia materii organicznej. Powszechnie stosowane metody określania źródeł materii organicznej (C/N oraz stabilne izotopy węgla i azotu -  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ), które były również oznaczane w próbkach osadów, nie dały jednoznacznej odpowiedzi. Rozszerzenie badań o chlorofile -b i -c pozwoliło na pełniejszą interpretację wyników. Ze względu na występowanie tych związków w określonych organizmach roślinnych obecność ich może dostarczać informacji na temat składu taksonomicznego fitoplanktonu. Chlorofile-c występują głównie w okrzemkach, ale również bruzdnicach, czyli w organizmach będących jednym z głównych składników fitoplanktonu morskiego. Chlorofil-b natomiast - w zielenicach, eugleninach, ale również w roślinach wyższych. Stosunek zawartości chlorofili-c do  $\Sigma\text{ChlIns-a}$  ( $\text{Chl-c}/\Sigma\text{ChlIns-a}$ ) został zastosowany jako wskaźnik materii organicznej pochodzenia morskiego (autochtonicznej), natomiast stosunek zawartości chlorofilu-b do  $\Sigma\text{ChlIns-a}$  ( $\text{Chl-b}/\Sigma\text{ChlIns-a}$ ) jako wskaźnik allochtonicznej materii organicznej, wnoszonej m.in. z wodami rzek. Wartości tych wskaźników wykazały, że w osadach z Zatoki Puckiej (stacje BMPK10 i P104) dużo wyższy udział stanowiła materia organiczna pochodzenia morskiego niż lądowego, natomiast w osadach z Głębi Gdańskiej znaczny udział stanowiła materia allochtoniczna, wnoszona głównie z wodami Wisły. Wysokie wartości stosunku  $\text{Chl-b}/\Sigma\text{ChlIns-a}$  i niskie  $\text{Chl-c}/\Sigma\text{ChlIns-a}$  w osadach z Drammensfiordu (stacje A i B) wskazały, że akwen ten jest pod silnym wpływem wód rzecznych, natomiast osady pobrane na stacjach z Oslofiordu zawierały znaczny udział materii pochodzenia morskiego.

Badania chloropigmentów w osadach współczesnych prowadziłam także w Horsundzie, fiordzie zlokalizowanym na południu Spitsbergenu. Uzyskane wyniki zostały przedstawione i przedyskutowane w pracy pt. **‘Algal pigments in Hornsund (Svalbard) sediments as biomarkers of Arctic productivity and environmental conditions’** [O4]. Osady zostały pobrane w lipcu 2015 oraz 2016 roku na 7 stacjach zlokalizowanych we fiordzie Hornsund. Publikacja ta oprócz chloropigmentów zawiera również wyniki karotenoidów, które są przedmiotem badań i tematem pracy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Krajewskiej, której jestem promotorem pomocniczym. Opisuując wyniki przedstawione w tej publikacji ograniczę się tylko do wyników badań chloropigmentów, które wchodzi w skład mojej pracy habilitacyjnej.

$\Sigma\text{ChlIns-a}$  w osadach została zastosowana jako wskaźnik produktywności akwenu. Wyższe zawartości  $\Sigma\text{ChlIns-a}$  oznaczone w osadach pobranych w zewnętrznej części fiordu mogą wskazywać na wyższą produktywność tej części fiordu, co jest zgodne z informacjami przedstawianymi przez Piwosz i in. (2009). Chlorofil-a stanowił niewielki udział w  $\Sigma\text{ChlIns-a}$  (od ok.

0,5 do 23%), co sugeruje znaczny stopień rozkładu materii organicznej. Udział chlorofilu-a nie korelował istotnie z  $\Sigma\text{Chl}ns\text{-a}$ , co potwierdziło nasze wnioski wyciągnięte na podstawie wcześniejszych badań, że do oceny produkcji pierwotnej akwenu, na podstawie pigmentów w osadach, nie powinno się stosować chlorofilu-a, a  $\Sigma\text{Chl}ns\text{-a}$ , czyli sumę stężeń chlorofilu-a i jego pochodnych, wyrażonych w nmol/g osadu.

Wskaźnik „żerowania” (%pyrophides-a) oraz informacja na temat „zmieszania” osadów pozwoliła na uzyskanie informacji dotyczących kierunków przemian materii organicznej w tym akwenu. Na 5 spośród 7 stacji osady nie były zmieszane, a wysokie wartości %pyrophides-a w tych osadach sugerują duży udział zooplanktonu w rozkładzie materii organicznej. Na jednej stacji, gdzie stwierdzono mieszanie osadów występowała również duża wartość %pyrophides-a, wskazując na udział zoobentosu w mieszanii tego osadu, co jest zgodne z informacją, że głównie bioturbacja jest odpowiedzialna, za mieszanie osadów w Hornsundzie (Zajączkowski i in., 2010). Jednak na jednej stacji, która również była zmieszana, udział %pyrophides-a był niski, co wskazuje na inną przyczynę zmieszania osadów, np. prądy czy działalność lodowca. Skład chloropigmentów w osadach pobranych na tej stacji odbiegał od składu chloropigmentów w osadach z innych stacji. Zawierały one więcej chlorofilu-a i feofityny-a, co sugeruje, że za rozkład materii wpływ miały głównie czynniki abiotyczne, tj. tlen czy światło. Stacja ta zlokalizowana była blisko lodowca, co tłumaczy zarówno przyczynę zmieszania osadu, jak i przewagę abiotycznych czynników w rozkładzie materii organicznej.

Ważną częścią moich badań było również poszukiwanie nowych wskaźników. Oprócz dość dobrze poznanych chloropigmentów, także dzięki badaniom przedstawionym w tym autoreferacie, pojawiały się w literaturze informacje o mniej znanych pochodnych chlorofilu-a. Jednym z takich związków jest  $13^2,17^3$ -cyklofeoforbide-a enol (CPPB-aE). Pochodna ta została pierwszy raz wykryta i scharakteryzowana przez Karuso i in. (1986) w morskich gąbkach. Od tamtego czasu pojawiły się nieliczne prace głównie na temat wykrycia tego związku w różnych organizmach morskich (Louda i in., 2008; Yamada i in., 2014). CPPB-aE został także wykryty w próbkach pobranych z pułapek sedymentacyjnych oraz osadach z Morza Czarnego, Morza Śródziemnego oraz południowych wybrzeży Florydy (Ocampo i in., 1999; Goericke i in., 2000; Louda i in., 2000). Pochodzenie tej pochodnej chlorofilu-a w osadach nie jest do końca poznane, ale informacje przedstawione w literaturze sugerowały, że jest to bardzo niestabilna pochodna chlorofilu-a, która pod wpływem tlenu przechodzi w inne pochodne. Ocampo i in. (1999) zasugerowali także, że jest to jedna z głównych pochodnych chlorofilu-a obecna w środowisku. Informacje te były bardzo interesujące i jednocześnie zaskakujące, gdyż wielu autorów zajmujących się badaniami pigmentów nigdy nie obserwowała tego związku w osadach. Mogło to wynikać z trudności analitycznych, o których wspominali autorzy lub z faktu, że jest ona bardzo niestabilna.

Celem pracy pt. **‘CPPB-aE ( $13^2,17^3$ -cyclopheophorbide-a enol) in sediments – A potential proxy of oxygen deficiency in near-bottom water’ [O5]** było udzielenie odpowiedzi na pytanie czy CPPB-aE jest obecny w osadach Bałtyckich, a jeśli tak, to czy ze względu na swoją niestabilność w

obecności tlenu, może pełnić rolę wskaźnika warunków tlenowych w wodzie przydennej. Do badań wykorzystywałam osady współczesne z Zatoki Gdańskiej pobrane w latach 2014-2015, ale przelanizowane zostały również próbki pobrane w 2014 r. na trzech stacjach w Oslofiordzie i Drammensfiordzie. Stacje zostały wybrane w taki sposób, aby różniły się warunkami tlenowymi panującymi w wodzie przydennej. Dodatkowo przebadany został również 50 cm rdzeń pobrany w 2015 roku na stacji P116 (Głębia Gdańska). Aby określić stabilność badanej pochodnej przeprowadziłam również doświadczenia laboratoryjne, które miały zbadać zarówno stabilność CPPB-aE w czasie przechowywania w zamrażarce (8 miesięcy), jak również wpływ tlenu na rozkład badanej pochodnej (4 tygodnie).

Badania nad tym tematem rozpoczęłam od dopracowania metody analizy tego związku z zastosowaniem techniki HPLC. Informacje w literaturze wskazywały na trudności analityczne (Georicke i in., 2000; Aydin i in., 2003). Autorzy tych prac stosowali inne rozpuszczalniki lub inną kolumnę niż w przypadku analizy pozostałych pigmentów, co znacznie wydłużało procedurę analityczną. Badania nad modyfikacją metody, które prowadziłam wykazały, że zastosowanie innej niż do tej pory temperatury kolumny (10°C) umożliwiło wydzielenie się CPPB-aE z mieszaniny analizowanych pochodnych stosując te same co dotychczas rozpuszczalniki oraz kolumnę. Prowadzenie rozdzielania związków w temperaturze pokojowej powodowało „rozmycie się” CPPB-aE po kolumnie. Przeprowadzone doświadczenia stabilności CPPB-aE wykazały, że statystycznie istotne zmiany w zawartości tego związku w czasie przechowywania w zamrażarce obserwowane były dopiero po 6 miesiącach. Wykazało to, że niestabilność tej pochodnej nie była przyczyną nieobserwowania jej w osadach analizowanych w PCZM, lecz trudności analityczne.

Analiza zawartości CPPB-aE we współczesnych osadach wykazała, że pochodna ta występuje w osadach pobranych na wszystkich stacjach, ale tylko w warstwie powierzchniowej, natomiast w głębszych warstwach jedynie w osadach pobranych na stacjach, gdzie panowały niedobory tlenu przy dnie. Przeprowadzone testy laboratoryjne sprawdzające trwałość tego związku w obecności tlenu wykazały, że statystycznie istotne zmiany obserwowane były już po 2 tygodniach w przypadku próbek przechowywanych w warunkach tlenowych w temperaturze pokojowej tj. 25°C, natomiast po 3 tygodniach w temperaturze ok. 5°C. Potwierdziło to niestabilność CPPB-aE w obecności tlenu.

Próbki osadów nie różniły się tylko zawartością CPPB-aE, ale również stosunkiem tej pochodnej do sumy pozostałych chloropigmentów-a ( $\text{CPPB-aE} / \sum \text{ChlNs-a}$ ). Analiza korelacji wykazała istotną negatywną zależność między wartością stosunku  $\text{CPPB-aE} / \sum \text{ChlNs-a}$  a zawartością tlenu w wodzie przydennej. Analiza zawartości CPPB-aE w osadach rdzenia o długości 50 cm pobranego z Głębi Gdańskiej (stacja P116) oraz informacje na temat warunków tlenowych panujących w tym akwenu w ciągu ostatnich stu lat pokazały, że stosunek  $\text{CPPB-aE} / \sum \text{ChlNs-a}$  może być użytecznym narzędziem do rekonstrukcji okresów występowania niedoborów tlenu w wodzie przydennej. W przeszłości, przy dobrych warunkach tlenowych, CPPB-aE było nieobecne lub obecne w małych ilościach (warstwy od 50 do 14 cm), a stosunek  $\text{CPPB-aE} / \sum \text{ChlNs-a}$  był niższy niż 0,28. Warunki tlenowe w Głębi Gdańskiej zaczęły pogarszać się od początku XX wieku (Cyberska

i Lauer, 1990). W warstwie utworzonej około 1920 roku (12-14 cm) wzrosło stężenie CPPB-aE. Najwyższe wartości CPPB-aE, wyższe niż suma innych chloropigmentów-a (stosunek  $CPPB-aE/\Sigma ChlIns-a > 1,0$ ), stwierdzono w warstwach, które powstały w okresie występowania siarkowodoru w wodzie przydennej.

Wyniki badań przedstawionych w tej pracy wykazały, że stosunek  $CPPB-aE/\Sigma ChlIns-a$  w osadach może być nowym biomarkerem warunków tlenowych w wodzie przydennej wskazując okresy niedoboru tlenu. Zasugerowałam w niej także, że wskaźnik ten prawdopodobnie może być stosowany również do analizy warunków tlenowych w głębokich osadach. Zostało to później udowodnione i opisane w Publikacji O6.

Ważnym elementem badań wchodzących w skład mojej pracy habilitacyjnej było zastosowanie chloropigmentów jako paleowskaźników do rekonstrukcji zarówno zmian produkcji pierwotnej, jak i warunków środowiskowych, wynikających w tamtych okresach głównie ze zmian klimatu. Do pracy nad tym tematem zachęciły mnie wyniki badań prowadzonych w latach 1996 - 1999 w Pracowni Chemicznych Zanieczyszczeń Morza IOPAN w ramach projektu BASYS, które dotyczyły analizy rdzeni pobranych z Głębi Gotlandzkiej (Kowalewska i in., 1999). Zaobserwowano wówczas, że w głębokich osadach występują znaczne ilości pigmentów.

Praca pt.: **'Chloropigments a in sediments of the Gulf of Gdańsk deposited during the last 4000 years as indicators of eutrophication and climate change'** [O1] przedstawia wyniki badań głębokich osadów pobranych z Zatoki Gdańskiej. Na miejsce pobrania osadów wybrano stację P116 (Głębia Gdańska) gdyż jak wynikało z naszych wcześniejszych badań ta część Zatoki Gdańskiej jest miejscem największej kumulacji materii organicznej. Rdzeń o długości 380 cm pobrany za pomocą wibrosondy został podzielony na 2 cm warstwy. Analiza wieku osadów wykonana metodą  $^{14}C$  w Poznańskim Laboratorium Radiowęglowym wykazała, że najgłębsze warstwy rdzenia zostały utworzone ok. 4000 lat temu. W próbkach osadów oznaczono chloropigmenty-a, węgiel organiczny ( $C_{org}$ ) oraz przeprowadzono charakterystykę granulometryczną osadów wybranych warstw rdzenia. Wyniki analiz wykazały, że zawartość chloropigmentów-a w osadach rdzenia zmieniała się wraz z głębokością. Analizując profil głębokościowy sumy chloropigmentów-a ( $\Sigma ChlIns-a$ ) można było zauważyć, że w osadach na głębokości od ok. 110 cm do ok. 240 cm zawartość ich była wyższa niż w innych warstwach. Najwyższą zawartość  $\Sigma ChlIns-a$  oznaczono w osadach z warstwy 128–130 cm i wynosiła ona ok. 200 nmol/g s.m. Jak wynikało z analizy radiowęglowej tego rdzenia, warstwy osadów o wyższej zawartości  $\Sigma ChlIns-a$  zostały utworzone w okresie tzw. „ocieplenia rzymskiego” (ang. Roman Climatic Optimum), które trwało od ok. 300 r. p.n.e. do ok. 400 r. n.e. Zawartość  $C_{org}$  w osadach rdzenia również była wysoka i wahała się od ok. 4,5% do 6,6%. W przypadku  $C_{org}$  także można było zaobserwować wzrost jego zawartości w środkowej części rdzenia, chociaż nie tak wyraźny jak w przypadku  $\Sigma ChlIns-a$ . Wyższą zawartość  $\Sigma ChlIns-a$  oraz  $C_{org}$  można było również zaobserwować w osadach rdzenia z Głębi Gotlandzkiej, który był analizowany w PCZM w ramach projektu BASYS (Kowalewska i in., 1999), jednak na głębokości ok. 70 cm, co według datowania tamtego rdzenia

wskazywało na okres tzw. „średniowiecznego optimum klimatycznego” (ang. Medieval Warm Period), które miało miejsce ok. 1000-1400 r. n.e.

Porównując zawartości  $\Sigma\text{Chl}ns$ -a w głębokich warstwach rdzenia z wartościami oznaczonymi w osadach współczesnych pobranych na tej samej stacji można było stwierdzić, że są one podobne. Wprawdzie w warstwie powierzchniowej (0-1cm) osadów współczesnych ze stacji P116 zawartości  $\Sigma\text{Chl}ns$ -a były znacznie wyższe, nawet do ok. 900 nmol/g s.m. w maju 2003 roku, jednak w głębszych warstwach osadu (1-5 i 5-10 cm) wartości te były nawet niższe niż w głębokich warstwach rdzenia. Tak duża zawartość  $\Sigma\text{Chl}ns$ -a w głębszych warstwach rdzenia (110–240 cm) może świadczyć o dużej produkcji pierwotnej i dużej szybkości sedymentacji w okresie tworzenia się tych warstw rdzenia oraz/lub o warunkach beztlenowych panujących w czasie sedymentacji i po utworzeniu tych osadów.

Spośród badanych chloropigmentów-a w rdzeniu dominowały feofityna-a oraz pirofeofityna-a. Zaobserwowano również, że w głębokich warstwach rdzenia nie występowały niektóre pochodne obecne w osadach współczesnych, tj.: chlorofilid-a, allomery chlorofilu-a oraz feoforbidy-a, co potwierdziło wniosek z naszych wcześniejszych badań, że występują one w świeżym materiale roślinnym. Natomiast udział procentowy w  $\Sigma\text{Chl}ns$ -a takich związków jak pirofeofityna-a i sterylowe pochodne chlorofilu-a (SCEs) w głębokich warstwach rdzenia był większy niż w osadach współczesnych, co może sugerować ich większą trwałość lub/i to, że mogą się one tworzyć w osadach w wyniku diagenety. W głębokich osadach występował również nierozłożony chlorofil-a co mogło sugerować, że w okresie tworzenia się tych osadów panowały warunki sprzyjające zachowaniu się pigmentów w tych osadach, czyli niedobory tlenu w warstwie przydennej.

Fundusze otrzymane przez PCZM IOPAN w ramach polsko-norweskiego projektu badawczego CLISED (wymieniony w Załączniku 4 w pkt II. H) pozwoliły na kontynuowanie badań głębokich osadów wykorzystując chloropigmenty jako paleowskaźniki, ale uzupełniając badania o dodatkowe wyniki analiz, które znacznie wzbogaciły naszą wiedzę o informacje dotyczące warunków panujących w Zatoce Gdańskiej. W kwietniu 2015 roku pobrany został 384 cm rdzeń z Zatoki Gdańskiej, również na stacji P116. Datowanie tego rdzenia metodą  $^{14}\text{C}$  wykonane w Poznańskim Laboratorium Radiowęglowym wykazało, że osady te tworzyły się przez ostatnie 5500 lat. Okazało się więc, że ten rdzeń zawiera osady o 1500 lat starsze od tego, który opisany został w Publikacji O1. Tamten rdzeń nie zawierał osadów zdeponowanych w okresie Morza Litynowego.

Celem pracy pt. **‘Present and Past-Millennial Eutrophication in the Gulf of Gdańsk (southern Baltic Sea)’** [O6] było uzyskanie odpowiedzi na następujące pytania: (a) czy wysoka zawartość  $\Sigma\text{Chl}ns$ -a w głębokich warstwach osadów z Głębi Gdańskiej wskazuje na dużą produkcję pierwotną i dużą szybkość sedymentacji/akumulacji w okresie tworzenia się osadów, czy również na panujące w tym okresie warunki beztlenowe? (b) czy stopień eutrofizacji wód tego akwenu w przeszłości mógł być na podobnym poziomie lub nawet wyższym niż obecnie? (c) czy na poziom

eutrofizacji ma wpływ nie tylko działalność człowieka, ale również klimat? W próbkach osadów rdzenia oznaczono zawartość chloropigmentów (chlorofilu-a i jego pochodnych, w tym również  $^{13}\text{C}$ ,  $^{17}\text{C}$ -cyclophorbidu-a enol [CPPB-aE], chlorofilu-b oraz chlorofilu-c), jak również wybrane karotenoidy, węgiel organiczny oraz trwałe izotopy węgla, florę okrzemkową i wybrane metale. Uzyskane wyniki zostały wykorzystane do rekonstrukcji zmian produkcji pierwotnej, warunków tlenowych oraz składu taksonomicznego fitoplanktonu w Zatoce Gdańskiej, czyli trzech głównych zjawisk, które związane są ze współczesną eutrofizacją Bałtyku.

Zawartość  $\Sigma\text{Chlins-a}$  w długim rdzeniu zmieniała się z głębokością i była wyższa w dwóch sekcjach tego rdzenia: od ok. 80 do 220 cm i od ok. 320 do 384 cm. Podobną tendencję zaobserwowano również w odniesieniu do zawartości węgla organicznego ( $C_{\text{org}}$ ), powszechnie wykorzystywanego wskaźnika produktywności. Dodatnia, statystycznie istotna korelacja trendu między stężeniem  $\Sigma\text{Chlins-a}$  a  $C_{\text{org}}$  wskazała na podobieństwo obu wskaźników ( $R = 0,74$ ,  $p < 0,05$ ). Potwierdziło to jednocześnie wcześniejsze obserwacje, że pomimo niestabilności chloropigmentów-a, ich suma jest dobrym wskaźnikiem wykorzystywanym do śledzenia zmian produkcji pierwotnej nawet w głębokich osadach.

Analiza wieku osadów wykazała, że osady z najgłębszych warstw rdzenia o wysokiej zawartości  $\Sigma\text{Chlins-a}$  (320-384 cm) zostały utworzone przed 2500 r. p.n.e. w okresie Morza Litorynowego, czyli czwartej fazy rozwoju Bałtyku. Kolejny wzrost  $\Sigma\text{Chlins-a}$  obserwowany był w Post-Litorynie w warstwach osadów (80-220 cm) utworzonych między ok. 1000 r. p.n.e. a 400 r. n.e. Wzrost produkcji pierwotnej w okresie Morza Litorynowego był stwierdzony również przez innych autorów, głównie na podstawie badań rdzeni pobranych z Głębi Gotlandzkiej. Autorzy tych prac obserwowali również w tamtych rejonach maksimum w Post-Litorynie, ale w okresie tzw. „średniowiecznego optimum klimatycznego” (Harff i in., 2001; Dippner & Voss, 2004; Funkey i in., 2014), czyli znacznie później (ok. 1000 lat), niż stwierdzone na podstawie naszych badań maksimum w Zatoce Gdańskiej.

Duża zawartość  $\Sigma\text{Chlins-a}$  w osadach wytworzonych w tych dwóch okresach najprawdopodobniej była wynikiem wzrostu produkcji pierwotnej, chociaż również wpływ mogły mieć warunki beztlenowe, które sprzyjają zachowaniu pigmentów w osadach. Wzbogacenie osadów w bar (Ba) wsparło koncepcję zwiększonej produktywności w Zatoce Gdańskiej podczas tych dwóch okresów. Ba uznany jest jako wskaźnik paleoproduktywności, chociaż ma pewne ograniczenia, gdyż w warunkach redukcyjnych uwalnia się z osadów do wody i okresy intensywnej produktywności, często powiązane z niską zawartością tlenu w wodzie przydennej, mogą przebiegać bez wzbogacania baru w osadach. Pomimo tego profil głębokościowy Ba/Ti w osadach rdzenia z Głębi Gdańskiej wskazuje na wzbogacanie się osadów w bar w tych sekcjach rdzenia, w których zawartość  $\Sigma\text{Chlins-a}$  była wyższa, co potwierdziła dodatnia statystycznie istotna korelacja trendu pomiędzy  $\Sigma\text{Chlins-a}$  a Ba/Ti ( $R = 0,65$ ,  $p < 0,05$ ). Na tej podstawie można stwierdzić więc, że w przeszłości występowały w Zatoce Gdańskiej okresy o wysokiej produkcji pierwotnej. Zawartość  $\Sigma\text{Chlins-a}$  korelowała istotnie również z udziałem procentowym ciepłolubnych okrzemek ( $R = 0,75$ ,  $p < 0,05$ ), co sugerowało, że to właśnie ocieplenie mogło być przyczyną wyższej produkcji pierwotnej w tych dwóch okresach.

Zwiększonej produkcji pierwotnej często towarzyszą niedobory tlenu przy dnie. Identyfikacja przeszłych okresów, w których występowały deficyty tlenowe jest bardzo ważna, szczególnie w kontekście badań nad zmianami klimatu. Obecność warstw laminarnych w rdzeniach osadów i zastosowanie niektórych pierwiastków śladowych to główne metody stosowane obecnie w tym celu, chociaż nie zawsze dają one jednoznaczne wyniki (Tribovillard i in., 2006; Zillén i in., 2008). Do rekonstrukcji zmian warunków tlenowych panujących w Głębi Gdańskiej w ciągu ostatnich 5500 lat zastosowano stosunek stężeń CPPB-aE/ $\Sigma$ Chl<sub>ns-a</sub>, który jak wynikało na podstawie wstępnych badań współczesnych osadów (opisane w Publikacji O5) mógł być dobrym biomarkerem wskazującym okresy niedoboru tlenu w wodzie przydennej. Aby zweryfikować uzyskane informacje zastosowano również uran (U), molibden (Mo) i mangan (Mn) jako "tradycyjne" wskaźniki paleoredox. Wartości wskaźnika CPPB-aE/ $\Sigma$  Chl<sub>ns-a</sub> w długim rdzeniu wahały się od ok. 0,04 do ok. 1,3, a jego profil głębokościowy wykazał wzrost wartości tego stosunku w dwóch sekcjach rdzenia od 80 do 230 cm i od 300 do 384 cm. Profile wybranych pierwiastków stosowanych jako wskaźniki paleoredox wskazały na wzbogacenie osadów z tych warstw w uran, natomiast zubożenie w mangan, co potwierdziło, że w okresach tworzenia się tych warstw osadów panowały niedobory tlenu. Przeprowadzona analiza skupień biorąc pod uwagę stosowane wskaźniki wykazała, że najbardziej intensywne maksima stosunku CPPB-aE/ $\Sigma$  Chl<sub>ns-a</sub> (>1,0) zostały określone w warstwach osadów, które również wykazywały wzbogacenie w molibden, wskazując na obecność siarkowodoru w wodzie dennej w czasie tworzenia się tych osadów. Wyniki przedstawione w pracy pokazały, że stosunek CPPB-aE/ $\Sigma$ Chl<sub>ns-a</sub> jest dobrym, nowym wskaźnikiem, który można wykorzystać do rekonstrukcji warunków tlenowych w wodzie przydennej. Wykazano również, że wysoki CPPB-aE/ $\Sigma$ Chl<sub>ns-a</sub> (>1,0) wskazuje na obecność siarkowodoru.

Występujące w przeszłości okresy wzmożonej produktywności były także związane ze zmianą składu fitoplanktonu. Chloropigmenty zostały zastosowane w tej pracy również jako wskaźniki zmiany składu taksonomicznego fitoplanktonu. Stosunki chlorofili-c do chlorofilu-a (Chl<sub>s-c</sub>/Chl-a) oraz chlorofili-c do chlorofilu-b (Chl<sub>s-c</sub>/Chl-b) zostały wykorzystane jako wskaźniki zmiany udziału organizmów zawierających chlorofil-c, czyli głównie okrzemek, ale także bruzdnic, w składzie taksonomicznym fitoplanktonu. Przebieg profili tych wskaźników wykazał, że w okresach dużej produktywności okrzemki stanowiły niewielki udział. Potwierdziła to korelacja tych dwóch wskaźników z liczebnością okryw okrzemek oznaczonych w osadach. W okresach wzmożonej produktywności prawdopodobnie występowały zakwity sinic. Analiza wyników dotyczących zawartości karotenoidów sinicowych w rdzeniu z Głębi Gdańskiej jest częścią tej publikacji, jednak wyniki te nie wchodzi w skład mojej pracy habilitacyjnej, dlatego też nie będę ich omawiać. Wyniki te będą częścią pracy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Krajewskiej, której jestem promotorem pomocniczym.

Podsumowując wyniki badań przedstawionych w tej publikacji możemy stwierdzić, że:



- (a) wysoka zawartość  $\Sigma\text{Chl}ns-a$  w głębokich warstwach osadów z Głębi Gdańskiej wskazuje na wysoką produkcję pierwotną w okresie tzw. "ocieplenia rzymskiego" oraz Morza Litorynowego,
- (b) warunki sprzyjające wysokiej produktywności występowały w Zatoce Gdańskiej już w czasach starożytnego Rzymu, a nie dopiero w czasach średniowiecza, jak pokazały badania osadów pobranych w innych częściach Morza Bałtyckiego,
- (c) wysoka wartość stosunku  $\text{CPPB-aE}/\Sigma\text{Chl}ns-a$  w tych warstwach rdzenia osadu potwierdziła panujący w tych okresach niedobór tlenu w wodzie przydennej,
- (d) stosunek  $\text{CPPB-aE}/\Sigma\text{Chl}ns-a$  jest dobrym, nowym wskaźnikiem, który można wykorzystać do rekonstrukcji warunków tlenowych w wodzie przydennej. Wysoki  $\text{CPPB-aE}/\Sigma\text{Chl}ns-a$  ( $> 1,0$ ) wskazuje na obecność siarkowodoru,
- (e) na występowanie eutrofizacji ma wpływ nie tylko działalność człowieka, ale również klimat.

Praca ta została wybrana przez redaktora pisma 'Paleoceanography and Paleoclimatology' jako „wyróżniająca się” i informacja na temat wyników badań została umieszczona na stronie internetowej 'Earth and space science news' jako Editors' Highlights (<https://eos.org/editor-highlights/baltic-bacterial-blooms-over-the-millennia>).

### **Znaczenie naukowe cyklu publikacji**

Wyniki badań przedstawione w tym cyklu publikacji wnoszą nowe informacje na temat zastosowania chloropigmentów w osadach jako biomarkerów. Badania te pozwoliły na wytypowanie wskaźników, które dostarczają informacji na temat produkcji pierwotnej, składu taksonomicznego fitoplanktonu, pochodzenia materii organicznej oraz kierunków jej przemian, jak również warunków środowiskowych panujących w danym akwenu. Analizie poddane zostały osady pobrane z wielu różniących się między sobą rejonów, co pokazało, że wskaźniki te są uniwersalne i mogą mieć zastosowanie w badaniach akwenów położonych na różnych szerokościach geograficznych. Wytypowane wskaźniki zostały po raz pierwszy zastosowane również w badaniu rejonów arktycznych, dostarczając wielu informacji na ich temat. Przedstawione wyniki badań wykazały, że biomarkery chloropigmentowe mają również zastosowanie jako paleowskaźniki do badań nad zmianami klimatu. Badania środowiskowe oraz przeprowadzone testy laboratoryjne pozwoliły również na zaproponowanie nowego biomarkera wskazującego na występowanie niedoborów tlenu oraz obecność siarkowodoru w wodzie przydennej. W osadach współczesnych wskaźnik ten dostarcza informacji na temat aktualnie panujących warunków tlenowych, ale również może on być wartościowym narzędziem w badaniach paleoceanograficznych. Identyfikacja przeszłych okresów, w których występowały deficyty tlenowe jest bardzo ważna, szczególnie w kontekście badań nad zmianami klimatu, a dotychczas stosowane metody nie zawsze dają jednoznaczne wyniki.

## Literatura

- Bianchi T.S. and Canuel E.A., 2011, *Chemical Biomarkers in Aquatic Ecosystems*. Princeton University Press.
- Bianchi T.S., Johansson B., Elmgren R., 2000, Breakdown of phytoplankton pigments in Baltic sediments: effects of anoxia and loss of deposit-feeding macrofauna. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 251, 161-183.
- Bianchi T.S., Dawson R., Sawangwong P., 1988, The effects of macrobenthic deposit-feeding on the degradation of chloropigments in sandy sediments. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 122, 243-255.
- Bianchi T.S., Rolff C., Widbom B., Elmgren R., 2002, Phytoplankton pigments in Baltic Sea seston and sediments: seasonal variability, fluxes and transformations. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 55, 369-383.
- Cyberska, B., Lauer, Z., 1990. Oxygen and thermohaline conditions in the Polish fishing zone in 1979–1983, *Oceanologia*, 29, 3–25.
- Dippner, J. W., & Voss, M., 2004, Climate reconstruction of the MWP in the Baltic Sea areas based on biogeochemical proxies from a sediment record. *Baltica*, 17(1), 5–16.
- Funkey, C. P., Conley, D. J., Reuss, N., Humborg, C., Jilbert, T., & Slomp, C. P., 2014, Hypoxia sustains cyanobacteria blooms in the Baltic Sea. *Environmental Science & Technology*, 48(5), 2598–2602.
- Goericke, R., Storm, S.L., Bell, M.A., 2000. Distribution and sources of cyclic pheophorbides in the marine environment. *Limnology and Oceanography* 45 (1), 200-211.
- Harff, J., Bohling, G., Davis, J. C., Endler, R., Kunzendorf, H., Olea, R. A., et al, 2001, Physico-chemical stratigraphy of Gotland Basin Holocene sediments, the Baltic Sea. *Baltica*, 14(1), 58–66.
- Harradine P.J., Harris P.G., Head R.N., Harris R.P., Maxwell J.R., 1996, Steryl chlorin esters are formed by zooplankton herbivory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 2265-2270.
- Hess, S., Alve, E., Reuss, N.S., 2014. Benthic foraminiferal recovery in the Oslofjord (Norway): responses to capping and re-oxygenation. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 147, 87–102,
- IMGW, 2009 , Miętus, M., Łysiak-Pastuszek, E., Zalewska, T., Krzymiński, W. Bałtyk Południowy w 2003 r. Charakterystyka wybranych elementów środowiska. IMGW, Gdynia, Warszawa.
- Jeffrey S.W., Mantoura R.F.C., Wright S.W., 1997, Part I: Literature reviews: background to modern pigment oceanography. [w:] Jeffrey S.W., Mantoura R.F.C., Wright S.W. (red.), *Phytoplankton pigments in oceanography: guidelines to modern methods*. UNESCO Publishing, 17-178.
- Karuso, P., Bergquist, P.R., Buckleton, J.S., Cambie, R.C., Clark, G.R., Rickard, C.E.F., 1986. 132,173-Cyclophosphoride enol, the first porphyrin isolated from a sponge. *Tetrahedron Letters* 27 (19), 2177-2178.
- Kowalewska G., 1993, Identification of phytoplankton pigments by RP-HPLC with diode-array type detector. *Chemia Analityczna (Warsaw)*, 38, 711-718.
- Kowalewska G., 1997, Chlorophyll a and its derivatives in recent sediments of the southern Baltic Sea collected in the years 1992-1996. *Oceanologia*, 39 (4), 413-432.
- Kowalewska G., Winterhalter B., Talbot H.M., Maxwell J.R., Konat J., 1999, Chlorins in sediments of the Gotland Deep (Baltic Sea). *Oceanologia*, 41 (1), 81-97.
- Leavitt P.R., Carpenter S.R., 1990, Aphotic pigment degradation in the hypolimnion: Implications for sedimentation studies and paleolimnology. *Limnology and Oceanography*, 35 (2), 520-534.
- Louda J.W., Li J., Liu L., Winfree M.N., Baker E.W., 1998, Chlorophyll a degradation during cellular senescence and death. *Organic Geochemistry*, 29 (5-7), 1233-1251.
- Louda J.W., Liu L., Baker E.W., 2002, Senescence- and death-related alteration of chlorophylls and carotenoids in marine phytoplankton. *Organic Geochemistry*, 33, 1635-1653.
- Louda J.W., Loitz J.W., Rudnick D.T., Baker E.W., 2000, Early diagenetic alteration of chlorophyll-a and bacteriochlorophyll-a in a contemporaneous marl ecosystem; Florida Bay. *Organic Geochemistry*, 31 (12), 1561–1580.
- Louda, J.W., Neto, R.R., Magalhaes, A.R.M., Schneider, V.F., 2008. Pigment alterations in the brown mussel *Perna perna*. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part B* 150, 385-394.
- Ocampo R., Sachs J.P., Repeta D.J., 1999. Isolation and structure determination of unstable 13<sup>2</sup>,17<sup>3</sup>-Cyclophosphoride a enol from recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (22), 3743-3749.
- Piwoż K., Walkusz W., Hapter R., Wieczorek P., Hop H. and Wiktor J. 2009. Comparison of productivity and phytoplankton in a warm (Kongsfjorden) and cold (Hornsund) Spitsbergen fjord in mid-summer 2002. *Polar Biology* 32: 549–559.
- Shankle A.M., Goericke R., Franks P.J.S., Levin L.A., 2001, Chlorin distribution and degradation in sediments within and below the Arabian Sea oxygen minimum zone. *Deep-Sea Research I*, 49 (6), 953-969.

- Spooner N., Keely B.J., Maxwell J.R., 1994a, Biologically mediated defunctionalization of chlorophyll in the aquatic environment I: Senescence/decay of the diatom *Phaeodactylum tricornutum*. *Organic Geochemistry*, 21 (5), 509-516.
- Spooner N., Harvey H.R., Pearce G.E.S., Eckardt C.B., Maxwell J.R., 1994b, Biological defunctionalisation of chlorophyll in the aquatic environment II: action of endogenous algal enzymes and aerobic bacteria. *Organic Geochemistry*, 22, 773-780.
- Stephens M.P., Kadko D.C., Smith C.R., Latasa M., 1997, Chlorophyll-a and pheopigments as tracers of labile organic carbon at the central equatorial Pacific seafloor. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (21), 4605-4619.
- Sun M.-Y., Lee C., Aller R.C., 1993a, Laboratory studies of oxic and anoxic degradation of chlorophyll-a in Long Island Sound sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 147-157.
- Tribovillard, N., Algeo, T. J., Lyons, T., & Riboulleau, A. (2006). Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, 232(1-2), 12-32.
- Welschmeyer N.A., Lorenzen C.J., 1985, Chlorophyll budgets: Zooplankton grazing and phytoplankton growth in a temperate fjord and the Central Pacific Gyres. *Limnology and Oceanography*, 30, 1-21.
- Yamada, N., Tanaka, A., Horiguchi, T., 2014. cPPB-aE is discovered from photosynthetic benthic dinoflagellates. *Journal of Phycology* 50, 101-107.
- Zajączkowski M., Szczuciński W., Plessen B. and Jernas P. 2010. Benthic foraminifera in Hornsund, Svalbard: Implications for paleoenvironmental reconstructions. *Polish Polar Research* 31: 349-375.
- Zillén, L., Conley, D. J., Andrén, T., Andrén, E., & Björck, S, 2008, Past occurrences of hypoxia in the Baltic Sea and the role of climate variability, environmental change and human impact. *Earth-Science Reviews*, 91(1-4), 77-92.

## 5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych

### Osiągnięcia przed uzyskaniem stopnia doktora

W latach 1995-2000 byłem studentką dziennych studiów magisterskich na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. Pracę magisterską pt. „Enzymatyczne przeestryfikowanie oleju rzepakowego kwasem kaprynowym w celu otrzymania strukturyzowanych lipidów”, wykonaną w Katedrze Technologii i Chemii Tłuszczów, wykonaną pod kierunkiem dr hab. inż. Eleonory Ledóchowskiej, obroniłam w czerwcu 2000 roku z oceną bardzo dobrą otrzymując tytuł magistra inżyniera chemii. Wyniki uzyskane w trakcie realizacji mojej pracy magisterskiej zostały opublikowane w publikacji pt. **‘Preparation of structured lipids with special functional properties’** [A1].

W 2001 roku rozpoczęłam pracę w Instytucie Oceanologii PAN w Sopocie w Pracowni Chemicznych Zanieczyszczeń Morza (PCZM), jako asystent. Tematyka badawcza PCZM obejmowała związki organiczne jako markery różnych procesów zachodzących w morzu. Były to zarówno zanieczyszczenia, wytwarzane przez człowieka, jak i związki pochodzenia naturalnego tj. pigmenty roślinne. Początkowo zajmowałam się zarówno badaniami wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), jak i pigmentów. Badania WWA, w których brałam udział dotyczyły transportu zanieczyszczeń do Bałtyku w rejonie ujścia Odry i były prowadzone w ramach projektu finansowanego przez KBN (wymieniony w Załączniku 4 w pkt II. H), w którym od 2001 roku uczestniczyłam jako wykonawca. Zajmowałam się również badaniami dotyczącymi metylowych pochodnych fenantrenu w osadach południowego Bałtyku. Wyniki badań

dotyczących WWA, w których brałam udział zostały opublikowane w artykułach pt. **'Transfer of organic contaminants to the Baltic in the Odra Estuary'** [A3] oraz **'Methylphenanthrenes in the southern Baltic as markers of petrogenic pollution'** [A7].

W 2001 roku brałam również udział w interkalibracji zorganizowanej przez Międzynarodową Agencję Energii Atomowej w Monako dotyczącej przygotowania materiałów referencyjnych (morskich osadów), w wyniku której PCZM otrzymała certyfikat świadczący o poprawnym wykonywaniu analiz WWA w osadach i została umieszczona na liście laboratoriów przygotowujących materiały referencyjne tej organizacji.

W latach 2001-2004 PCZM uczestniczyła w realizacji projektu badawczego Unii Europejskiej - MISPEC (wymieniony w Załączniku 4 w pkt II. H), w którym brałam udział jako wykonawca. W ramach projektu, którego celem była konstrukcja wieloparametrowej sondy pomiarowej, odbył się także rejs badawczy r/v Oceania (12-25.05.2003), którego byłam kierownikiem naukowym. W czasie rejsu testowane było skonstruowane w ramach projektu urządzenie. W rejsie wzięło udział 18 naukowców z instytutów realizujących projekt, w tym 11 z zagranicy. Praca pt. **'Multiparametric in-situ spectroscopic measuring system for coastal monitoring employed under field conditions in the Gulf of Gdańsk (Baltic Sea)'** [A5] opisuje efekty badań wykonanych podczas tego rejsu.

W 2004 roku PCZM rozpoczęła realizację trzyletniego projektu badawczego w ramach Programu Współpracy Transgranicznej Południowy Bałtyk - CosCo (wymieniony w Załączniku 4 w pkt II. H), w którym brałam udział jako wykonawca. Projekt został zaplanowany w związku z przyjęciem przez Unię Europejską i Polskę rozporządzeń, które nakładały na władze zarządzające plażą obowiązek usuwania zalegających na niej glonów, które następnie nie mogły być one składowane na lądzie, ale musiały być w jakiś sposób zagospodarowane. Celem części projektu realizowanego przez PCZM we współpracy z Urzędem Miasta Sopotu, było rozpoznanie zjawiska występowania makrofitów na sopockiej plaży i metod jego monitoringu oraz wytypowanie możliwości wykorzystania gromadzącej się przy brzegu biomasy. W czasie realizacji projektu prowadziliśmy działania tj. codzienny i okresowy monitoring oraz badania laboratoryjne fitoplanktonu i makrofitów pod względem składu gatunkowego oraz zanieczyszczenia i stopnia rozłożenia. PCZM prowadziła również rozpoznanie możliwości wykorzystania zbieranego na plaży materiału roślinnego. W trzecim roku realizacji projektu (2006) przetestowaliśmy, najbardziej obiecującą z wytypowanych, możliwość wykorzystania zbieranej biomasy jako nawozu. Przeprowadzone doświadczenia zakończyły się sukcesem i wykazały przydatność zbieranego materiału do tego celu.

#### Osiągnięcia wchodzące w skład pracy doktorskiej

Głównym tematem moich badań, które prowadziłam w latach 2001-2006, były jednak chloropigmenty-a, których dotyczyła również moja praca doktorska. Celem jej była próba udzielenia odpowiedzi na pytanie jakie czynniki są przyczyną występowania określonych pochodnych chlorofilu-a we współczesnych osadach morskich. Żeby móc na nie odpowiedzieć

przeprowadziłam badania obejmujące analizę zawartości chloropigmentów-a w próbkach naturalnych (osadach, fitoplanktonie i detrytusie z wody morskiej oraz makrofitach). Poza tym, wykonałam szereg doświadczeń laboratoryjnych dotyczących wpływu czynników fizykochemicznych i biotycznych – organizmów zoobentosowych i mikroorganizmów, na powstawanie pochodnych chlorofilu-a.

W 2004 roku otrzymałam grant przyznany przez Department of The Navy: Office of Naval Research International Field Office (wymieniony w Załączniku 4 w pkt II. H), w ramach którego spędziłam dwa miesiące na Florida Atlantic University (FAU) w Boca Raton w USA, gdzie wykonałam wspólne badania z prof. J.W. Louda z Organic Geochemistry Group (OGG) tego uniwersytetu i zebrałam materiały, które zostały włączone do przygotowywanej przeze mnie pracy doktorskiej.

W pracy doktorskiej zastosowałam metodykę ekstrakcji i oznaczania chloropigmentów-a z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) opracowaną w PCZM, która została również porównana z innymi metodami najczęściej stosowanymi w analizie pigmentów w fitoplanktonie oraz w osadach. Interkalibrację przeprowadziłam w laboratorium OOG FAU w USA w ramach realizacji wyżej wspomnianego grantu. Stwierdziłam, że metoda przeze mnie stosowana w przypadku ekstrakcji pigmentów ze świeżych próbek fitoplanktonu daje zbliżone wydajności do wartości uzyskiwanych metodami najczęściej stosowanymi przez innych autorów, natomiast w przypadku bardziej rozłożonego materiału roślinnego, zawierającego duże ilości pochodnych chlorofilu-a, jest nawet bardziej wydajna niż pozostałe testowane metody. Uzyskane wyniki przedstawiono w publikacji pt. **'Comparison of extraction and HPLC methods for marine sedimentary chloropigment determinations'** [A9].

Na podstawie przeprowadzonych w ramach realizacji pracy doktorskiej badań stwierdziłam, że główne pochodne chlorofilu-a występujące we współczesnych osadach bałtyckich, to związki nazwane „produktami wczesnej diagenety”: chlorofilid-a, allomery i epimer chlorofilu-a, feofityna-a i jej epimer oraz „produkty dalszej diagenety” chlorofilu-a: feoforbidy I i II (feoforbidy-a i pirofeoforbidy-a), pirofeofityna-a oraz pochodne sterylowe chlorofilu-a (SCEs). Przeprowadziłam także szacunkowy bilans ilości chlorofilu-a wytwarzanego i ulegającego rozkładowi w środowisku morskim, na przykładzie Zatoki Gdańskiej, z którego wynikało, że około 10% powstającego w tym akwenie i dopływającego w ciągu roku chlorofilu-a trafia do osadów w postaci chloropigmentów-a, z czego 2,8% w postaci chlorofilu-a, natomiast 7,2% w postaci pochodnych chlorofilu-a. Około 90% chlorofilu-a ulega rozkładowi do produktów bezbarwnych. Badania wykazały również, że zawartość i udział poszczególnych pochodnych chlorofilu-a w  $\Sigma\text{Chl}ns$ -a zależy od miejsca, a w warstwie powierzchniowej (0-1 cm) również od czasu pobrania osadów, na co wpływ mają prawdopodobnie warunki panujące w danym akwenie. Wyniki dotyczące analizy chloropigmentów-a w osadach bałtyckich zostały przedstawione w pracach pt. **'Chlorophylls and their derivatives in sediments of the Odra Estuary as a measure of eutrophication of this area'** [A4] oraz **'Chloropigments a in the Gulf of Gdansk (Baltic Sea) as markers of the state of this environment'** [A8].

Przegląd literatury wykazał, że procesy rozkładu jakim podlega występujący w morzu chlorofil-a zależą od wielu czynników tj. cech organizmu z jakiego pochodzi macierzysta cząsteczka oraz panujących w danym akwenie warunków środowiskowych. Procesy degradacji chlorofilu-a rozpoczynają się już w komórkach organizmów fotoautotroficznych podczas starzenia się i śmierci komórek, ale mogą następować także w wodzie lub osadach pod wpływem abiotycznych i/lub biotycznych czynników zewnętrznych tj. temperatura, światło, tlen, żerowanie organizmów heterotroficznych. Badania wpływu czynników fizykochemicznych tj. tlenu czy światła, przeprowadzone w ramach mojej pracy doktorskiej, wykazały, że czynniki abiotyczne powodują rozkład chlorofilu-a z utworzeniem głównie następujących pochodnych: chlorofilidu-a, allomerów i epimeru chlorofilu-a, feofityny-a oraz feoforbidów-a. Wyniki tych badań zostały przedstawione w artykule pt. **'Influence of selected abiotic factors on the decomposition of chlorophylls'** [A2].

Badania wpływu czynników biotycznych na rozkład chlorofilu-a wykazały, że produktami rozkładu chlorofilu-a, powstałymi w wyniku przejścia przez przewód pokarmowy badanych gatunków organizmów zoobentosowych (*Dreissena polymorpha*, *Mytilus edulis* oraz *Chironomus plumosus*), były w większości feoforbidy II (pirofeoforbidy-a). Organizmy te wydalając pigmenty, w tym również nierozłożony chlorofil-a, w formie fekaliów i pseudofekaliów, przyczyniają się do wzbogacenia osadów w te związki. Jak dotąd pirofeoforbidy-a uznane były za główne pochodne chlorofilu-a powstające w wyniku żerowania zooplanktonu, jednak na podstawie przeprowadzonych doświadczeń oraz biorąc pod uwagę liczne występowanie organizmów bentosowych w niektórych częściach strefy przybrzeżnej mogliśmy stwierdzić, że to przede wszystkim one mają wpływ na występowanie tych pochodnych w takich rejonach. Wyniki dotyczące wpływu organizmów bentosowych na rozkład chlorofilu-a został przedstawiony w publikacji pt. **'Products of chlorophyll a transformation by selected benthic organisms in the Odra Estuary (Southern Baltic Sea)'** [A6].

Badania nad wpływem czynników biotycznych na rozkład chlorofilu-a wykazały również, że czynnikiem odgrywającym istotną rolę są mikroorganizmy, które powodują, że rozkład pigmentów w warunkach tlenowych jest znacznie szybszy. W wyniku ich działania w warunkach beztlenowych powstają pirofeofityna-a i sterylne pochodne chlorofilu-a (SCEs), co tłumaczy występowanie tych pochodnych w znacznych ilościach w osadach, w których panują warunki beztlenowe, czyli na przykład w Głębiach południowego Bałtyku. Wyniki tych badań przedstawiono w publikacji pt. **'The influence of microorganisms on chlorophyll a degradation in the marine environment'** [A10].

Pracę doktorską pt. „Wpływ wybranych czynników środowiskowych w morzu na rozkład chlorofilu a” obroniłam z wyróżnieniem 26 września 2006 roku, a stopień doktora Nauk o Ziemi w zakresie oceanologii otrzymałam decyzją Rady Naukowej Instytutu Oceanologii PAN 26 października 2006 roku.

Wyniki uzyskane w ramach realizacji pracy doktorskiej zostały przedstawione w 6 publikacjach, 3 z nich [A2], [A4], [A6] ukazały się w czasie realizacji pracy doktorskiej, natomiast pracą nad pozostałymi trzema [A8], [A9], [A10] zajmowałam się już po uzyskaniu stopnia doktora.

## Osiągnięcia po uzyskaniu stopnia doktora

Po obronie pracy doktorskiej nadal uczestniczyłam w realizacji projektu CosCo, który trwał do końca 2006 roku, jednak ze względu na bardzo dużą ilość wyników zebranych w czasie prowadzonego przez nas monitoringu pracowaliśmy nad nimi jeszcze w kolejnych latach. Dane uzyskane w trakcie realizacji projektu zostały opublikowane w pracach pt. **'Utilization of macroalgae from the Sopot beach (Baltic Sea)'** [A11] oraz **'Factors affecting the occurrence of algae on the Sopot beach (Baltic Sea)'** [A12].

W latach 2010-2012 PCZM realizowała projekt badawczy WAB (wymieniony w Załączniku 4 w pkt II. H) finansowany z funduszy Programu Współpracy Transgranicznej Południowy Bałtyk, który tematycznie był kontynuacją projektu CosCo. W projekcie brało udział 11 partnerów ze Szwecji i z Polski, w tym m.in. Urząd Miasta Sopotu i Urząd Marszałkowski Województwa Pomorskiego. Celem projektu było określenie możliwości zredukowania ilości substancji biogenicznych w morzu w wyniku zbierania glonów ze strefy brzegowej. W projekcie miały być również przetestowane nowe techniki zmniejszenia dopływu substancji biogenicznych do morza. Ponadto projekt dotyczył zagospodarowania zebranej biomasy m.in. do produkcji energii (biogazu). Celem części projektu realizowanego przez PCZM było zainstalowanie stacji pomiarowej *in-situ* (stacja meteo i sonda do pomiarów parametrów wody) na sopockim moło, która miała służyć do monitoringu eutrofizacji, ale również jako narzędzie do przewidywania optymalnego czasu i warunków zbierania glonów. Stacja monitoringowa miała służyć też do oszacowania wpływu zbierania glonów na stan wody, a także do zbierania informacji, w dłuższym okresie czasu, na temat stopnia eutrofizacji. Mój udział w realizacji tego projektu został uwzględniony w pracy pt. **'Eutrophication monitoring system near the Sopot beach (southern Baltic)'** [A13]. Celem tej pracy było sprawdzenie poprawnej działalności systemu pomiarowego *in situ* na sopockim moło. Wyniki z sondy zostały porównane z wynikami monitoringowymi. Praca również omawia możliwości jakie oferuje zainstalowany na moło system pomiarowy. Dodatkowo w ramach projektu prowadziliśmy badania zebranych w strefie brzegowej makrofitów. Celem pracy pt. **'Nutrient content in macrophyta collected from southern Baltic Sea beaches in relation to eutrophication and biogas production'** [A14] było zweryfikowanie hipotezy, że zbieranie biomasy gromadzącej się na plaży i potencjalne wykorzystanie tego materiału do produkcji biogazu zmniejszy rezerwy substancji odżywczych w morzu, co przyczyni się do przeciwdziałania eutrofizacji. Wyniki przedstawione w tej pracy wykazały, że zawartość N i P w makrofitach zależy głównie od ich morfologii, a dopiero w dalszej kolejności od zanieczyszczenia środowiska, a zbieranie biomasy w strefie brzegowej obniża stosunek N/P. Wykazano również, że materiał ten może być wykorzystany do produkcji biogazu, ale tylko z dodatkiem innej, bogatej w węgiel biomasy. Stwierdzono również, że produkcja biogazu z biomasy z plaży może zmniejszyć eutrofizację, ale tylko w skali lokalnej, a nie całego Bałtyku, ale opłacalność produkcji biopaliw powinna być rozpatrywana nie tylko pod względem ekonomicznym, a łącznie z oddziaływaniem na środowisko. Ministerstwo Rozwoju Regionalnego wyróżniło 30 najciekawszych projektów realizowanych w ramach Europejskiej Współpracy Terytorialnej w latach 2007-2013, a w kategorii

„środowisko” 6 projektów, w tym projekt WAB, który został uznany za modelowy w całym konkursie ‘South Baltic Cross-Border Cooperation Programme 2007-2013’.

W latach 2011-2013 w ramach działalności statutowej IOPAN zajmowałam się również opracowaniem nowej metody analizy chloropigmentów w osadach z zastosowaniem przyspieszonej ekstrakcji rozpuszczalnikiem (accelerated solvent extraction - ASE). Jest to technika, która znacznie skraca proces ekstrakcji, ale również wpływa na obniżenie kosztu analizy poprzez redukcję zużycia rozpuszczalników nawet do 90%. W porównaniu z technikami tradycyjnymi ASE daje również znacznie lepsze rezultaty. Celem pracy pt. **‘Analysis of chloropigments in marine sediments using accelerated solvent extraction (ASE)’** [A15] było sprawdzenie czy metoda ta może być wykorzystana do ekstrakcji tak nietrwałych związków jakimi są chloropigmenty. Wyniki otrzymane nową metodą zostały porównane z wynikami otrzymanymi dotychczas stosowaną i opracowaną w PCZM metodą ekstrakcji pigmentów z osadów. Zastosowanie techniki ASE wymagało użycia próbek zliofilizowanych, dlatego też w pierwszej kolejności oszacowany został wpływ liofilizacji na zawartość pigmentów w osadach dennych. Następnie porównano wydajności ekstrakcji z zastosowaniem ASE z dotychczas stosowaną metodą ekstrakcji – przetestowano rodzaj, objętość rozpuszczalnika, czas ekstrakcji, liczbę cykli ekstrakcji. Wyniki pracy wykazały, że odpowiednio przeprowadzona liofilizacja osadu nie wpływa na skład chloropigmentów w analizowanym materiale, jednak wykorzystanie osadu liofilizowanego wymusza zastosowanie w procesie ekstrakcji innych, bardziej polarnych rozpuszczalników. Wykorzystując metodę ASE do ekstrakcji pigmentów z osadów najlepszą wydajność otrzymano stosując 95% aceton jako rozpuszczalnik. Przeprowadzone doświadczenia wykazały również, że, w przypadku materiału bogatego w pigmenty (osad mulisty) zarówno ilość rozpuszczalnika przemywającego celkę ekstrakcyjną, jak i liczba cykli ekstrakcji wpływały na wydajność, czego nie obserwowano w przypadku osadów piaszczystych. W pracy zbadałam również trwałość chloropigmentów w zliofilizowanym osadzie. Przeprowadzone testy wykazały, że statystycznie istotne zmiany w składzie chloropigmentów widoczne są po 6 miesiącach przechowywania osadów w zamrażarce. Opracowanie nowej metody ekstrakcji pigmentów wykorzystującej próbki zliofilizowane umożliwi nam w przyszłości łatwiejsze oraz mniej kosztowne przesyłanie próbek, co jest niezwykle istotne w przypadku współpracy z innymi ośrodkami naukowymi, zwłaszcza zagranicznymi.

W 2013 roku PCZM została włączona do realizacji projektu EU FP7 - COMMON SENSE (wymieniony w Załączniku 4 w pkt II. H), który miał wspierać wdrażanie przepisów Unii Europejskiej w dziedzinie polityki środowiska morskiego, takich jak dyrektywa ramowa w sprawie strategii morskiej (Marine Strategy Framework Directive - MSFD) i wspólna polityka rybołówstwa (Common Fisheries Policy). W ramach projektu brałam udział w realizacji WP1 ‘Current and comprehensive understanding of in situ ocean observing systems and EU legislation’ przygotowując raporty na temat wdrożenia w Polsce w/w przepisów.

W latach 2014-2017 PCZM, jako koordynator, prowadziła realizację projektu CLISED (wymieniony w Załączniku 4 w pkt II. H), finansowanego z Funduszy Norweskich w ramach programu Polsko-Norweska Współpraca Badawcza. Projekt dotyczył badań osadów morskich, współczesnych i powstałych w czasach historycznych, w rejonach o różnym klimacie, warunkach



hydrologicznych i zanieczyszczeniu. Rejony te to południowy Bałtyk (Zatoka Gdańska), fiordy pld. Norwegii (Drammensfiord i Oslofiord) oraz fiordy zach.-płn. Norwegii (Trondheimfiord i Balsfiord). Celem projektu było zbadanie zmian klimatu w przeszłości, w oparciu o wskaźniki geologiczne w osadach oraz naturalne i antropogeniczne wskaźniki ekotoksyczności, a także określenie zagrożenia w wyniku uwalniania zanieczyszczeń/toksyn związanego ze zmianą klimatu w przyszłości. W ramach projektu w 2014 roku zorganizowane zostały dwa rejsy (r/v Oceania), w czasie których pobrane zostały próbki osadów współczesnych z Zatoki Gdańskiej oraz z Drammensfiordu i Oslofiordu. Dodatkowo w ramach projektu w 2015 roku pobrane zostały 4 długie rdzenie: z Zatoki Gdańskiej, Oslofiordu, Trondheimfiordu oraz Balsfiordu. Brałam udział zarówno w pobieraniu osadów, jak i w czynnościach związanych z przygotowaniem próbek do analizy, prowadzonych na statku i w laboratorium. W próbkach osadów oznaczyłam chloropigmenty, ale również zostały w nich zanalizowany węgiel organiczny, trwałe izotopy węgla, flora okrzemkowa, metale oraz wybrane karotenoidy, a w próbkach osadów współczesnych dodatkowo zanieczyszczenia organiczne (WWA, NPs, OTs). Wyniki dotyczące zanieczyszczeń osadów współczesnych z Zatoki Gdańskiej oraz Drammensfiordu i Oslofiordu zostały przedstawione w pracy pt. **'Anthropogenic impact on marine ecosystem health: a comparative multi-proxy investigation of recent sediments in Polish and Norwegian coastal waters'** [A17]. Badania dotyczące karotenoidów we współczesnych osadach z Zatoki Gdańskiej i Oslofiordu zostały natomiast przedstawione w pracy pt. **'Canthaxanthin in recent sediments as an indicator of heterocysteous cyanobacteria in coastal waters'** [A18]. Wyniki dotyczące chloropigmentów natomiast, zarówno we współczesnych osadach Zatoki Gdańskiej oraz Drammensfiordu i Oslofiordu, jak i głębokich z Zatoki Gdańskiej zostały przedstawione w trzech pracach [O3], [O5], [O6] i omówione przeze mnie w części autoreferatu opisującej moje osiągnięcie habilitacyjne.

W październiku 2014 roku zostałam opiekunem pomocniczym, a w listopadzie 2016 roku promotorem pomocniczym, mgr inż. Magdaleny Krajewskiej, doktorantki Interdyscyplinarnego Studium Polarnego – KNOW. Realizację swojej pracy doktorskiej pt. „Karotenoidy w osadach jako wskaźniki zmian zachodzących w środowisku morskim” mgr inż. Krajewska rozpoczęła od dopracowania metody analizy karotenoidów w osadach, z zastosowaniem techniki HPLC. Uzyskane wyniki zostały zaprezentowane w pracy pt. **'Carotenoid determination in recent marine sediments-practical problems during sample preparation and HPLC analysis'** [A16]. Wyniki badań dotyczące karotenoidów, które prowadziła w ramach realizacji pracy doktorskiej zostały przedstawione w 4 pracach [O3], [O4], [O6] i [A18]. W 2017 roku mgr inż. Krajewska otrzymała projekt CLIP (wymieniony w Załączniku 4 w pkt II. H), którego jestem wykonawcą. Celem tego projektu jest sprawdzenie jak zmiany klimatu wpływają na skład taksonomiczny fitoplanktonu i warunki środowiskowe w fiordach Spitsbergenu.

W 2017 roku w ramach działalności statutowej rozpoczęłam badania steroli w osadach. W pierwszym roku realizacji tego zadania opracowałam metodę analizy wybranych steroli w osadach morskich z wykorzystaniem nowoczesnych technik analitycznych tj. ASE, GC/MS. Wytypowałam również sterole najpowszechniej występujące w osadach bałtyckich. W drugim roku zajmowałam się określeniem zawartości oraz proporcji poszczególnych steroli w osadach powierzchniowych Bałtyku

Południowego. Początkowo zajmowałam się badaniem koprostanolu i jego pochodnych jako wskaźnika antropogenicznej materii organicznej, jednak zauważyłam, że w analizowanych próbkach osadów, oprócz steroli stosowanych do oceny zanieczyszczenia osadów ściekami, występowały duże ilości innych steroli charakterystycznych dla materii organicznej pochodzenia roślinnego tj. sitosterol, stigmasterol, kampesterol, brassikasterol, dinosterol. Kolejnym etapem badań będzie więc próba oszacowania pochodzenia materii organicznej na podstawie fitosteroli występujących w osadach Bałtyku Południowego. W 2019 roku rozpoczęłam też realizację projektu STAR (wymieniony w Załączniku 4 w pkt II. H), celem którego jest rozpoznanie możliwości zastosowania steroli występujących w osadach fiordów arktycznych jako wskaźników pochodzenia materii organicznej. Zastosowanie stosunku C/N oraz stabilnych izotopów C i N ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ), tradycyjnie stosowanych jako wskaźniki pochodzenia materii organicznej, często nie wskazuje jednoznacznie na źródło pochodzenia materii organicznej. Rozszerzenie badań o analizy steroli w osadach może pozwolić na pełniejszą interpretację otrzymanych do tej pory wyników i wzbogacić naszą wiedzę na temat procesów zachodzących w środowisku morskim. Badania prowadzone w ramach projektu będą polegały na analizie wybranych steroli oraz stanoli w osadach dwóch fiordów Spitsbergenu Hornsundu oraz Kongsfiordu. Badania steroli w osadach nie były do tej pory prowadzone w tych akwenach. Otrzymane wyniki zostaną skorelowane z zawartością pigmentów, węgla organicznego oraz z wartościami tradycyjnie stosowanych wskaźników pochodzenia materii organicznej tj. C/N  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ .

#### Lista pozostałych publikacji (nie wchodzących w skład osiągnięcia habilitacyjnego)

- A1. Ledóchowska E., Jewusiak A., **Szymczak M.**, 2001. Preparation of structured lipids with special functional properties. *Journal of Food Lipids*, 8 (4), 239-250.
- A2. Kowalewska G., **Szymczak M.**, 2001. Influence of selected abiotic factors on the decomposition of chlorophylls. *Oceanologia*, 43, 315-328.
- A3. Kowalewska G., Konat-Stepowicz J., Wawrzyniak-Wydrowska B., **Szymczak-Żyła M.**, 2003. Transfer of organic contaminants to the Baltic in the Odra Estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 46 (6), 703-718.
- A4. Kowalewska G., Wawrzyniak-Wydrowska B., **Szymczak-Żyła M.**, 2004. Chlorophylls and their derivatives in sediments of the Odra Estuary as a measure of eutrophication of this area. *Marine Pollution Bulletin*, 49 (3), 148-153.
- A5. Kronfeldt H.D., Schmidt H., Mainwald M., Gallash L.-H., Konat-Stepowicz J., Lehaitre M., LeNoac'h A., Pfannkuche J., Amann H., **Szymczak-Żyła M.**, Filipkowska A., Lubecki L., Kowalewska G., Esteban O., Navarrete M.-C., Diaz-Herrera N., Gonzalez-Cano A., Bernabeu E., Gibson C., Mac Craith B., Leclercq M., Roussel B., 2004. Multiparametric in-situ spectroscopic measuring system for coastal monitoring employed under field conditions in the Gulf of Gdańsk (Baltic Sea). *Proceedings 14<sup>th</sup> ISOPE (International Society of Offshore and Polar Engineers) Conference*, Toulon, Francja, 23-28 maja 2004, Vol.II., str.433-437.

- A6. **Szymczak-Żyła M.**, Wawrzyniak-Wydrowska B., Kowalewska G., 2006. Products of chlorophyll a transformation by selected benthic organisms in the Odra Estuary (Southern Baltic Sea), *Hydrobiologia*, 554, 155-164.
- A7. Lubecki L., **Szymczak-Żyła M.**, Kowalewska G., 2006. Methylphenanthrenes in the southern Baltic as markers of petrogenic pollution. *Oceanologia*, 48 (1), 73-86.
- A8. **Szymczak-Żyła M.**, Kowalewska G., 2007. Chloropigments a in the Gulf of Gdansk (Baltic Sea) as markers of the state of this environment. *Marine Pollution Bulletin*, 55 (10-12), 512-528.
- A9. **Szymczak-Żyła M.**, Louda J.W., Kowalewska G., 2008. Comparison of extraction and HPLC methods for marine sedimentary chloropigment determinations. *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, 31 (8), 1162-1180.
- A10. **Szymczak-Żyła M.**, Louda J.W., Kowalewska G., 2008. The influence of microorganisms on chlorophyll a degradation in the marine environment. *Limnology and Oceanography*, 53 (2), 851-862.
- A11. Filipkowska A., Lubecki L., **Szymczak-Żyła M.**, Kowalewska G., Żbikowski R., Szefer P., 2008. Utilization of macroalgae from the Sopot beach (Baltic Sea). *Oceanologia*, 50 (2), 255-273.
- A12. Filipkowska A., Lubecki L., **Szymczak-Żyła M.**, Łotocka M., Kowalewska G., 2009. Factors affecting the occurrence of algae on the Sopot beach (Baltic Sea). *Oceanologia*, 51 (2), 233-262.
- A13. Kowalewska G., Lubecki L., **Szymczak-Żyła M.**, Bucholc K., Filipkowska A., Gogacz R., Zamojska A., 2014. Eutrophication monitoring system near the Sopot beach (southern Baltic). *Ocean & Coastal Management*, 98, 51-61.
- A14. Bucholc K., **Szymczak-Żyła M.**, Lubecki L., Zamojska A., Hapter P., Tjernström E., Kowalewska G., 2014. Nutrient content in macrophyta collected from southern Baltic Sea beaches in relation to eutrophication and biogas production. *Science of the Total Environment* 473–474, 298–307.
- A15. **Szymczak-Żyła M.**, 2016. Analysis of chloropigments in marine sediments using accelerated solvent extraction (ASE). *Limnology and Oceanography: Methods*, 14 (7), 477-489.
- A16. Krajewska M., **Szymczak-Żyła M.**, Kowalewska G., 2017. Carotenoid determination in recent marine sediments-practical problems during sample preparation and HPLC analysis. *Current Chemistry Letters*, 6 (3), 91-142.
- A17. Filipkowska A., Lubecki L., **Szymczak-Żyła M.**, Ciesielski T.M., B.M.Jenssen, Ardelan M. V., Mazur-Marzec H., Breedveld G.D., Oen A.M.P., Zamojska A., Kowalewska G., 2018. Anthropogenic impact on marine ecosystem health: a comparative multi-proxy

investigation of recent sediments in Polish and Norwegian coastal waters. *Marine Pollution Bulletin*, 133, 328-335.

- A18. Krajewska M., **Szymczak-Żyła M.**, Kobos J., Witak M., Kowalewska G., 2019. Canthaxanthin in recent sediments as an indicator of heterocysteous cyanobacteria in coastal waters. *Oceanologia*, 61 (1), 78-88.

Oprócz wymienionych publikacji wyniki moich badań były również prezentowane w formie referatów i posterów na licznych międzynarodowych oraz krajowych konferencjach (wymienione w Załączniku 4 w pkt II. J).

*Szymczak-Żyła Magdalena*