



V Doroczna Konferencja Naukowa  
INSTYTUT OCEANOLOGII PAN  
- sesja ogólna -



# **Chloropigmenty w osadach dennych jako markery stanu środowiska morskiego**

Grażyna Kowalewska, Małgorzata Szymczak-Żyła

Pracownia Chemicznych Zanieczyszczeń Morza  
(PCZM)

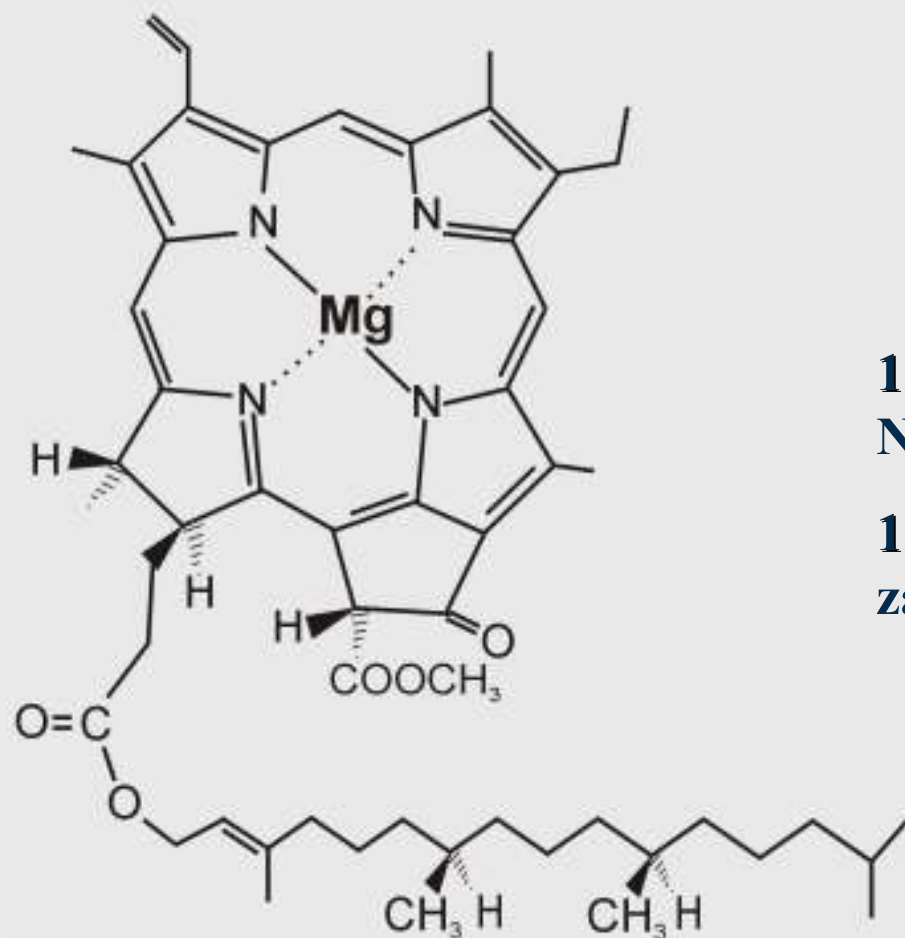








# Chlorofil *a*

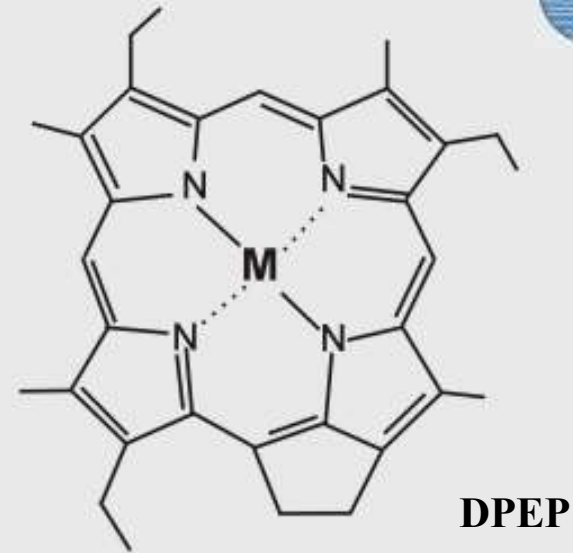


**1915 - Willstätter** - nagroda Nobla za prace nad chlorofilem

**1930 - Fischer** - nagroda Nobla za syntezę układu porfirynowego



**1934 - Alfred Treibs - wyizolował i zidentyfikował DPEP - dezoksyfiloerythroetioporfirynę w ropie naftowej i łupkach bitumicznych**



**„geochemia organiczna”**

**„biomarker”** - związek, w którym zachowała się dostateczna część szkieletu węglowego po różnych procesach akumulacji i diagenety, aby można było rozpoznać macierzystą cząsteczkę

**DPEP - biomarker chlorofilu**



## **Badania na świecie**

- **Badania głębokich osadów - analiza jakościowa**
- **Badania pigmentów w wodzie - HPLC - badania ilościowe**

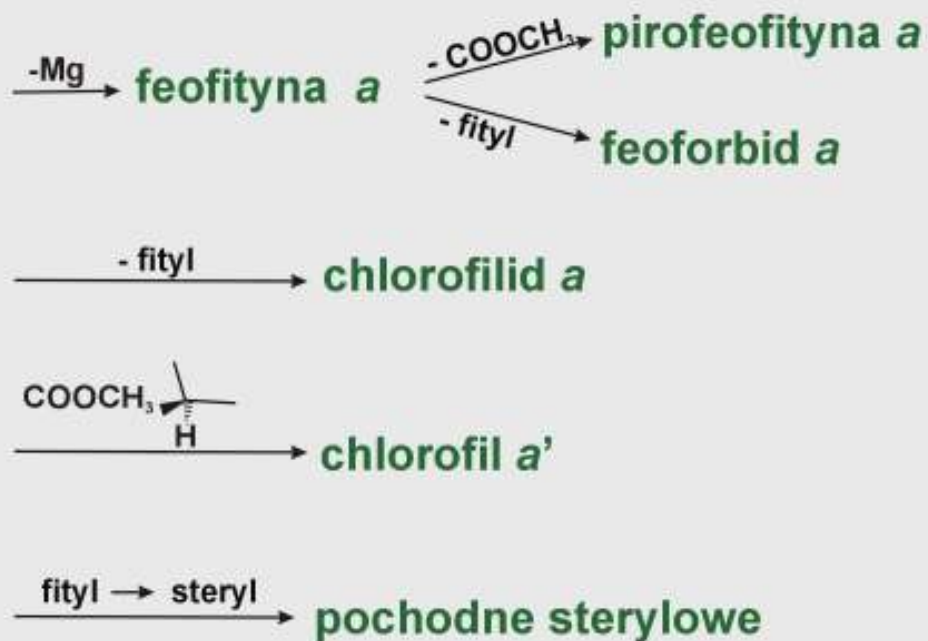
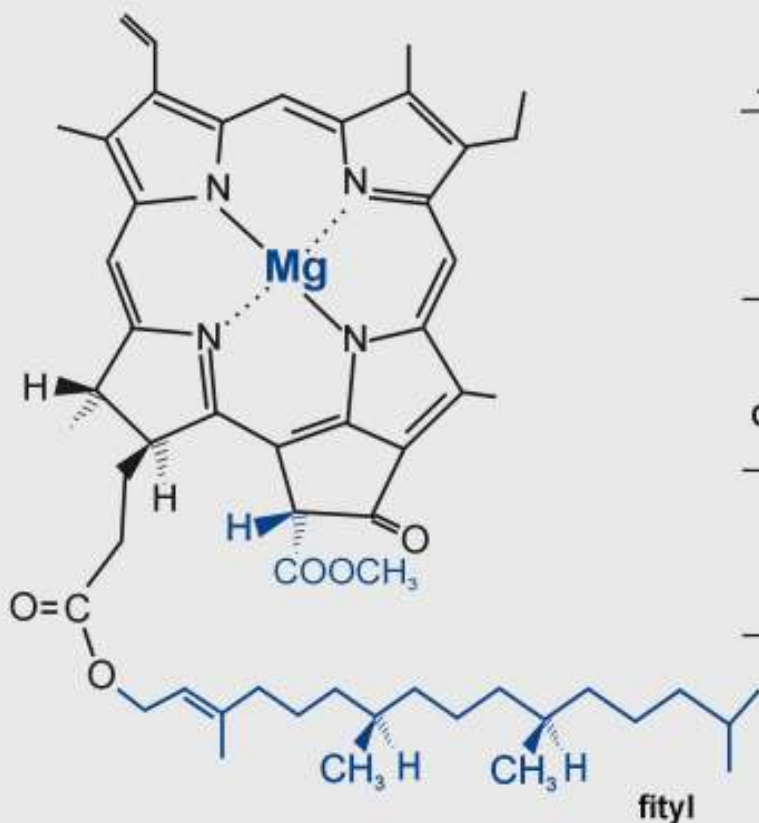


# Badania w PCZM

Badania w PCZM



# Pochodne chlorofilu *a*



**Badania w PCZM**



**I.**

**Zanalizowanie osadów bałtyckich i fitoplanktonu na  
Uniwersytecie w Bristolu, Organic Geochemistry Unit  
(Wlk.Brytania)**

**zidentyfikowanie nowych pochodnych chlorofilu *a***

*(stypendium British Council, 1991, 3 miesiące, G.Kowalewska)*

1. C.B.Eckardt, G.E.S.Pearce, B.J.Keely, G.Kowalewska, R.P.Jaffe,  
J.R.Maxwell, **1992**. *A widespread chlorophyll transformation in the  
aquatic environment.*  
**Org.Geochem.** \*) 19, 217-227.

\*) – czasopismo z listy filadelfijskiej



**Badania w PCZM**



**II.**

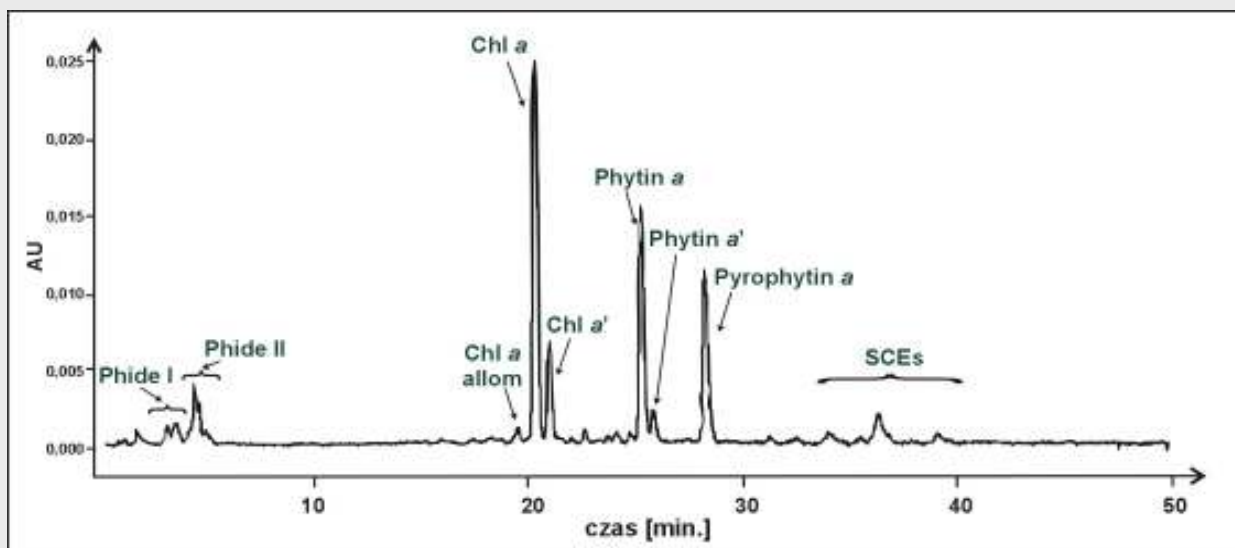
**Opracowanie własnych metod ilościowego  
oznaczania chloropigmentów *a* i chlorofili *b*  
i *c* w osadach (HPLC)**



## Badania w PCZM

- **Chl *a***
- **poходne Chl *a***: Chlide *a*, Phides I i II, Chl *a* allom, Chl *a*' , Phytin *a*, Phytin *a*' , Pyrophytin *a*, SCEs;  
 **$\Sigma$  Chlns *a* [nmol/g]**
- **Chl *b*, Chls *c***

Przykładowy chromatogram (HPLC - DAD, 660 nm)



**Badania w PCZM**



2. G.Kowalewska, **1993**. *Identification of phytoplankton pigments by RP-HPLC with diode-array type detector*, **Chem.Anal.(Warsaw)**, 38, 711-718.
3. G.Kowalewska, **1995**. *A HPLC method of determination of chlorophylls c in samples of the marine environment*, **Chem.Anal(Warsaw)**, 40, 697-704.

**Badania w PCZM**



**III.**

**Badania współczesnych osadów (0-10 cm)**

**z zastosowaniem opracowanych w PCZM metod  
na zawartość chloropigmentów**

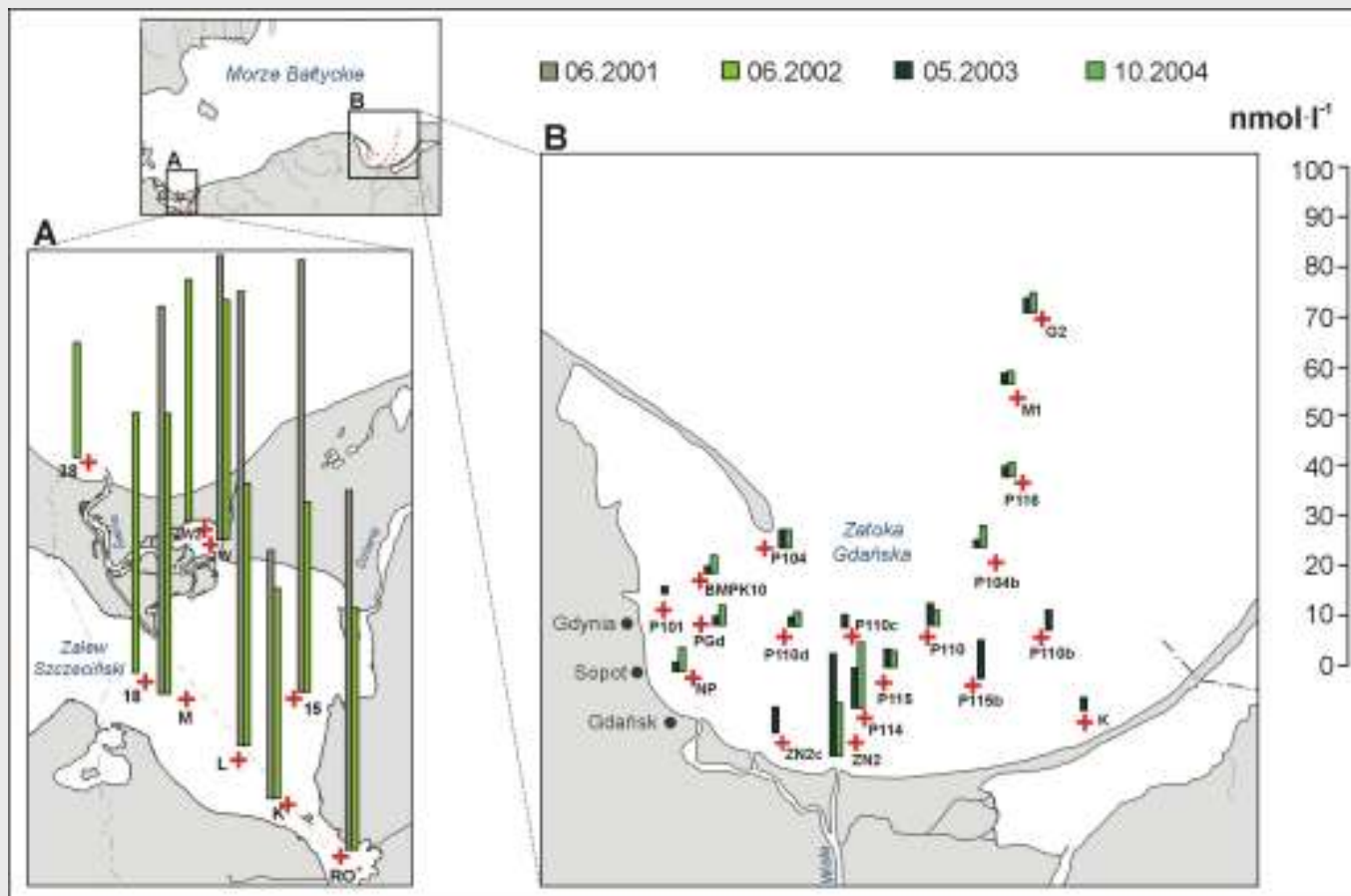
**produkcja pierwotna i wskaźniki taksonomiczne**



## Badania w PCZM

# Zawartość $\Sigma$ Chlns *a*

woda morska, 1m, Bałtyk pld.

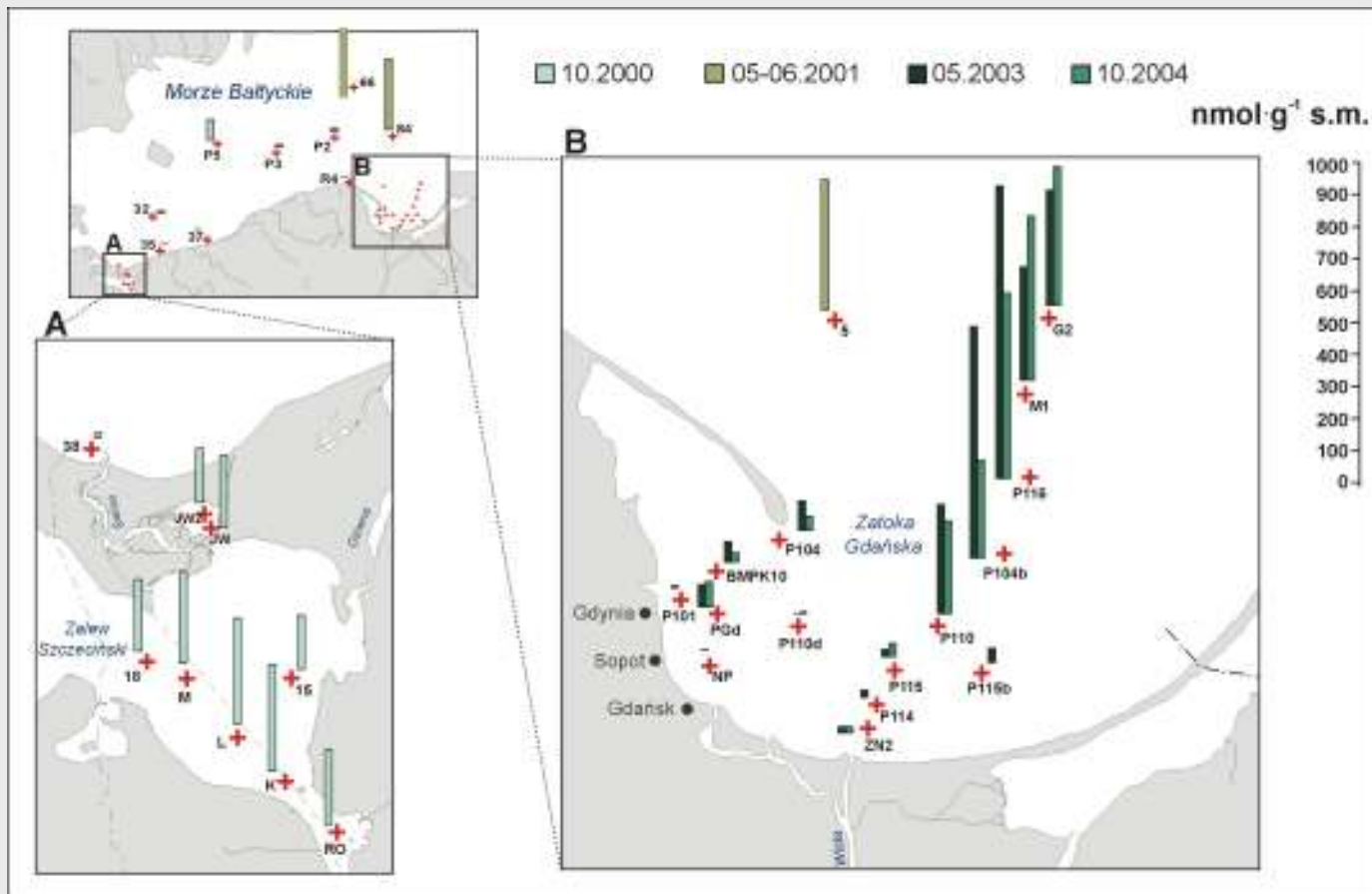


Badania w PCZM



# Zawartość $\Sigma$ Chlns $\alpha$

osady denne, 0-1 cm, Bałtyk płd.



**Badania w PCZM**



**$\Sigma$  Chl *ns a* - wskaźnik zmian  
produkcji pierwotnej**

**Chl *a* vs chl *s b, c* - wskaźnik  
taksonomiczny**

**Badania w PCZM**



4. G.Kowalewska, **1994**. *Occurrence of chlorins in recent sediments of the southern Baltic Sea*. **Polskie Archiw. Hydrobiol.**, 41, 237-249.
5. G.Kowalewska, **1994**. *Steryl chlorin esters in sediments of the southern Baltic Sea*. **Neth.J.Aquat.Ecology**, 28,149-156.
6. G.Kowalewska, A.Witkowski, B.Toma, **1996**. *Chlorophylls c in bottom sediments as markers of diatom biomass in the southern Baltic Sea*. **Oceanologia**, 38, 227-249.
7. G.Kowalewska, **1997**. *Chlorophyll a and its derivatives in recent sediments of the southern Baltic Sea collected in the years 1992-1996*. **Oceanologia**, 39,413-432.



**Badania w PCZM**



**IV.**

**Badania głębokich osadów na zawartość chloropigmentów,**

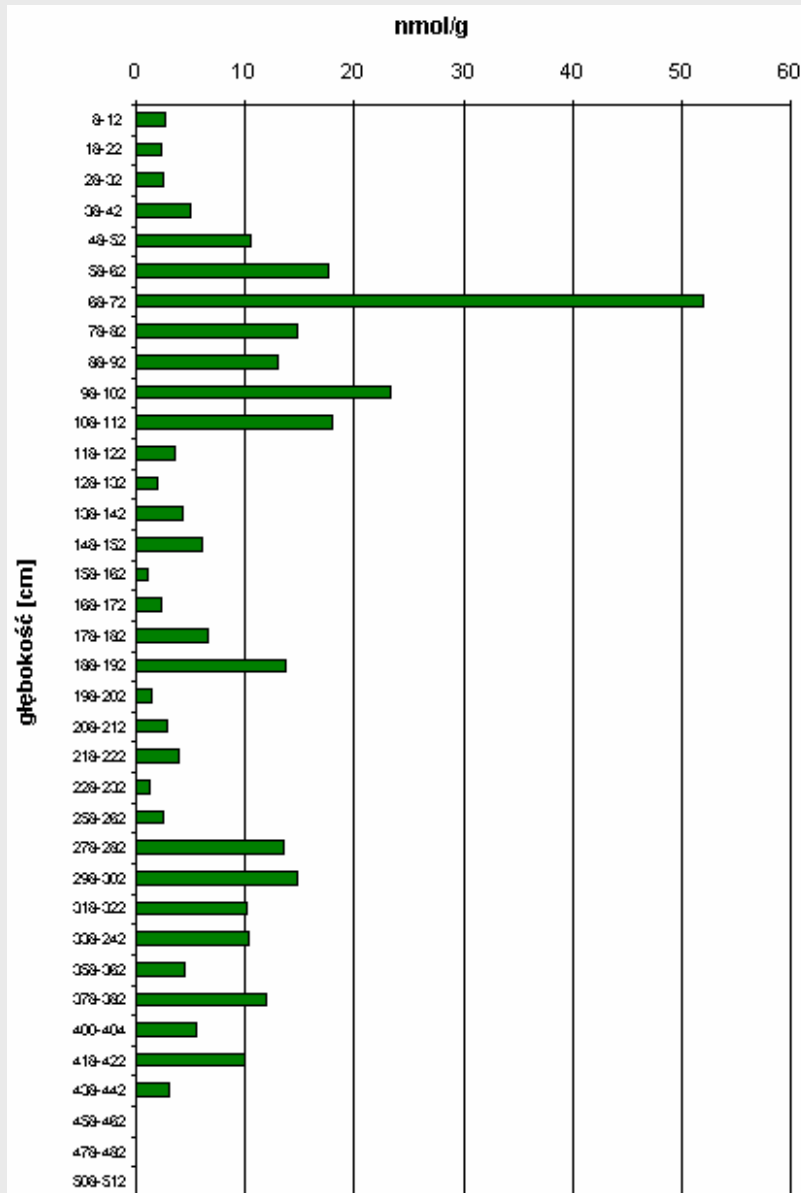
**odkrycie chlorofilu w głębokich warstwach osadów,**

**nowy kierunek badań - wpływ klimatu na eutrofizację**

*Program EU BASYS, 1996-1999,  
programy KBN Nos, 661299203 (1993-1994) i 6P04E05110 (1996-1998),  
stypendium The Royal Society of London, Organic Geochemistry Unit,  
University of Bristol, 2 tygodnie 1999 - G.Kowalewska)*

## Badania w PCZM

## Zawartość chlorofilu *a* (głębokie osady z Głębi Gotlandzkiej)



**Badania w PCZM**



8. G.Kowalewska, B.Winterhalter, J.Konat, **1998**. *Chlorophyll a and its derivatives in deep Baltic sediments*. **Oceanologia**, 40,65-69.
9. G.Kowalewska, B.Winterhalter, H.M.Talbot, J.R.Maxwell, J.Konat, **1999**. *Chlorins in sediments of the Gotland Deep (Baltic Sea)*, **Oceanologia**, 41, 81-97.
- 10.G.Kowalewska, **2001**. *Algal pigments in Baltic sediments as markers of ecosystem and climate changes*, **Climate Research**, 18: 89-96.
- 11.M.Voss, G. Kowalewska, W. Brenner, **2001**. *Microfossil and biogeochemical indicators of environmental changes in the Gotland Deep during the last 10,000 years*, **Baltica**, 131-140.

## Badania w PCZM



V.

**Badania środowiskowe zależności rozkładu chlorofilu *a* od różnych czynników (tlenu, warunków hydrologicznych) i zjawisk (eutrofizacji, zmian klimatu, powodzi)**

„produkty wczesnej diagenety”

$$\Sigma \mathbf{A} = \text{Chlide } a + \text{Chl } a \text{ allom} + \text{Chl } a' + \text{Phytin } a + \text{Phytin } a'$$

„produkty dalszej diagenety”

$$\Sigma \mathbf{B} = \text{Phides} + \text{Pyrophytin } a + \text{SCEs}$$

$$\Sigma \text{Chlns } a = \text{Chl } a + \Sigma \mathbf{A} + \Sigma \mathbf{B}$$



## Badania w PCZM



**Najwięcej Chl $a$**  zawierają osady bałtyckie z akwenów, w których jest: najszybsze tempo sedymentacji, deficyt tlenu, sprzyjające warunki sedymentacyjne.

**Główne pochodne chlorofilu  $a$**  we współczesnych osadach bałtyckich to: chlorofilid  $a$ , allomery i epimer chlorofilu  $a$ , feofityna  $a$  i jej epimer, feoforbidy I i II, pirofeofityna  $a$  oraz pochodne sterylowe.

Produkty rozkładu chlorofilu  $a$  mogą być wskaźnikami warunków środowiskowych:

**Chlorofilid  $a$**  oraz **Feoforbidy I** - stopnia świeżości materiału pochodzenia roślinnego,

**Allomery chlorofilu  $a$**  – warunków tlenowych w osadach,

**Feoforbidy II** - żerowania zooplanktonu i organizmów bentosowych,

**Pirofeofityna  $a$  i pochodne sterylowe** - starego materiału pochodzenia roślinnego, warunki beztlenowe.

**Badania w PCZM**



11. G.Kowalewska, **2001**. *Algal pigments in Baltic sediments as markers of ecosystem and climate changes*, **Climate Research**, 18: 89-96.
12. G.Kowalewska, **2005**. *Algal pigments in sediments as a measure of eutrophication in the Baltic environment*, **Quaternary International**, 130, 141-151.
13. G.Kowalewska, B.Wawrzyniak-Wydrowska, M.Szymczak-Żyła, **2004**. *Chlorophylls and their derivatives in sediments of the Odra Estuary as a measure of eutrophication of this area*. **Mar.Poll.Bull.** 49, 148-153.
14. M.Szymczak-Żyła, **2006**. *Wpływ wybranych czynników środowiskowych w morzu na rozkład chlorofilu a*, IO PAN, promotor - **G.Kowalewska**,
15. M.Szymczak-Zyła, G.Kowalewska, **2007**. *Chloropigments a in the Gulf of Gdańsk (Baltic Sea) as markers of the state of this environment*, **Mar. Poll. Bull.**, 55, 512-528.

+ 2 publikacje w przygotowaniu do druku



## **VI.**

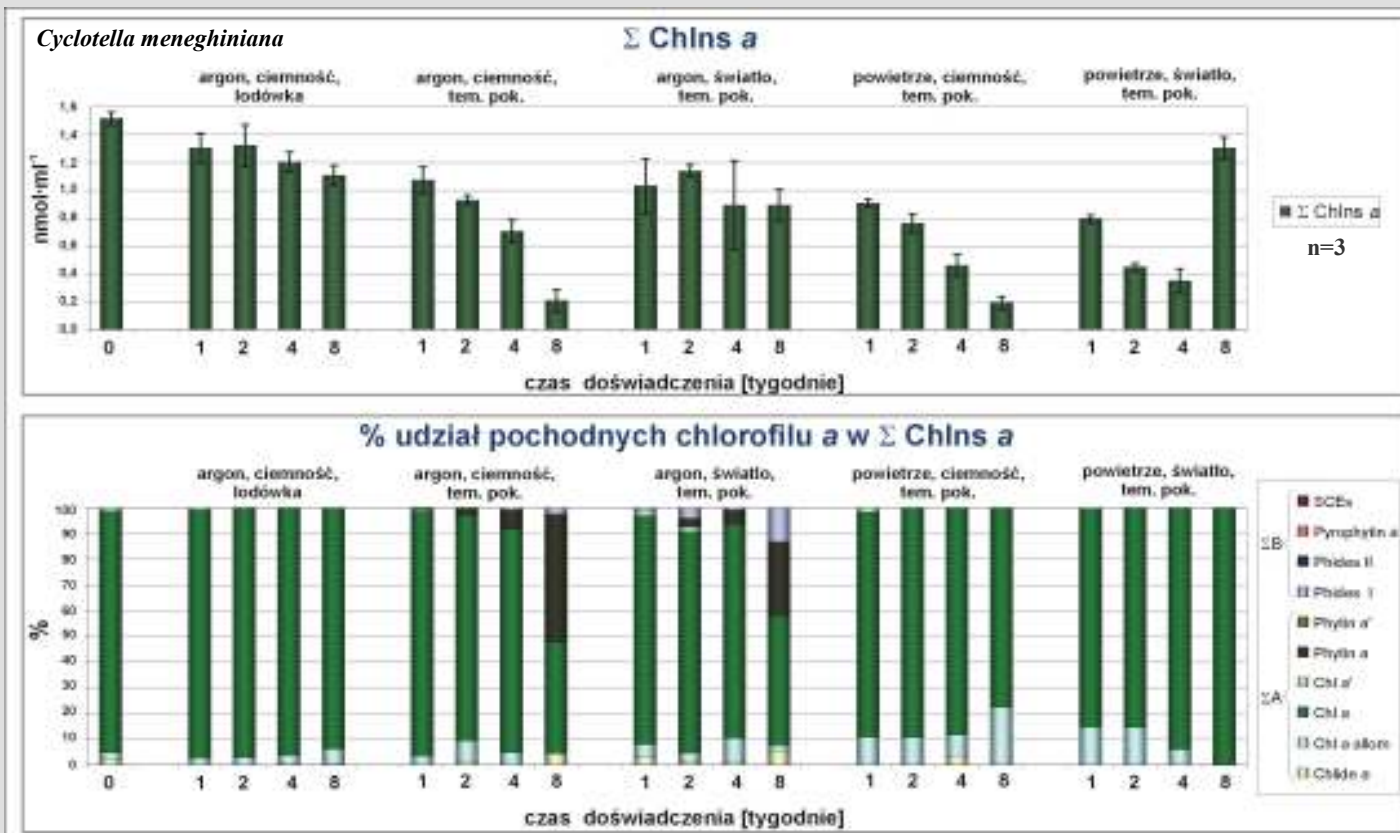
### **Badania laboratoryjne zależności rozkładu chlorofilu *a* od różnych czynników**

- parametry fizykochemiczne (tlen, światło)
- organizmy bentosowe
- mikroorganizmy

**Badania w PCZM**

## Wpływ parametrów fizykochemicznych (tlen, światło)

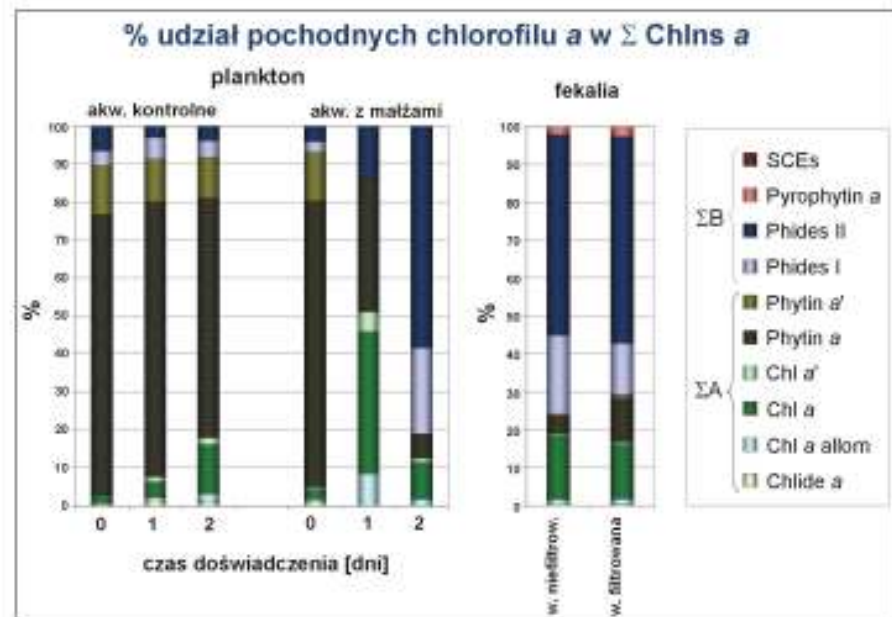
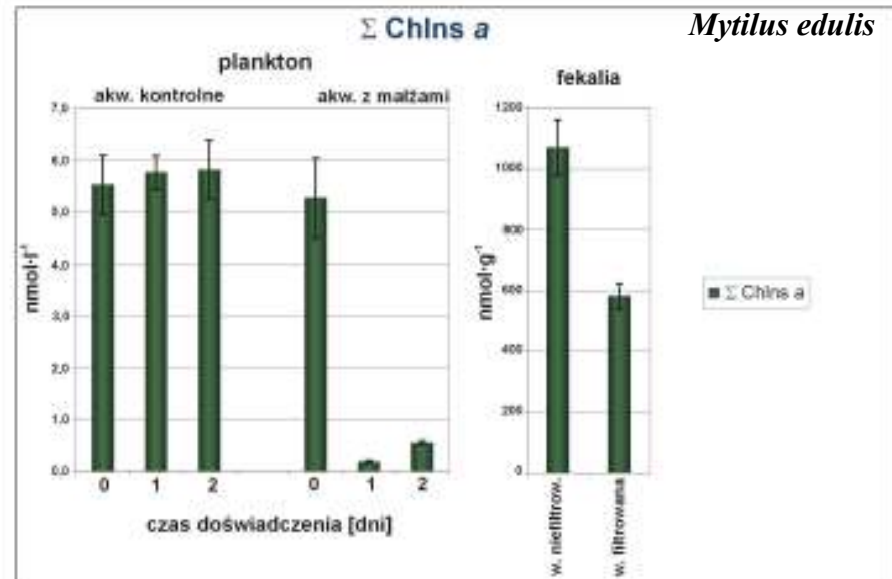
czynnik odpowiedzialny za powstawanie produktów wczesnej diagenety  
 - głównie Chlide *a*, Chl *a* allom, Phytin *a*  
 zniszczenie makropierścienia tetrapirolowego i rozkład chloropigmentów *a*  
 do produktów bezbarwnych



**Badania w PCZM**

**Wpływ organizmów bentosowych**

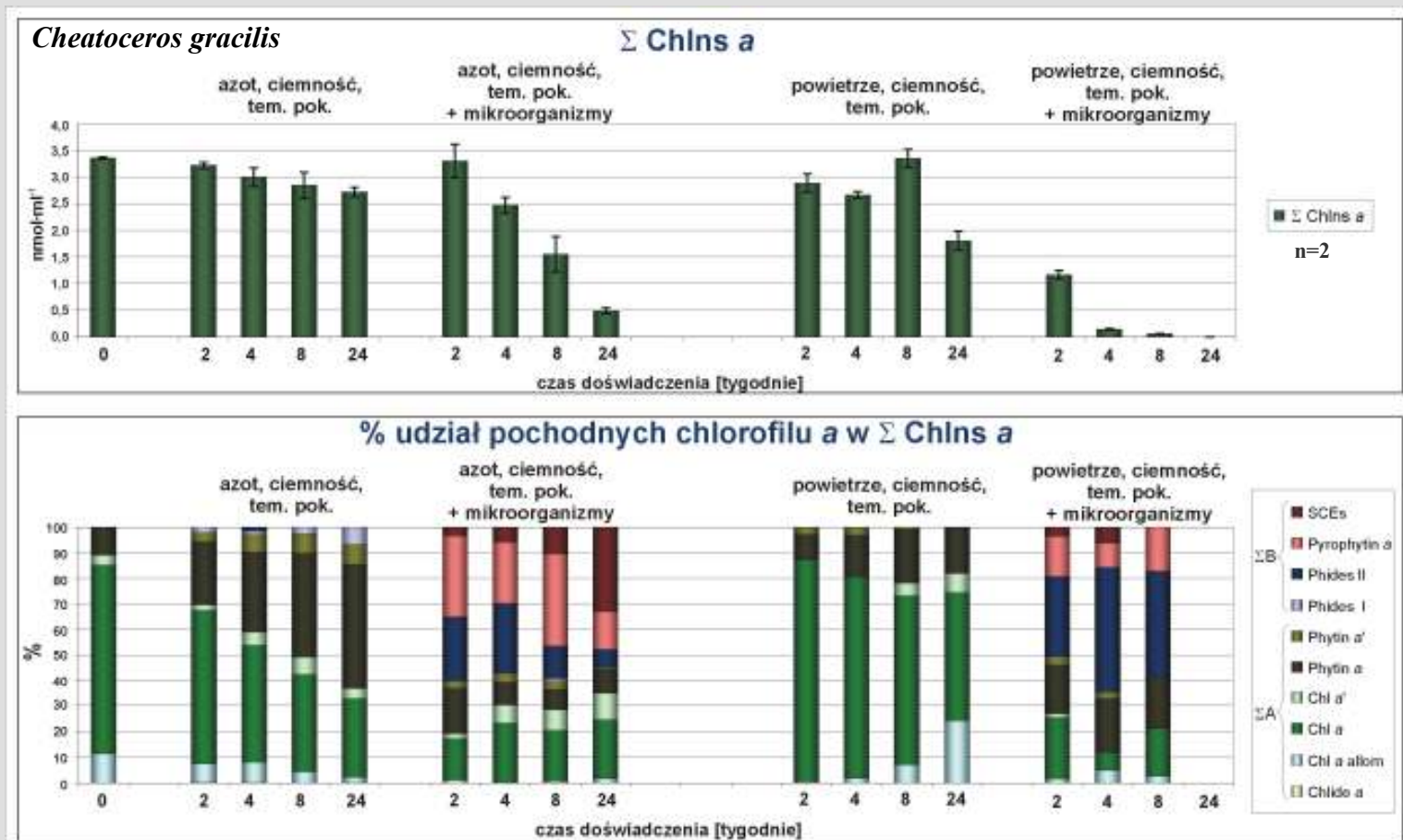
przekształcają chlorofil *a* z utworzeniem pochodnych zaliczonych do produktów dalszej diagenety - głównie feoforbidów II



Badania w PCZM

# Wpływ mikroorganizmów

czynnik odpowiedzialny za powstawanie produktów dalszej diagenety  
- pirofeofityny *a* i pochodnych sterylowych



**Badania w PCZM**



16. G.Kowalewska, M.Szymczak, **2001**. *Influence of selected abiotic factors on the decomposition of chlorophylls*, **Oceanologia**, 43, 315-328.
17. M.Szymczak-Żyła, B.Wawrzyniak-Wydrowska, G.Kowalewska, **2006**. *Products of chlorophyll a transformation by selected benthic organisms in the Odra Estuary (southern Baltic Sea)*. **Hydrobiologia (Kluwer)**, 554, 155-164.
18. M.Szymczak-Żyła, G.Kowalewska, J.William Louda, **2008**. *The influence of microorganisms on chlorophyll a degradation in the marine environment*. **Limnology & Oceanography**, 53 (2), 851-862.





## VII.

### Kalibracja metod

*Stypendium Marynarki Wojennej USA, Organic Geochemistry Group, Florida Atlantic University, Boca Raton, USA, 2 miesiące 2004- M.Szymczak-Żyła;  
stypendium The Royal Society of Edinburgh, 3 tygodnie 2007- M.Szymczak-Żyła*

19. M.Szymczak-Żyła, J.W.Louda, G.Kowalewska, *Comparison of extraction and HPLC methods for marine sedimentary chloropigment determination*, praca złożona w 2007 do J.Liq.Chromatogr. (Taylor & Frances, USA)



## Komunikaty i postery na konferencjach

1. G.Kowalewska, **1992**. *Oznaczanie chlorofilu i jego pochodnych w środowisku morskim przy pomocy HPLC*. Materiały Sympozjum “Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania”, Jachranka, Polska (abstrakty str. 271-272, referat).
2. G.Kowalewska, **1994**. *Chlorins in sediments as indicators of state of the marine environment*, Proc. XIX Conf. Balt. Oceanogr., 619-621, Sopot, Polska (referat, sesja 9).
3. G.Kowalewska, **1994**. *Tetrapyrroles of the Baltic Sea*. Congres International “Mer Baltique et Mer Mediterranee”, IFREMER, Montpellier, Francja (referat).
4. G.Kowalewska, **1995**. *Tetrapyrroles in the marine environment*. Materiały V Polskiej Konferencji Chemii Analitycznej, Gdańsk, Polska (abstrakty, str.470, poster).
5. G.Kowalewska, Ś.Dobrowolska, B.Wawrzyniak-Wydrowska, **1998**. *Chlorophylls and their derivatives in sediments of the Szczecin Lagoon as indicators of state of this environment*. Materiały XVII Sympozjum Sekcji Fykologicznej Polskiego Towarzystwa Botanicznego “Glony jako uniwersalne bioindykatory degradacji środowiska przyrodniczego ze szczególnym uwzględnieniem estuarium Odry”, Szczecin, Polska, (abstrakty str.10, referat).
6. G.Kowalewska, Ś.Dobrowolska, J.Konat, B.Wawrzyniak-Wydrowska, **1998**. *Phytoplankton pigments as environmental markers on the example of Oder Estuary before and after the flood 1997*. Baltic Sea Science Conference, 23-27 listopad, Warnemünde, Niemcy, (abstrakty str. 52, poster).
7. G.Kowalewska, **1999**. *Pigments in the Baltic sediments as markers of ecosystem and climate changes*, ECSA 30 Symposium, Impact of Climate Change on the Coastal Zone, 10-13 sierpień, Hamburg, Niemcy (abstrakty str.23, referat).
8. G.Kowalewska, **2000**. *Methods and approaches to assess estuarine and coastal eutrophication*” ECSA 31 Sympozjum “Managing eutrophication of estuaries and nearshore waters; a challenge for the new millenium”, 3-7 lipca, Bilbao, Hiszpania (wykład wprowadzający).

9. G.Kowalewska, **2000**. *Is eutrophication a purely anthropogenic disaster?* ECSA 31 Sympozjum, “Managing eutrophication of estuaries and nearshore waters; a challenge for the new millenium”, 3-7 lipiec, Bilbao, Hiszpania, (abstrakty str.72, referat).
10. G.Kowalewska, **2001**, *Algal pigments in sediments as a measure of eutrophication of environment*, Baltic Sea Science Congress, 25-29 listopad, Stockholm, Szwecja (abstrakty str. 89, referat).
11. G.Kowalewska, B.Wawrzyniak-Wydrowska, M.Szymczak-Żyła, **2002**. *Chlorophylls and their derivatives in sediments of the Odra Estuary as a measure of eutrophication of this area*, ECSA 34, 15-20 wrzesień, Gdańsk-Sopot, Polska (abstrakty str.39, poster).
12. B.Wawrzyniak-Wydrowska, G.Kowalewska, A.Witkowski, A.Leśna, **2002**. *Relationships between diatom flora and plant-derived pigments deposited in the Pomeranian Bay (Baltic Sea)*, 17<sup>th</sup> International Diatom Symposium Canadian Museum of Nature, 25-31 sierpień, Ottawa, Kanada (abstrakty str.157, poster).
13. M.Szymczak-Żyła, B.Wawrzyniak-Wydrowska, G.Kowalewska, **2003**. *Products of transformation of chlorophyll a by selected benthic organisms of the Odra Estuary*, Baltic Sea Science Congress, 24-28 sierpień 2003, Helsinki, Finlandia (abstrakty str.259, poster).
14. M.Szymczak-Żyła, G.Kowalewska, **2004**. *Phytoplankton pigments in the Wisła Estuary*, ASLO Meeting, 13-18 czerwiec, Savannah, USA (abstrakty, str.64, poster).
15. M.Szymczak-Żyła, G.Kowalewska, **2005**, *Pigments in the Gulf of Gdańsk as markers of eutrophication of this area*, 5<sup>th</sup> Baltic Sea Science Congress, ‘The Baltic Sea changing ecosystem’, 20-24 czerwiec, Sopot, Polska (abstrakty str.140).
16. M.Szymczak-Żyła, G.Kowalewska, *Pigments in the Gulf of Gdańsk as markers of the state of this environment*, 41th ECSA Symposium :’ Measuring and managing changes in estuaries and lagoons’, Venice, Włochy, 15-20, październik, 2006 (abstrakty, str. 130, poster).

## **Podsumowanie**

**35 publikacji**, w tym :

16 publikacji eksperymentalnych

2 w druku

1 praca doktorska (wyróżniona)

16 komunikatów konferencyjnych

*(W roku 2007 – 1 publikacja, która ukazała się drukiem, 2 – w druku )*

### **Finansowanie:**

działalność statutowa IO-PAN,

2 projekty KBN (1993-1994, 1996-1998),

projekt EU BASYS (1996-1999),

stypendium British Council,

grant NATO (2 miesiące 2004),

wymiana bezdewizowa z Wlk.Brytania (2 x w sumie 5 tygodni)

### **Osoby realizujące temat w PCZM:**

G.Kowalewska + 0-1 osoba, od 2001-2007 M.Szymczak-Żyła