Autoreferat

dr inż. Józef Antonowicz

Zakład Chemii Środowiskowej, Instytut Biologii i Ochrony Środowiska

Akademia Pomorska w Słupsku

Załącznik 2 do Wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

Spis treści:

1. Imię i Nazwisko str. 3

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/ artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej, str. 3

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych / artystycznych, str. 3

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. 2017, poz. 1789), str. 4

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych (artystycznych), str. 39

5.1. Dane bibliometryczne, str. 44

6. Omówienie najważniejszych osiągnięć dydaktycznych, popularyzatorskich i organizacyjnych, str. 44

1. Imię i nazwisko:

Józef Piotr Antonowicz

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne - z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytuł rozprawy doktorskiej

9.06.1998 r. – tytuł zawodowy magister inżynier Ochrony Środowiska,

Akademia Rolnicza w Szczecinie. Wydział Rolniczy (struktura ówczesna). Obecnie Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie.

Tytuł pracy magisterskiej: *Badanie stresu oksydacyjnego w liściach wybranych roślin poddanych napromieniowaniu UV-B*. Promotor pracy, dr Elżbieta Skórska, obecnie profesor zwyczajny.

21.06.2006 r. – stopień doktora nauk rolniczych, dyscyplina rybactwo. Akademia Rolnicza w Szczecinie. Wydział Rolniczy (struktura ówczesna). Obecnie Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie.

Tytuł pracy doktorskiej: *Metale ciężkie, substancje troficzne i mikroorganizmy w mikrowarstwach powierzchniowych oraz w wodzie podpowierzchniowej jezior o różnym typie rybackim i odmiennym wpływie wody morskiej.* Promotor pracy: prof. dr hab. Jan Trojanowski.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/artystycznych

X 1998 – X 2006: zatrudniony na stanowisku asystenta Zakład Chemii Środowiskowej, Instytut Biologii i Ochrony Środowiska, Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Słupsku (ówczesna nazwa) – obecnie Akademia Pomorska w Słupsku,

X 2006 – obecnie: stanowisko adiunkt. Zakład Chemii Środowiskowej, Instytut Biologii i Ochrony Środowiska, Akademia Pomorska w Słupsku.

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. 2017, poz. 1789)

a. tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego

„Chemiczne i biologiczne właściwości ekotonu na granicy hydrosfera – atmosfera wód śródlądowych lotycznych i lenitycznych oraz morskich”

b) (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa)

Jako podstawę osiągnięcia naukowego wskazuję cykl 8 prac o zasięgu międzynarodowym, które dotyczą badań ekotonu mikrowarstwy powierzchniowej wody. Sześć z tych prac znajduje się w bazie Journal Citation Reports (JCR), z pozostałe pozostałe dwa na liście B Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (MNiSW).

[C.1] Antonowicz J.P., 2013. Daily cycle of variability contents of phosphorus forms in surface microlayer of a light salinity Baltic Sea Lagoon lake (North Poland) – Part II. Central European Journal of Chemistry, 11(5): 817-826. DOI: 10.2478/s11532-013-0214-7

25 pkt. MNiSW, IF = 1,329 (IF_5=1,260)

[C.2] Antonowicz J.P., Mudryk Z., Zdanowicz M., 2015. A relationship between accumulation of heavy metals and microbiological parameters in surface microlayer and subsurface water of a coastal Baltic lake. Hydrobiologia, 762 (1): 65-80. DOI: 10.1007/s10750-015-2337-7

30 pkt. MNiSW, IF = 2,051 (IF_5=2,236)

[C.3] Antonowicz J., 2015. Capacity to accumulate barium, strontium, calcium and magnesium in the water-air interface of a coastal lake at the Baltic Sea. Baltic Coastal Zone, 19: 23-36.

11 pkt. MNiSW

[C.4] Antonowicz J., Kubiak J., Machula S., 2016. Macroelements in the surface microlayer of water of urban ponds. Limnological Review, 16(3): 115-120. DOI: 10.1515/limre-2016-0012

12 pkt. MNiSW

[C.5] Antonowicz J., Mudryk Z., Perliński P., Kubiak J., 2017. Measurement of heavy metal concentrations and microbiological parameters in the surface microlayer of a downtown pond. Ecohydrology & Hydrobiology, 17(4): 283-296. http://dx.doi.org/10.1016/j.ecohyd.2017.07.006

15 pkt. MNiSW, IF = 1,592

[C.6] Antonowicz J.P., Morkunas I., 2018. The surface microlayer of a lobelia lake: Daily dynamics of the metal content and phytoneuston/phytoplankton taxonomic composition. Journal of Elementology, 23(4): 1197-1213. DOI: 10.5601/jelem.2017.22.4.1520

15 pkt. MNiSW, IF = 0,684 (IF_5=0,779)

[C.7] Antonowicz J., 2018. Air-water interface in an estuarine lake: chlorophyll and nutrient enrichment. Polish Journal of Ecology, 66(3): 205-216. DOI: 10.3161/15052249PJE2018.66.3.001

15 pkt. MNiSW, IF = 0,436 (IF_5=0,691)

[C.8] Antonowicz J.P., Kozak A., 2018: Chemical and phycological structure of surface microlayer and subsurface water across a salinity gradient in a southern Baltic Sea estuary. Journal of Marine Research, 76(3-4): 93–118. DOI: https://doi.org/10.1357/002224018825713997

25 pkt. MNiSW, IF = 0,958 (IF_5=1,769)

Sumaryczny *Impact Factor* (IF), zgodny z rokiem opublikowania, dla czasopism wchodzących w skład osiągnięcia naukowego wynosi: **7,05** a liczba punktów MNiSW: **148.** Podano też wartości pięcioletniego *Impact Factor* IF_5 zgodnie z rokiem opublikowania.

c) Omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Wstęp

Na granicy hydrosfera – atmosfera wszystkich zbiorników wodnych występuje mało poznany ekoton **mikrowarstwa powierzchniowa wody** (SML). Pokrywa on powierzchnię około 71% globu ziemskiego (Trojanowski i wsp. 2001, Kostrzewska – Szlakowska 2003, **C.2**). Uważa się, że ekoton ten może występować na wszystkich ekosystemach wodnych włączając w to oceany, morza, jeziora, stawy, rzeki, a także niewielkie zbiorniki wodne (Kostrzewska – Szlakowska 2003, **C.2**).

Mikrowarstwa powierzchniowa wody jest istotnym obszarem wymiany materii i energii między hydrosferą i atmosferą (Kozarec i wsp. 2003), co odgrywa ogromną rolę w cyklu biogeochemicznym pierwiastków chemicznych w środowisku wodnym (Antonowicz i Trojanowski, 2010). Ponieważ w wymianie tej uczestniczą również gazy, takie jak dwutlenek węgla, zatem mikrowarstwa powierzchniowa ma także istotny wpływ na globalne zmiany klimatu Ziemi (Gašparović i wsp. 2007).

Całkowita grubość tego ekotonu SML określa się na około 1000 µm. Jest to niewielka grubość w porównaniu z głębokością pozostałej masy wody morskiej, jeziornej czy rzecznej. Sprawia to, że często ekoton ten jest pomijany w badaniach ekosystemu wodnego. Niemniej jego znaczenie dla funkcjonowania obu środowisk – hydrosfery i atmosfery jest bardzo istotne (Norkrans 1980).

Mikrowarstwa powierzchniowa posiada specyficzne właściwości fizyczne, chemiczne i biologiczne (Norkrans 1980, Kostrzewska – Szlakowska 2003, **C.2, C.5, C.6**). Właściwości tego ekotonu znacząco różnią się od toni wodnej zarówno w ekosystemach jeziornych (Antonowicz i wsp. 2010, **C.2)**, rzecznych (**C.7)** jak i morskich **(C.7 i C.8)**.

Struktura mikrowarstwy powierzchniowej wody jest wysoce dynamiczna **(C.2)**. Podlega ona zmianom sezonowym (**C.2, C.5**) oraz dobowym **(C.1 i C.6)**. Również w płaszczyźnie horyzontalnej nie jest ona jednolita. Szczególnie w estuariach widoczna jest intensywna dynamika w tym

ekotonie, w zależności od zmieniających się właściwości chemicznych wody **(C.7 i C.8)**. Jej struktura w dużej mierze zależna jest od składu chemicznego ekosystemu wodnego (**C.7**, Kostrzewska – Szlakowska 2003), jak również depozycji z atmosfery (Norkrans 1980, Antonowicz i wsp. 2018). Ze względu na swoją niewielką miąższość poddana jest ciągłej presji środowiskowej. Jej dynamika zależy od wielu środowiskowych parametrów, na przykład takich jak intensywność opadu atmosferycznego (deszcz, grad) oraz siła wiatru, które mogą uszkodzić ten biotop (Kostrzewska – Szlakowska 2003, Engel i Galani 2016, **C.2**). Może ona być także dezintegrowana przez fotochemiczne reakcje, cyrkulacje wody i biologiczną aktywność (Engel i Galani 2016). Za względną trwałość SML odpowiadają zjawiska takie jak: napięcie powierzchniowe, adhezja, kohezja, ruchy wirowe oraz cyrkulacja Langmuir'a (Kostrzewska – Szlakowska 2003, **C.2**).

Ekoton ten może być również mechanicznie uszkadzany na skutek rozbijania powierzchni o elementy brzegu. Szczególnie dotyczy to ekosystemów rzecznych, gdzie woda płynąca wraz z prądem rozbija się o brzeg i jego elementy (**C.7**, Kostrzewska – Szlakowska 2003). Niemniej choć jest wiele czynników, które mogą dezintegrować strukturę mikrowarstwy powierzchniowej wody, istnieją naturalne mechanizmy szybkiej odbudowy tego ekotonu gdzie czas relaksacji rozpoczyna się już po około 0,2 sekundy (Dragčević i Pravdić, 1981).

Fizyczna struktura mikrowarstwy powierzchniowej wody nie jest jednoznacznie opisana w literaturze. Zasadniczo większość prac naukowych skłania się ku laminarnej budowie SML (Norkrans 1980, Hardy 1999, Kostrzewska – Szlakowska 2003). Za istnieniem laminarnej struktury tej mikrowarstwy przemawiają badania prowadzone jednocześnie za pomocą różnych technik poboru SML, charakteryzujących się różnymi grubościami pobranej mikrowarstwy.

W mikrowarstwie powierzchniowej wody zachodzi szereg zjawisk fizycznych, biologicznych i chemicznych. Działają tam siły fizyczne takie jak: siły napięcia powierzchniowego adhezja, kohezja, ruchy wirowe oraz cyrkulacja Langmuir'a (Norkrans 1980, Kostrzewska – Szlakowska 2003). Siły te mają istotny wpływ na bytujące tam organizmy oraz na akumulację i wzbogacanie związków chemicznych w SML. Organizmy neustonowe także w istotny sposób wpływają na procesy chemiczne tam zachodzące prowadząc swój metabolizm (Norkrans 1980, **C.5**). Siły te powodują, że mikrowarstwa powierzchniowa ma zdolność do wzbogacania substancji chemicznych w wyższym stopniu niż obserwuje się to w toni wodnej. Wzbogacanie substancji chemicznych jest wypadkową procesów fizycznych, chemicznych i biologicznych.

Materia do SML może być transportowana z toni wodnej oraz z atmosfery (Kostrzewska – Szlakowska 2003). SML jest warstwą, która jako pierwsza w ekosystemie wodnym odpowiada na zanieczyszczenia atmosferyczne. Stanowi ona protekcyjny filtr ze względu na jej zdolność do absorpcji i zachodzące w SML procesy biochemiczne (Rumbold i Snedaker 1999, Mudryk i wsp. 2003). Jest więc strefą wymiany i akumulacji substancji na styku hydrosfery i atmosfery. Materia dostarczana jest do niej jednocześnie z obydwu tych ekosystemów. Jednak w środowiskach gdzie w atmosferze są niskie stężenia zanieczyszczeń powietrza przypuszcza się, że głównym czynnikiem determinującym skład SML jest toń wodna (**C.7**) natomiast w przypadkach wysokich stężeń zanieczyszczeń w atmosferze to one mogą determinować stężenie metali w SML. Materia z SML jest również transportowana do atmosfery i tonii wodnej.

Substancje rozpuszczone, cząsteczki nierozpuszczone oraz mikroorganizmy dostarczane są do SML z toni wodnej na powierzchni unoszących się pęcherzyków gazowych, na skutek wynoszenia mas wody, ruchów konwekcyjnych, poprzez dyfuzję prostą, *upwelling*. Unoszenie mas wody może dostarczać substancje również z dna oraz powierzchni roślin do SML (Norkrans 1980, Kostrzewska - Szlakowska 2003). Mikroorganizmy mają często zdolność do poruszania się w kierunku SML i tam przeprowadzają procesy metaboliczne (Norkrans 1980, Perliński 2017). Niektóre bakterie wykazują chemo-, aero-, termo-, fototaksje, które mogą powodować ich poruszanie się w kierunku SML (Kostrzewska – Szlakowska 2003). Ponadto mikroorganizmy asymilują substancje odżywcze, bioakumulują materię w swoich komórkach, i gdy przebywają w SML zwiększają stopień akumulacji metali, wpływają na poziom związków azotu i fosforu, materii organicznej jak i innych związków organicznych i nieorganicznych w SML. Istotną rolę w akumulacji substancji nieorganicznych ma materia organiczna, która może być akumulowana w SML i ma zdolność do chelatowania metali ciężkich oraz wiązania substancji jonowych (Gašparović i wsp. 2007). W SML zachodzi atmosferyczna oksydacja zgromadzonej materii oraz reakcje fotolizy (Norkrans 1980). Równocześnie SML zasilana jest z atmosfery wraz z opadem suchym i mokrym (Kostrzewska – Szlakowska 2003; Antonowicz i Trojanowski 2010, Antonowicz i wsp. 2018). Materia dostarczana do SML jest tu czasowo akumulowana a następnie jest uwalniana do atmosfery lub hydrosfery (Kostrzewska – Szlakowska 2003).

Uwzględniając skład jakościowy substancji wzbogacających się w SML można podzielić je na związki organiczne i nieorganiczne oraz organizmy neustonowe (bakterie, grzyby i glony) (**C.2, C.5**, Norkrans 1980, Perliński i wsp. 2017). Akumulujące się w niej substancje można podzielić

ostatecznie na materię autochtoniczną i allochtoniczną (Kostrzewska – Szlakowska 2003), co szczególnie widoczne jest w stawach, strefie litoralu jeziornego i zatokach morskich. Mikrowarstwa powierzchniowa wody zatem jest również miejscem bytowania fitoneustonu i zooneustonu (np. *Keratella quadrata*, obserwacje własne). Ponadto ryby pelagiczne składają ikrę pod powierzchnią SML, stąd też były prowadzone badania toksyczności SML przez Rumbold'a i Snedaker'a (1999) na ikrę ryb przemysłowych takich jak śledzie i dorsze. W SML, podobnie jak w ekosystemach środowiskowych, zachodzi szereg procesów fizykochemicznych i biochemicznych, występują zależności pokarmowe autotrofy – heterotrofy zgodnie z łańcuchem pokarmowym (**C.2, C.5**, Perliński i wsp. 2017).

Przepływ materii z SML do atmosfery odbywa się za pomocą takich procesów jak: pękanie pęcherzyków, unoszenie kropel wody i cząstek oraz mikroorganizmów wraz z wiatrem i ewaporacją (Norkrans 1980). Przejście materii z SML do toni wodnej odbywa się poprzez opadanie niepływających cząstek, przemieszczanie się substancji zatężonych w SML do niższych partii wody o mniejszym stężeniu, opadanie emulsji, cyrkulacje, absorpcja na opadających cząstkach i zatapianie (Norkrans 1980). Prawdopodobnie w momencie wysycenia SML następuje uwalnianie z tego ekotonu nadmiaru substancji głównie do tonii wodnej, ponieważ układ będzie dążył do zachowania równowagi.

Problematyką mikrowarstwy powierzchniowej wody zajmuje się stosunkowo wąskie grono naukowców. Przyczyną tego są bardzo czasochłonne i specyficzne techniki poboru prób wody oraz oczekiwanie na stabilne warunki w ekosystemie, z którego pobierane są próbki. Próbki do badań mikrowarstwy powierzchniowej wody pobierano dwoma technikami: techniką szklanej płyty, która pozwalała pobrać cieńszą mikrowarstwę powierzchniową wody o grubości 80 – 115 μm i techniką siatki Garretta (1965) umożliwiającej pobranie ponad dwukrotnie grubszej SML.

W prowadzonych badaniach stosowałem nowoczesne techniki analityczne. Do oznaczania metali śladowych i makroskładników stosowano spektrometry masowe z indukcyjnie sprzężoną plazmą, spektrofotometry absorpcji atomowej z wzbudzeniem elektromagnetycznym oraz płomieniowym. Przy analizie substancji jonowych korzystano z chromatografu jonowego. Przy oznaczaniu substancji biogenicznych stosowano spektrofotometry UV-VIS i automatyczny analizator azotu. Korzystano z metod potencjometrycznych do analiz takich jak tlen, pH, przewodność elektrolityczna. W analizach biologicznych stosowano spektrometry UV-VIS, do

analizy chlorofilu i feofityny. Stosowano metody posiewu powierzchniowego do oznaczeń bakterii heterotroficznych. Metody mikroskopowe stosowano do oznaczeń ogólnej liczebności bakterii i fitoplanktonu oraz fitoneustonu. Produkcję wtórną badano poprzez pomiar szybkości inkorporacji znakowanej trytem tymidyny do bakteryjnego DNA. Pozakomórkową aktywność enzymatyczną bakterii badano z zastosowaniem metod fluorescencyjnych.

Cel badań

Celem pracy było zbadanie funkcjonowania mikrowarstwy powierzchniowej wód lotycznych śródlądowych, lenitycznych śródlądowych oraz wód morskich ze szczególnym uwzględnieniem:

- akumulacji substancji biogenicznych, fitoneustonu, bakterii i pierwiastków metalicznych,
- wpływu trofi, antropopresji, metali śladowych, zasolenia i odczynu wody,
- wpływu toni wodnej i atmosfery,
- wzajemnego oddziaływania mikroorganizmów i składników chemicznych i fizycznych,
- zmiany składu i struktury taksonomicznej fitoneustonu,
- bioróżnorodności fitoneustonu,

oraz porównanie jej właściwości z właściwościami toni wodnej.

Postawiono następujące hipotezy badawcze:

(h1) Mikrowarstwy powierzchniowe wód śródlądowych lotycznych, lenitycznych oraz morskich różnią się pod względem stężeń i akumulacji substancji biogenicznych, metali, składu i liczebności mikroorganizmów neustonowych.

(h2) Mikrowarstwa powierzchniowa wody różni się znacząco od podpowierzchniowej warstwy wody pod względem biologicznym i chemicznym.

(h3) Skład biologiczny i chemiczny mikrowarstwy powierzchniowej wody zależy od składu biologicznego i chemicznego wody podpowierzchniowej w tym trofii jeziornej.

(h4) Mikrowarstwa powierzchniowa wód zbiorników wodnych otoczonych lasem o niskiej antropopresji różni się znacznie od mikrowarstwy powierzchniowej wody z terenów miejskich.

(h5) Akumulacja składników chemicznych i mikroorganizmów neustonowych w mikrowarstwie powierzchniowej wody podlega zmianom sezonowym i dobowym.

(h6) Akumulacja substancji biogenicznych, metali śladowych w mikrowarstwie powierzchniowej wody różni się od akumulacji makroskładników jak również mikroorganizmów.

(h7) Dynamiczny charakter estuarium wpływa na biologiczne i chemiczne właściwości mikrowarstwy powierzchniowej wody.

Porównanie cech badanych obiektów: śródlądowe wody lotyczne, lenityczne oraz wody Morza Bałtyckiego

Chcąc zweryfikować hipotezę h1 wybrano różne ekosystemy wodne, aby zweryfikować czy mikrowarstwa powierzchniowa wody jest różna w poszczególnych ekosystemach wodnych oraz czy jej struktura chemiczna i biologiczna różni się w zależności od obszaru, na którym występuje. Przy wyborze obiektów badań kierowano się różnorodnością typów wód, tak aby zbadać dynamiczną strukturę mikrowarstwy powierzchniowej. Spośród wybranych obiektów badań najbardziej złożonym było jezioro Łebsko. Badania tego estuarium umożliwiają jednoczesne badanie zachowania mikrowarstwy powierzchniowej i jej struktury równolegle w różnych płaszczyznach ekologicznych **(C.7, C.8)**. Estuarium to zawiera obszary wód lenitycznych – wody jeziorne, oraz odcinki rzeczne i obszary stanowiące wody płynące – lotyczne. Ponieważ jest ono połączone z morzem to również rozpatrywano właściwości mikrowarstwy powierzchniowej na obszarze Morza Bałtyckiego. Czynnikiem, ze względu na który wybrano jezioro Łebsko, była możliwość rozpatrywania wpływu wód morskich oraz wpływu wód słodkich na właściwości chemiczne i biologiczne. Są one także przyczyną dynamicznych zmian w tym estuarium. Dlatego do badań wybrano także jezioro Dołgie Wielkie, które charakteryzuje się wysoką stabilnością i jest odniesieniem do dynamicznej struktury mikrowarstwy powierzchniowej w jeziorze Łebsko **(C.1, C.2, C.3)**. Przy doborze tego jeziora w celach porównawczych kierowano się następującymi cechami: jezioro Dołgie Wielkie jest w niewielkiej odległości od jeziora Łebsko i zachowuje cechy

jeziora przymorskiego, jest jeziorem bezodpływowym, warunki chemiczne i biologiczne w pelagialu zmieniają się w nim w niewielkim stopniu. Obserwowane zmiany zachodzą głównie w związku z cyklem sezonowym (Antonowicz i wsp. 2008), a nie z intensywnymi czynnikami środowiskowymi ścierającym się tak jak w estuarium jeziora Łebsko. Oba jeziora Łebsko i Dołgie Wielkie są jeziorami eutroficznymi i znajdują się na terenie Światowego Rezerwatu Przyrody - Słowińskiego Parku Narodowego. Jezioro Dołgie Wielkie jest odizolowane od osiedli ludzkich, przemysłu i otoczone jest lasem. Aby uzyskać możliwie stabilne warunki środowiskowe przy pobieraniu próbek mikrowarstwy powierzchniowej wody wybrano stanowiska badawcze w strefie litoralu jeziornego osłoniętego od brzegu lasem w zatoce północnej **(C.1)** oraz na stanowisku południowym umożliwiającym całoroczne badania sezonowe **(C.2, C.3)**. Przeprowadzono również badania mikrowarstwy powierzchniowej wód jeziora o niskiej trofi: mezotroficznego jeziora lobeliowego Gubisz, charakteryzującego się również niską antropopresją (**C.6)**.

Trzecim istotnym czynnikiem wyboru obiektów badawczych były wpływy antropogeniczne i w tym zanieczyszczenia miejskie opisane głównie w publikacjach (**C.4, C.5, C.7, C.8**). Aby uzyskać informacje o funkcjonowaniu mikrowarstwy powierzchniowej w obszarze zantropogenizowanym, prowadzono badania na wodach lenitycznych stawów miejskich Słupska **(C.4 i C.5)** i wodach lotycznych portu morskiego w Łebie **(C.7 i C.8)**. Presję antropogeniczną na te stawy należy ocenić na umiarkowaną, dotyczy ona głównie presji związanej z oddziaływaniem miasta o średniej wielkości pozbawionego przemysłu ciężkiego. Stawy miejskie charakteryzowały się wyższymi stężeniami zanieczyszczeń metalami ciężkimi, substancjami biogenicznymi i chlorofilu niż jezioro Dołgie Wielkie, będące jeziorem znajdującym się w otoczeniu naturalnym – lasy (**C.2 i C.5**). Badane stawy miejskie to obiekty wodne hipertroficzne, charakteryzujące się wysoką zawartością substancji biogenicznych, co potwierdzono również składem taksonomicznym fitoplanktonu zgodnie z klasyfikacją Brettum i Andersen (2005).

Substancje biogeniczne w strukturze mikrowarstwy powierzchniowej wody

Wykazano, że badane obiekty zawierały różnorodną zawartość substancji biogenicznych w wodzie podpowierzchniowej (SSW). Zasadniczo najwyższe stężenia P-tot (fosfor ogólny), P-org (fosfor organiczny), $P\text{-}PO_4$ (fosforany), N-tot (azot ogólny), N-org (azot organiczny) i $N\text{-}NO_3$

(azotany) zawierały wody rzeki Łeby przed wejściem do jeziora Łebsko. Rzeka transportuje te składniki z lądu w kierunku Morza Bałtyckiego **(C.7)**. Rzeki Pomorza niosą z sobą znaczący ładunek substancji biogenicznych (Trojanowski i wsp. 2003). Natomiast wody morskie charakteryzowały się najniższą zawartością związków fosforu i wymienionych związków azotu **(C.7, C.8)**. Wzdłuż najkrótszej trasy łączącej dopływ i odpływ rzeki Łeby z jeziorem Łebsko, związki fosforu i azotu były rozcieńczane w wodzie jeziornej oraz bioakumulowane przez mikroorganizmy, jak również akumulowane w mikrowarstwie powierzchniowej i osadach dennych. Wody lotyczne dostarczały do badanego jeziora istotny ładunek substancji biogenicznych, wpływając na jego przemiany biochemiczne i zwiększając jego trofię, natomiast wody morskie rozcieńczały wody estuarium, obniżając w ten sposób trofię jeziora. Dlatego też stężenia tych składników w SSW przepływowego jeziora Łebsko były pośrednie między stężeniami obserwowanymi w wodzie morskiej i wodzie rzecznej. W kolejnym badanym obiekcie - w jeziorze Dołgie Wielkie **(C.1)** stężenie tych składników było porównywalne do stężenia obserwowanego w Jeziorze Łebsko **(C.7, C.8)**. Natomiast w stawie Łabędzim znajdującym się na terenie miasta Słupska koncentracja związków fosforu była najwyższa spośród wszystkich badanych zbiorników wodnych o charakterze wód lenitycznych **(C.5)**. Z kolei stężenie $N\text{-}NH_4$ (azotu amonowego) było najwyższe w wodzie podpowierzchniowej morskiej, ale także było wysokie w wodzie rzeki Łeby.

Niezależnie od obiektu badań (wody śródlądowe lotyczne, lenityczne, wody morskie) wszystkie związki azotu i fosforu akumulowały się w wyższym stopniu w mikrowarstwie powierzchniowej wody niż w wodzie podpowierzchniowej **(C.1, C.7, C.8)**. Stwierdzono na podstawie wartości średnich z wielolecia, że im wyższe było stężenie pierwiastków biogenicznych w wodzie podpowierzchniowej, to tym wyższe było ich stężenie w mikrowarstwie powierzchniowej. Oznacza to, że istotny wpływ na koncentrację tych pierwiastków w mikrowarstwie ma ich zawartość w SSW, co związane jest z trofią tych zbiorników. **Powyższe stwierdzenia potwierdzają słuszność hipotezy h3, zgodnie z którą skład chemiczny SML jest zależny od składu chemicznego SSW**. Prawdopodobnie związane jest to z wysoką zdolnością SML do wzbogacania substancji biogenicznych. Wynika to z czynników takich jak: siły fizyczne napięcia powierzchniowego, kohezji, adhezji, które zatrzymują w SML materię w postaci zawiesiny, powodując jej akumulację, wynika też z wysokiej akumulacji i metabolizmu mikroorganizmów neustonowych mogących uwalniać jony substancji biogenicznych do SML oraz transportu materii z tonii wodnej do SML na drodze unoszenia wraz z pęcherzykami gazowymi,

konwekcji, *upwellingu*, cyrkulacji Langmuir'a (Kostrzewska – Szlakowska 2003, Norkrans 1980, **C.2**).

Do badań akumulacji parametrów chemicznych i biologicznych w mikrowarstwie powierzchniowej stosuje się współczynnik wzbogacenia (EF). Stanowi on iloraz stężenia składnika w SML do stężenia w SSW (Estep i wsp. 1985). Uzyskane w ten sposób współczynniki wzbogacenia nie są jednolite. Różnią się one w zależności od typu wody, sezonu, pory dnia, właściwości fizykochemicznych zbiornika wodnego, wpływu czynników zewnętrznych i środowiskowych oraz bytujących organizmów wodnych neustonowych i planktonowych (Norkans 1980, Kostrzewska – Szlakowska 2003, **C.2, C5, C.8**).

Zebrane dane dotyczące akumulacji substancji biogenicznych w wodach lenitycznych i lotycznych śródlądowych oraz w wodach Morza Bałtyckiego pozwalają stwierdzić, że mikrowarstwa powierzchniowa wody morskiej wykazywała wyższe współczynniki wzbogacenia niż mikrowarstwy pozostałych badanych obiektów **(C.7)**. Dotyczyło to w szczególności form ogólnych i organicznych pierwiastków biogenicznych (P-tot, P-org, N-tot, N-org), dla których współczynnik wzbogacenia przekraczał wartość 3. Wody morskie zawierały w wodzie podpowierzchniowej (SSW) najniższe stężenia materii organicznej (P-org i N-org). Mikrowarstwa powierzchniowa wód morskich wykazała znaczną zdolność do akumulacji P-org i N-org, większą niż wody śródlądowe prawdopodobnie ze względu na niską zawartość tych substancji w warstwie SSW **(C.7)**. **Powyższe obserwacje potwierdziły słuszność hipotezy h1, że SML wód lotycznych, lenitycznych i morskich ma różne właściwości chemiczne. Również skład chemiczny SML zgodnie z hipotezą h3 zależy od składu SSW, stąd zawartość materii organicznej w SSW wpływa na akumulację tych składników w SML.** W porównawczym jeziorze Dołgie Wielkie uzyskany współczynnik wzbogacenia dla P-tot wynosił jedynie EF=1,74 **(C.1)**, jest to wartość porównywalna z wynikiem uzyskanym dla jeziora Łebsko. Najwyższe współczynniki wzbogacenia uzyskiwano dla form organicznych w wodach morskich: $EF_{P\text{-}org}$=3,79 i $EF_{N\text{-}org}$=3,37. Te stosunkowo wysokie współczynniki wzbogacenia potwierdzają hipotezę, że wody o niskiej zawartości materii organicznej mają większą zdolność do akumulacji tych substancji w SML. Zauważalne jest, że uzyskana wartość z jeziora Dołgie Wielkie również daje wysoką wartość $EF_{P\text{-}org}$= 3,22, ponieważ zawartość w warstwie SSW była stosunkowo niska **(C.1)**. Nawiązując do badań Antonowicza (2014) bardzo wysokie współczynniki wzbogacenia uzyskano (dla $P\text{-}PO_4$ EF=10,9 dla $N\text{-}NH_4$ EF=16,9 i dla $N\text{-}NO_3$ EF=7,8) w mezotroficznym jeziorze Gubisz. Zgodne to jest z badaniami

prowadzonymi przez Hillbricht - Ilkowską i Kostrzewską - Szlakowską (2004), które w jeziorze mezotroficznym stwierdziły wyższe współczynniki wzbogacenia dla N-tot i P-tot niż w jeziorze eutroficznym. Wskazuje to na ograniczoną możliwość gromadzenia substancji biogenicznych w mikrowarstwie powierzchniowej wody. Ograniczona pojemność SML prawdopodobnie może wynikać z ogólnej zasady w przyrodzie, że każdy układ dąży do równowagi. Prawdopodobnie, następuje akumulacja w SML substancji chemicznych i mikroorganizmów, ale gdy zostaną przekroczone możliwe do utrzymania w SML stężenia następuje usuwanie tych substancji z tego ekotonu zgodnie z gradientem stężeń lub przez mikroorganizmy. Częściowo wyjaśnia to analiza danych z doświadczenia dobowego (**C.6**), gdzie obserwowano wysokie stężenia utrzymujące się do kilku godzin dla chlorofilu *a* czy Cu, Ni, Zn, Se, które następnie gwałtownie malały. Również w doświadczeniach dobowych (**C.1, C.6**) zaobserwowano, że uzyskiwane wysokie i niskie akumulacje oscylują wokół wartości średniej, i w ten sposób dążą do uzyskania stanu równowagi.

Podsumowując zauważalne jest, że związki azotu i fosforu akumulują się praktycznie we wszystkich przypadkach w mikrowarstwie powierzchniowej wody niezależnie od typu wód śródlądowych czy morskich, jednak akumulacja ta nie jest jednolita i wody o niskiej zawartości substancji organicznej w warstwie SSW akumulują zwykle większe ilości P-org i N-org w SML w stosunku do ich koncentracji w SSW. Podobnie jest w przypadku pozostałych form fosforu i azotu. Oznacza to, że możliwości akumulacyjne mikrowarstwy powierzchniowej badanych ekosystemów wodnych są ograniczone. Istotny wpływ na ich zawartość w mikrowarstwie ma ich ilość w toni wodnej.

Wzbogacanie metali śladowych w mikrowarstwie powierzchniowej wody oraz porównanie ich zawartości w wodzie podpowierzchniowej badanych obiektów

Badane obiekty należą pod względem stężeń metali ciężkich do akwenów względnie nimi niezanieczyszczonych. Według Duffus (2002) metale występujące w stężeniach poniżej 1 ppm uznaje się za metale śladowe. Badaniami objęto następujące pierwiastki: Ag, Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Li, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn oraz As i Se. Stężenia takich metali śladowych jak: Al, Mn, Fe, Ni, Cu, Pb w wodzie morskiej w SSW były zwykle niższe niż w wodach śródlądowych lenitycznych oraz lotycznych estuarium jeziora Łebsko. Stwierdzono, że rzeka Łeba dostarczała do tego estuarium

wysoki ładunek Al, Cu, Fe **(C.8)**. Stężenia metali śladowych z jeziora Łebsko **(C.8)** korespondują z zakresem stężeń obserwowanych w sąsiadującym jeziorze Dołgie Wielkie **(C.2)**.

Porównując obiekty o różnym stopniu antropopresji t.j., jezioro Dołgie Wielkie i staw Łabędzi w Słupsku **(C.2 i C.5)** stwierdzono wyższe stężenia Cr, Co, Cu, Cd i Pb w wodzie podpowierzchniowej w stawie miejskim, jedynie stężenie Zn było nieco niższe. Pozostałe pierwiastki: Mn i Ni wykazywały stężenia porównywalne.

Jezioro Gubisz, będące jeziorem mezotroficznym **(C.6)** charakteryzowało się niższą zawartością badanych metali w odniesieniu do obydwu porównywanych obiektów w wodzie podpowierzchniowej. Jedynie w przypadku Co stwierdzono wyższą jego zawartość w porównaniu do jeziora Dołgie Wielkie **(C.2)** i stawu Łabędziego **(C.5)**.

Zasadniczo wszystkie metale śladowe, a także As i Se akumulują się w mikrowarstwie powierzchniowej wody w wyższych stężeniach niż obserwuje się to w toni wodnej **(C.2, C.5, C.6, C.8)**. Średnie współczynniki wzbogacenia dla badanych metali wahały się w zakresie EF = 1,37 – 6,52. Do pierwiastków, które często wykazywały wysokie współczynniki wzbogacenia (EF) można zaliczyć: Mn, Pb, Fe, Cd, Co **(C.2, C.5, C.6)**. Przykładowo w badaniach Antonowicza (2012) w skrajnych przypadkach Cd wykazywał bardzo wysokie współczynniki wzbogacenia EF = 121,9 gdy SML pobierano techniką szklanej płyty (cieńsza mikrowarstwa), w przypadku pobierania prób mikrowarstwy za pomocą siatki Garretta (grubsza mikrowarstwa) EF = 30,5. Spośród trzech badanych obszarów wód lenitycznych: jezioro Dołgie Wielkie, Gubisz i staw Łabędzi zazwyczaj wyższe współczynniki wzbogacenia uzyskiwano w obiektach o niższej zawartości tych metali w warstwie SSW, co sugeruje, że niska zawartość w SSW wpływa na wysokie wartości współczynników wzbogacenia w SML. Zazwyczaj w przypadkach gdy obserwowano podobne stężenia w SSW metalu w różnych zbiornikach np. Cr, Mn w jeziorze Dołgie Wielkie i Stawie Łabędzim, nie wiązało się to z uzyskaniem podobnego EF. Wartości współczynników wzbogacenia uzyskane dla różnych wód nie były identyczne. **Powyższe obserwacje potwierdzają słuszność hipotezy h1 jak również h3.** Uzyskane badania wskazują, że SML musi mieć ograniczoną pojemność, ponieważ pojawiają się bardzo wysokie stężenia w SML, ale jednak nie utrzymują się one trwale jak w doświadczeniu dobowym (**C.6**) i po przekroczeniu pewnych wartości układ dąży do stanu równowagi uwalniając nadmiar metali, które mogą opadać w dół zbiornika.

Do badania akumulacji metali śladowych w SML z uwzględnieniem dynamiki sezonowej, wybrano dwa obiekty o różnej antropopresji: staw Łabędzi w mieście Słupsk (jest to największy staw w mieście) oraz jezioro Dołgie Wielkie znajdujące się na terenie Słowińskiego Parku Narodowego. W obydwu obiektach obserwowano wysokie stężenia Co, Cr, Mn, Pb, Zn w mikrowarstwie powierzchniowej w okresie zimowo-wiosennym, natomiast w jeziorze Dołgie Wielkie wysokie wartości stężenia tych metali również obserwowano dodatkowo latem **(C.2 i C.5**). Zmiany sezonowe stężeń Ag, Cr, Cu w jeziorze Dołgie Wielkie oraz Cu, Ni, Pb w stawie Łabędzim, w obydwu badanych warstwach (SSW i SML), wykazywały podobną zmienność w poszczególnych sezonach badawczych. **Istnienie sezonowej dynamiki metali w SML potwierdza hipotezę h5.** Oznacza to, że koncentracja tych metali w warstwie SSW wpływa na zawartość ich w SML podobnie jak w przypadku substancji biogenicznych. Dużą zdolność wiązania metali w SML, wykazuje materia organiczna oraz bioakumulacja przez mikroorganizmy neustonowe w swoich komórkach. Metale są unoszone do SML na powierzchni pęcherzków gazowych, oraz w procesach akumulacji SML z toni wodnej opisanych w części wstępnej (Norkrans 1980, Kostrzewska-Szlakowska 2003). Stwierdzono, że bakterie i glony wykazują wysoką bioakumulację metali (**C.2**, González – Dávila 1995, Rajfur 2013) co naturalnie zwiększa stężenie metali śladowych w SML w przypadkach gdy występuje ich akumulacja w SML.

Na uwagę zasługują zmiany sezonowe stężenia Pb w mikrowarstwie powierzchniowej wody stawu Łabędziego i jeziora Dołgie Wielkie. W okresie zimowym stężenia tego metalu, jak również kilku innych badanych metali, były najwyższe w obydwu obiektach, natomiast jesienią równie wysokie stężenie Pb obserwowano tylko w stawie Łabędzim, a w przypadku Cd wyższe niż zimą **(C.2 i C.5)**. Prawdopodobnie przyczyną tego jest fakt, że jesień i zima są okresem grzewczym i do atmosfery dostaje się wiele pierwiastków, w tym metale takie jak Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb (Walna i Siepak 1999). Metale te z atmosfery przenikają do wody, ulegając w pierwszym rzędzie akumulacji w SML. Stąd wysokie stężenia zanieczyszczeń takich jak metale śladowe w opadzie atmosferycznym może być czynnikiem determinującym ich stężenie i akumulację w SML.

Ponieważ jezioro Dołgie Wielkie znajduje się na terenie Słowińskiego Parku Narodowego jest więc odizolowane od wpływów antropogenicznych stąd można przypuszczać, że stwierdzone wysokie stężenia Ni w okresie zimowym oraz Pb we wszystkich okresach badawczych (mimo niskich wartości wiosną i latem w SSW) **(C.2)** mogło być spowodowane napływem tych zanieczyszczeń drogą atmosferyczną z dużych odległości.

Badane obiekty wodne znajdują się w obszarze nisko zanieczyszczonym badanymi metalami śladowymi. Źródła zanieczyszczeń stanowią głównie wody płynące, dostarczające te metale do estuarium z lądu, portu morskiego i miasta Łeba oraz Słupsk. Zasadniczo wszystkie badane metale śladowe akumulują się w mikrowarstwie powierzchniowej, wykazując wyższe stężenia niż obserwuje się w SSW. Podlegają one również dynamice sezonowej. Istotnym elementem wpływającym na ich akumulację jest rodzaj wód i ich zasobność w składniki chemiczne i biologiczne (wody morskie – śródlądowe). Jest prawdopodobne, że w ekosystemach niezanieczyszczonych istotniejszym źródłem metali śladowych w SML jest ich zawartość w wodzie podpowierzchniowej, jednak również ważnym elementem jest dostępność metali śladowych w atmosferze. W przypadku dużego zanieczyszczenia atmosferycznego prawdopodobnie może okazać się elementem przeważającym. Akumulacja badanych metali śladowych w mikrowarstwie powierzchniowej wody analizowanych ekosystemów jest ograniczona, ponieważ ekoton dąży do stanu równowagi.

Akumulacja makroelementów w mikrowarstwie powierzchniowej badanych ekosystemów

Istnieje grupa metali i niemetali, występujących w stężeniach powyżej 1 ppm, które nie ulegają akumulacji w mikrowarstwie powierzchniowej wody lub też ich akumulacja występuje okresowo i w niewielkim stopniu **(C.3, C.4, C.6, C.8)**. W środowisku wodnym występują one w postaci jonowej, lub związanej z materią organiczną, ewentualnie w postaci związków nieorganicznych nierozpuszczalnych w wodzie i powoli opadających. Z przeprowadzonych badań wynika, że do tej grupy należą: K, Na, Ca, Mg, Cl^-, SO_4^{2-}. W prezentowanych badaniach nie stwierdzono również zdolności do akumulowania w SML dla Sr, F^-, Br^-, których stężenia w wodach śródlądowych są zwykle mniejsze niż 1 ppm.

Przeprowadzone badania wykazały, że stężenie jonów Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} w SML bardzo często było nieco mniejsze niż w SSW, na co wskazuje zakres wartości współczynników wzbogacenia EF = 0,96 – 1,06. Natomiast stężenia jonów Cl^-, F^-, Br^-, SO_4^{2-} w SML badanych obiektów było nieznacznie większe niż w SSW (EF = 1,03 – 1,05) (**C.8**). W przypadku badań tych samych składników oznaczanych jako całkowite stężenie (formy rozpuszczone i nierozpuszczone, zakumulowane w planktonie) prowadzone metodami spektrometrii mass oraz spektrofotometrii

absorpcji atomowej wskazywały nieco wyższe współczynniki wzbogacenia dla Na, K, Ca, Mg: EF = 0,99 – 1,41 **(C.3, C.4, C.6)**. Oznacza to, że zawartość ogólna metali w SML jest większa niż metali w formie jonowej, a więc część metali zostaje prawdopodobnie bioakumulowana przez organizmy bytujące w mikrowarstwie powierzchniowej i wbudowana w ich strukturę organiczną.

Spośród badanych makroskładników na uwagę zasługuje Mg, który jest podstawowym składnikiem układu porfirynowego chlorofilu *a*, stąd akumulacja w SML chlorofilu *a* może być ściśle powiązana z pobieraniem Mg przez fitoplankton w cyklu dobowym **(C.6)**, jak i w cyklu sezonowym **(C.2, C.3, C.4)**. W okresie wiosennym stwierdzono zależność między akumulacją Mg w SML a rozwojem fitoplanktonu i fitoneustonu w stawach miasta Słupsk **(C.4)**. Ze wzrostem stężenia Mg wzrastała koncentracja chlorofilu *a*. Analogicznie w jeziorze Dołgie Wielkie, wzrost stężenia Mg w okresie letnim **(C.3)** silnie dodatnio korelował ze stężeniem chlorofilu *a* **(C.2)**.

Czynnikiem sprzyjającym akumulacji Ca, Mg i Na w SML może być niskie pH wody oraz niskie stężenie tych pierwiastków. Potwierdzają to badania prowadzone przez Knulst i wsp. (1997) na mezo - humusowym jeziorze w Norwegii, którzy uzyskali następujące dane: EF = Ca 0,9 – 2,1, Mg 0,8 – 1,7 i Na 1,0 – 1,5. Badania te mogą wyjaśniać dlaczego w jeziorze Gubisz uzyskano wyższe współczynniki wzbogacenia dla K, Mg i Ca, mieszczące się w zakresie od 1,03 do 1,41, przy czym ta najwyższa wartość odpowiadała akumulacji Ca. Odczyn wody w jeziorze Gubisz w porównaniu z pozostałymi badanymi obiektami był najniższy i wynosił 6,8 **(C.6)**.

Porównanie akumulacji substancji biogenicznych, metali śladowych i makroskładników w SML potwierdza hipotezę h6, że akumulacja tych grup jest różna w SML. Metale śladowe, substancje biogeniczne występowały często w znacznie wyższych stężeniach w SML niż w tonii wodnej, natomiast makroskładniki występowały w porównywalnych stężeniach w obu warstwach SML i SSW.

Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że makroelementy takie jak Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} nie akumulowały się w formie jonowej w SML badanych ekosystemów. Podobną właściwość stwierdzono dla Sr. Makroskładniki badane jako całkowita zawartość w niewielkim stopniu akumulowały się w SML, a jeżeli dochodziło do ich akumulacji w SML to prawdopodobnie w formie związanej z ożywioną lub nieożywioną materią organiczną, czyli były bioakumulowane przez organizmy występujące w tej mikrowarstwie. Wzrost zawartości fitoneustonu w mikrowarstwie powierzchniowej mógł czasowo powodować wzrost stężenia magnezu całkowitego.

Nie stwierdzono akumulacji w SML anionów takich jak Cl^-, F^-, Br^-, SO_4^{2-} niezależnie od typu wód śródlądowych czy morskich.

Porównanie zasolenia, przewodności elektrolitycznej i poziomu pH w mikrowarstwie powierzchniowej wody i w wodzie podpowierzchniowej

Zasolenie jest istotnym elementem różnicującym wody w estuarium. Na podstawie poziomu zasolenia możliwe jest szacowanie zasięgu wód morskich i słodkich w płaszczyźnie horyzontalnej estuarium **(C.7 i C.8)**. W badanym estuarium jeziora Łebsko zasolenie w Morzu Bałtyckim było 150 razy większe niż w rzece Łeba przed wejściem do jeziora Łebsko. W estuarium jeziora Łebsko zaobserwowano horyzontalny gradient zasolenia t.j. zmniejszające się zasolenie od stanowisk usytuowanych na Morzu Bałtyckim, kanale portowym, na obszarze jeziora, wzdłuż linii łączącej wpływ z odpływem rzeki z jeziora, uzyskując najniższe wartości charakterystyczne dla wód słodkich w ujściu rzeki Łeby do jeziora i w samej rzece **(C.7)**. Zasolenie można mierzyć poprzez analizowanie przewodności elektrolitycznej lub badanie stężenia jonów Cl^- (IOC, 2010). Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że przewodność elektrolityczna ma zbliżoną wartość lub nieco niższą w SML jak w SSW (EF = 0,96) **(C.1)**, EF=0,94 **(C.8)**. Prawdopodobnie jest to związane z tym, że w wodach słonych i słonawych, takich jak estuaria, wartość przewodności elektrolitycznej jest zdeterminowana przez stężenie jonów Cl^-, których zawartość w SML jest nico niższa niż w SSW.

Również odczyn wody w SML był nieco niższy niż w SSW: EF=0,98 **(C.8)**, EF=0,97 **(C.1)**. Wyjaśniać to może, że metale alkaliczne takie jak: Ca, Mg, Na, K i Sr nie akumulowały się lub akumulowały się tylko w niewielkim stopniu w SML w stosunku do SSW, natomiast większość metali śladowych akumulowała się w SML. Jony metali śladowych w wyniku hydrolizy wiążą jony wodorotlenowe stąd pH było nieco niższe w SML.

Obecność jonów Cl^- wpływa w istotny sposób na zasolenie i przewodnictwo elektrolityczne wody w badanych ekosystemach. Natomiast obecność metali alkalicznych i metali śladowych tylko nieznacznie wpływa na zróżnicowanie odczynu wody w mikrowarstwie powierzchniowej i w wodzie podpowierzchniowej powodując nieco niższą wartość pH w SML.

Struktura badanej mikrowarstwy powierzchniowej wody

Doświadczenie dobowe przeprowadzone na jeziorze Dołgie Wielkie, potwierdza laminarną strukturę mikrowarstwy powierzchniowej wody. Wynika to z analizy współczynników wzbogacenia opartych o stężenia pierwiastków biogenicznych dla dwóch pobranych mikrowarstw cieńszej o grubości: 80 – 115 µm i grubszej 250 – 300 µm **(C.1)**. Jednoznacznie wszystkie formy fosforu ulegały zróżnicowaniu stężeń w tych dwóch badanych mikrowarstwach, przy czym formy te akumulowały się w wyższym stopniu w cieńszej SML. Przykładowo formy organiczne fosforu osiągały najwyższe wartości EF= 5,15 w warstwie o grubości 80 – 115 µm, natomiast w warstwie 250 – 300 µm uzyskane współczynniki były znacznie niższe EF = 3,22 **(C.1)**. Podobne zróżnicowanie stężeń stwierdzono w przypadku badanych związków N-tot, N-org, $N\text{-}NH_4$, a także niektórych metali śladowych: Cd, Cu, Mn, Pb, Zn w badaniach prowadzonych przez Antonowicza i wsp. (2010) i (2012). Najwyższą akumulację tych składników obserwowano w cieńszej warstwie SML o grubości 80 – 115 µm. Z danych literaturowych wynika, że chlorofil *a* nie wzbogaca się mikrowarstwie cieńszej (o grubości 80 - 115 µm licząc od lustra wody) w porównaniu do stężeń obserwowanych w SSW (Antonowicz 2012). Natomiast w mikrowarstwie pobranej za pomocą siatki Garretta (250 – 300 µm) jednoznacznie stwierdza się wysokie współczynniki wzbogacenia dla chlorofilu *a* **(C.2, C.5, C.6, C.7, C.8)**. Obserwacje te są zgodne z modelem zaprezentowanym w pracy Hardy (1999), w którym fitoneuston znajduje się w niżej położonych warstwach SML. Wnioski dotyczące struktury badanej SML są zgodne z badaniami Norkrans (1980), która również wskazują za najbardziej prawdopodobną budowę laminarną mikrowarstwy powierzchniowej wody.

Prawdopodobnie fitoneuston unika najbardziej zewnętrznych warstw SML ze względu na zbyt silną radiację słoneczną i wysokie koncentracje toksycznych metali śladowych. Doświadczenia dobowe prowadzone na jeziorze Gubisz wskazują, że w okresach najsilniejszej radiacji słonecznej fitoplankton unika przebywania w SML **(C.7)**. Stwierdzono natomiast, że w okresach o niskiej radiacji słonecznej przy zachmurzonym niebie, w nocy, wieczorem, stężenie chlorofilu wzrastało często w SML **(C.7)**. Również w badaniach prowadzonych przez Antonowicza (2012) stwierdzono ujemną korelację między stężeniem chlorofilu *a* a koncentracją Cd i Pb wskazującą na negatywną rekację fitoneustonu na wysoki poziom wyżej wymienionych metali śladowych w SML.

Potwierdzono zróżnicowanie stężeń substancji biogenicznych oraz metali śladowych w SML oraz istnienie laminarnej struktury badanej mikrowarstwy powierzchniowej. Fitoneuston prawdopodobnie unika najbardziej zewnętrznych obszarów SML, ze względu na wysokie stężenia toksycznych metali śladowych i wysoką radiację słoneczną.

Akumulacja chlorofilu *a* oraz feofityny w mikrowarstwie powierzchniowej wody

Stężenia chlorofilu *a* w warstwie SSW badanych ekosystemów wodnych było zróżnicowane. Spośród badanych obiektów najniższe wartości stężenia chlorofilu *a* w SSW stwierdzono w jeziorze mezotroficznym Gubisz, gdzie wynosiło ono jedynie 10,2 µg dm^{-3} **(C.6)**. W wodzie morskiej stężenie chlorofilu wynosiło 22,7 µg dm^{-3}, natomiast w wodach śródlądowych lotycznych słodkich (rzeka Łeba) było dwukrotnie większe niż w wodzie morskiej (44,9 µg dm^{-3}), a w wodach słonawych lotycznych kanału portowego i lenitycznych jeziora Łebsko wartości jego były porównywalne i wynosiły średnio 54,3 µg dm^{-3} **(C.7)**. Wyniki te korespondują z danymi uzyskanymi w badaniach prowadzonych w 2012 r **(C.8)**. Dla porównania w jeziorze Dołgie Wielkie stężenie chlorofilu *a* wynosiło 30,4 µg dm^{-3} **(C.2)**, a w stawie miejskim 43,7 µg dm^{-3} **(C.5)**.

Chlorofil *a* będący indykatorem biomasy fitoplanktonu (Hambrook - Berkman i Canova, 2007) akumuluje się w mikrowarstwie powierzchniowej o grubości 250 – 300 µm pobranej siatką Garretta w wyższym stopniu niż w wodzie podpowierzchniowej **(C.2, C.5, C.6)**. W stawie Łabędzim współczynnik wzbogacenia chlorofilu *a* w mikrowarstwie pobranej siatką Garretta wynosił średnio 1,83 **(C.5)**, w jeziorze Dołgie Wielkie 3,15 **(C.2)**, w jeziorze Gubisz 20,0 **(C.6)** a w jeziorze Łebsko 2,52 **(C.8)**. Uwzględniając charakter wód przepływających przez jezioro Łebsko to współczynnik wzbogacenia (grubszej) mikrowarstwy powierzchniowej w chlorofil *a* w wodach lotycznych wynosił 1,34 (rzeka Łeba przed wejściem do jeziora Łebsko) i 1,74 w kanale portowym, w wodach lenitycznych średnio 1,98 a w wodach Morza Bałtyckiego średnia wartość wynosiła 2,73 **(C.7). Powyższe obserwacje dowodzą słuszności hipotezy h1 jak również hipotezy h7.**

Na podstawie przeprowadzonych badań dowiedziono, że w akwenach o niskiej zawartości chlorofilu *a* w wodzie podpowierzchniowej obserwuje się najwyższą jego akumulację w SML. W prowadzonych badaniach takie wartości uzyskano dla jeziora Gubisz przy współczynniku

wzbogacenia 20,0 (**C.6**) a w Morzu Bałtyckim 1,74 na stanowisku oddalonym od zanieczyszczeń portowych i wpływów wody pochodzącej z jeziora Łebsko (**C.7**). Może to wyjaśniać dlaczego na stanowisku morskim, usytuowanym w pobliżu portu w Łebie i towarzyszącym portowi zanieczyszczeniom lądowym, współczynnik wzbogacenia dla chlorofilu *a* był dwukrotnie większy (EF = 3,17) (**C.7). Dowodzi to słuszności hipotezy h3 wskazującej na istotny wpływ warstwy SSW na akumulację materii w SML w tym przypadku chlorofilu *a*.** Rzeka Łeba, port i jezioro Łebsko wprowadzają kanałem portowym do morza znaczne ilości substancji biogenicznych, metali śladowych, fitoplanktonu z wód śródlądowych, który ginie, a w jego miejsce pojawia się fitoplankton morski. Stąd obseruje się akumulację chlorofilu *a* na tym stanowisku a fitoplankton ma cechy morskie i śródlądowe. Oddalając się od portu, przeżywają jedynie euryhalinowe gatunki *np. Desmmodesmus communis* i na stanowisku oddalonym od portu fitoplankton ma skład taksonomiczny charakterystyczny dla wód morskich **(C.7 i C.8). Powyższe obserwacje potwierdzają słuszność hipotezy h7 wskazującej, że zróżnicowany dynamiczny charakter estuarium, szczególnie horyzontalny gradient zasolenia i wynikające z tego różnice w składzie wód wpływają na biologiczne i chemiczne właściwości poszczególnych obszarów wód estuarium.** W pozostałych obszarach wód śródlądowych lotycznych i lenitycznych tak wysokich wartości EF jak w jeziorze Gubisz i Morzu Bałtyckim nie obserwowano. Częściowo wyjaśniają to badania Kostrzewskiej – Szlakowskiej (2005) dostarczające danych o wartościach EF chlorofilu *a* dla jeziora mezotroficznego, który wynosił 6.3, natomiast w porównywanym jeziorze eutroficznym wynosił on jedynie 1,2. Autorka stwierdziła, że chlorofil i substancje biogeniczne akumulują się w wyższym stopniu w SML jeziora mezotroficznego niż jeziora eutroficznego. Badania prowadzone przez Kostrzewską – Szlakowską (2005) korespondują z uzyskanymi wynikami w publikacjach **(C.7, C.8, C.6)**, przy czym należy uwzględnić, że autorka badała SML o większej grubości pobraną techniką płyty Larsson'a (niż pobierana SML za pomocą siatki Garretta). Ponadto skład fitoplanktonu i fitoneustonu diametralnie różni się na stanowiskach wód lotycznych, letnityczych śródlądowych, oraz wód Morza Bałtyckiego. Nasuwa się wniosek, że choć czynnikiem determinującym wysokie EF dla chlorofilu *a* zawartego w komórkach fitoplanktonu i fitoneustonu jest jego niska zawartość w SSW, a także niska zawartość substancji biogenicznych, to mechanizm akumulacji chlorofilu *a* prawdopodobnie związany jest z tym, że mikroorganizmy fitoneustonowe gromadzą się w warstwie SML, ponieważ jest tam duży dostęp do substancji biogenicznych, natomiast obserwowany fitoneuston w różnych obszarach wód nie jest jednolity. **Powyższe**

obserwacje dowodzą słuszności hipotezy h.6. Zupełnie odmienne grupy fitoneustonu, o odmiennych preferencjach środowiskowych zasiedlają SML: mezotroficznego jeziora Gubisz i Morza Bałtyckiego **(C.6 i C.8)**.

Chlorofil a wykazuje wyższe stężenie w mikrowarstwie powierzchniowej wody niż obserwuje się to w SSW. W wodach zawierających niską biomasę fitoplanktonu w wodzie podpowierzchniowej obserwuje się wysoką akumulację chlorofilu w SML. Mechanizm akumulacji chlorofilu a prawdopodobnie związany jest z tym, że mikroorganizmy fitoneustonowe gromadzą się w warstwie SML ponieważ jest tam duży dostęp do substancji biogenicznych. Bytujący w SML fitoneuston wód morskich, śródlądowych lotycznych i lenitycznych ze względu na różny skład taksonomiczny fitoplanktonu: jakościowy i ilościowy a w związku z tym różne preferencje środowiskowe tych mikroorganizmów wynikające ze składu chemicznego wody, może wpływać na rożnicowanie się stopnia akumulacji fitoneustonu w SML.

Feofityna stanowi produkt rozkładu chlorofilu *a* i bierze udział w przenoszeniu elektronów w fazie jasnej fotosyntezy. Wysoki udział feofityny związany jest ze słabą kondycją fitoplanktonu, a także jego obumieraniem. W estuarium jeziora Łebsko zaobserwowano, że stężenie feofityny było wyższe w SML niż SSW w wodach morskich i wodach jeziornych. W wodach lotycznych (rzeka Łeba) natomiast stężenia te były porównywalne. W warstwie SSW stężenia tego składnika zmieniały się zgodnie z szeregiem rosnącym: wody morskie < wody rzeczne < wody jeziorne. Analogiczny rozkład miało stężenie chlorofilu *a*, stąd można przypuszczać, że w mieszających się na obszarze jeziora Łebsko wodach morskich i rzecznych, ze względu na towarzyszącą temu wysoką żyzność wody jeziornej, obserwuje się znaczny wzrost fitoplanktonu ale są to jednocześnie niestabilne warunki w efekcie czego obserwuje się wysoką śmiertelność fitoplanktonu. Wskazuje to na przebudowę składu taksonomicznego w wyniku wzrostu zasolenia (wysoka wartość feofityny) **(C.8)**. Najwyższy współczynnik wzbogacenia dla feofityny stwierdzono na stanowiskach morskich i jednocześnie obserwowano na tych stanowiskach niskie stężenia chlorofilu *a* w SML i SSW **(C.8)**. Wskazuje to na niską odporność fitoneustonu morskiego na stresogenne czynniki w SML.

Feofityna stanowi wskaźnik kondycji fitoplanktonu. Występuje w SML w wyższych stężeniach niż w SSW co wskazuje na trudne warunki bytowe dla fitoplanktonu panujące w SML.

Fitoneuston i fitoplankton w badanych ekosystemach wodnych

Fitoneuston stanowią mikroorganizmy fitoplanktonowe bytujące w mikrowarstwie powierzchniowej czasowo lub na stałe. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że fitoneuston występuje w wyższych ilościach i w większej biomasie niż fitoplankton bytujący w SSW **(C.5, C.7, C.8)**. Wyniki biomasy fitoplanktonu i fitoneustonu odpowiadają zaprezentowanym wyżej wynikom stężenia chlorofilu *a* **(C.2, C.6, C.8)**. Badania prowadzone za pomocą dwóch metod poboru SML o różnych grubościach uwidaczniają, że chlorofil *a* akumuluje się w wyższym stopniu w grubszej mikrowarstwie powierzchniowej wody pobranej metodą siatki Garretta niż w wodzie podpowierzchniowej **(C.2, C.5, C.6, C.7, C.8)**.

W celu porównania właściwości SML badano wody o różnych parametrach chemicznych w tym o różnym poziomie trofii w obrębie wód lenitycznych, lotycznych oraz wód morskich.

W lobeliowym jeziorze Gubisz skład taksonomiczny w SML i SSW obejmował przedstawicieli: Bacillariophyceae, Chlorophyceae, Chrysophyceae, Conjugatophyceae, Cyanobacteria, Dinophyceae oraz Euglenophyceae. Najliczniej występowały w SML *Zygnema stellinum*, a w SSW *Euastrum didelta* oraz *Spirogyra* sp. przedstawiciele Conjugatophyceae. W SML wysokie liczebności uzyskano także dla *Rhoicosphenia abbreviata* przedstawiciela Bacillariophyceae *oraz dla Elakatothrix genevensis* przedstawiciela Chlorophycae **(C.6)**.

Otrzymane wyniki badań prowadzonych na jeziorze Dołgie Wielkie wskazują, iż fitoplankton reprezentowany był przez Bacillariophyceae, Chlorophyta, Conjugatophyceae, Cyjanobacteria i Dinophyceae. Najliczniej występowała *Aulacoseira granulata* przedstawiciel Bacillariophyceae stanowiąc 21% liczebności **(C.2)**.

W hipertroficznym stawie Łabędzim fitoneuston reprezentowały: Bacillariophyceae, Cyanobacteria, Chlorophyta, Euglenophyta. W skład fitoplanktonu wchodziły Bacillariophyceae, Chrysophyceae, Chlorophyta, Euglenophyta. Najbardziej popularnym gatunkiem był przedstawiciel Bacilariophyceae - *Asterionella formosa* występujący w obu warstwach stanowiąc 37% liczebności w SML oraz 32% w SSW oraz przedstawiciel Chrysophyce - *Dinobryon divergens*, występował głównie w SSW stanowiąc 26% liczebności **(C.5)**.

Zebrane dane fizykochemiczne dotyczące trofii w badanych zbiornikach porównawczych: mezotroficznym jeziorze Gubisz, eutroficznym jeziorze Dołgie Wielkie i hipertroficznym stawie Łabędzim potwierdziły występowanie gatunków charakterystycznych odpowiednio dla tych trofii, zgodnie z klasyfikacją Brettum i Andersen (2005) **(C.2, C.5, C.6)**. W jeziorze Gubisz stwierdzono gatunki charakterystyczne dla jezior ultraoligotroficznych, oligotroficznych i mezotroficznych, takie jak: *Cosmarium* sp., *Dinobryon* sp., *Peridinium bipes* **(C.8)**, w jeziorze Dołgie Wielkie charakterystyczne dla wód eutroficznych: *Asterionella formosa*, *Scenedesmus acuminatus*, *S. quadricauda*, *Chroococcus limneticu*s, *Microcystis aeruginosa*, *M. wesenbergii* oraz *Planktothrix agardhii* **(C.2),** a w stawie Łabędzim stwierdzono gatunki będące indykatorami dla wód polieutroficznych / hypereutroficznych takie jak: *Koliella longiseta, Scenedesmus quadricauda, S. acuminatus, Pediastrum duplex, Tetraedron caudatum, Euglena* sp. **(C.5)**.

Jezioro Łebsko stanowi obiekt eutroficzny w którym mieszają się słone wody morskie, słodkie wody rzeczne i słonawe wody jeziorne **(C.8)**. W badanym estuarium dynamicznie ścierają się wody morskie ze słodkimi, co uzasadnia podział tych wód na trzy obszary ze względu na poziom zasolenia (morskie, słonawe i słodkie). W efekcie badane obszary różnią się między sobą składem chemicznym wody i taksonomicznym fitoplanktonu oraz fitoneustonu. Co więcej, ten urozmaicony ekosystem zawierając obszary o charakterze lotycznym i lenitycznym, dodatkowo urozmaica skład taksonomiczny fitoplanktonu i fitoneustonu **(C.8)**.

W obszarze wód morskich stwierdzono obecność: Cyanobacteria, Dinophyceae, Bacillariophyceae, Conjugatophyceae, Chlorophyceae w obu badanych warstwach. Dominującymi gatunkami w wodzie morskiej w SML i SSW byli przedstawiciele Bacillariophyceae: *Skeletonema costatum* (10 – 15% i powyżej 15%) oraz *Thalassiosira* sp. *i odpowiednio T. hyalina* (10 – 15% i powyżej 15%), *Pauliella taeniata* (10 – 15% w SSW). Na stanowisku morskim w pobliżu miejscowości Łeba natomiast dominowała przedstawicielka Cyanobacteria: *Merismopedia tenuissima.*

Wody basenu jeziora Łebsko reprezentowane były przez Cyanobacteria, Dinophyceae, Bacillariophyceae, Chlorophyceae. W wodach lenitycznych, w obszarze wód słonawych jeziora Łebsko (4L) najliczniej występowała *Planktolyngbya contorta* w SML i SSW oraz *Aphanocapsa incerta* w SSW (Cyanobacteria) oraz *Willea rectangularis* (Chlorophyceae) w liczebnościach powyżej 15% w SML i SSW. Natomiast na stanowisku usytuowanym na jeziorze będącym pod

silnym wpływem rzeki Łeby (1L) nie stwierdzono Cyanobacteria wśród dominantów, a skład taksonomiczny był bliski temu, który zaobserwowano w tej rzece **(C.8)**.

Wody lotyczne reprezentowały dwa odmienne obszary ze względu na stopień zasolenia wody. W wodach rzeki Łeby (wody lotyczne, słodkie) przed wejściem do estuarium, w badanym okresie stwierdzono obecność: Bacillariophyceae, Chlorophyceae natomiast w SML stwierdzono obecność nielicznych przedstawicieli Cyanobacteria **(C.8)**. W obszarze wód lotycznych słonawych, obejmujących kanał portowy obserwowano występowanie: Cyanobacteria, Bacillariophyceae, Conjugatophyceae, Chlorophyceae. Najliczniej występowali przedstawiciele Cyanobacteria*: Merismopedia glauca* w SSW, *Planktolyngbya contorta* w SML i SSW, które w warunkach mieszających się wód słodkich ze słonymi znalazły najlepsze warunki dla rozwoju.

Zasadniczo skład grup fitoplanktonu i fitoneustonu był zbliżony w mikrowarstwie powierzchniowej wody i w wodzie podpowierzchniowej. Zauważalne jest jednak, że w SML obserwowano często większą bioróżnorodność gatunkową. W mikrowarstwie powierzchniowej estuarium jeziora Łebsko stwierdzono łącznie 123 gatunki fitoneustonu a w warstwie SSW 107 gatunków fitoplanktonu. Biorąc jednak pod uwagę wyodrębnione obszary ze względu na stopień zasolenia, to w wodach słonawych stwierdzono 67 gatunków w SML, a w SSW 32 gatunki. Natomiast w wodach słodkich oraz w wodach morskich większą bioróżnorodność obserwowano w SSW. Przykładowo, na podstawie testu Shanona – Wevera stwierdzono, że bioróżnorodność w estuarium jeziora Łebsko była wyższa w SML niż w SSW **(C.8)**. Ze względu na to iż wynik ten, związany jest głównie z wyższą bioróżnorodnością obserwowaną w obszarze wód słonawych można przypuszczać, że wynika to ze specyficznych warunków chemicznych w tym obszarze. Prawdopodobnie osobniki występujące w obszarze silnego mieszania się wód słodkich ze słonymi wykazują większą odporność na zmiany zasolenia i jako odporniejsze częściej przebywają w SML. W środowisku jeziora Gubisz, podobnie jak w morzu, zaobserwowano niższą bioróżnorodność taksonomiczną w SML w stosunku do SSW **(C.6)**, natomiast w hipertroficznym, zantropogenizowanym stawie Łabędzim bioróżnorodność w SML była większa niż w SSW **(C.5)**. Wydaje się prawdopodobne, że w wodach zeutrofizowanych, gdzie są czynniki stresogenne jak np. presja antropogeniczna, fitoneuston chętniej przebywa w SML, niż w zbiornikach o niższej presji antropogenicznej. Może to wynikać z wymagań pokarmowych. Mikroorganizmy autotroficzne bytujące w obszarach o niskiej dostępności substancji biogenicznych, mają też niższe wymagania pokarmowe. W obszarach stresogennych spowodowanych zanieczyszczeniami, antropopresją,

zasoleniem, fitoneuston mimo ryzyka uszkodzenia przez radiację słoneczną, zanieczyszczenia toksycznymi metalami, preferuje korzystanie z zasobów substancji biogenicznych zakumulowanych w SML. Odwrotnie zaś w ekosystemach wodnych ustabilizowanych fitoneuston nie jest pobudzany do nadmiernej aktywności w SML. **Obserwacje bioróżnorodności oraz składu gatunkowego fitoneustonu i fitoplanktonu dowodzą słuszności hipotezy h2, wskazując na różnice biologiczne między tymi warstwami.**

Na podstawie danych z publikacji **(C.8)** można wnioskować, że liczebności w strukturze taksonomicznej w zakresie gatunków i grup występujących jednocześnie w SML i SSW nie były proporcjonalne względem siebie. Wskazuje to, że taksony o różnych preferencjach do bytowania w SML, mogą rozwijać się w tym ekotonie lub migrować. W przeciwnym razie obserwowanoby proporcjonalne względem siebie liczebności i biomasy fitoneustonu i fitoplanktonu w SML do SSW. Na podstawie badań jeziora Łebsko można zaobserwować to w odniesieniu do Cyanobacteria oraz Chlorophyceae. Prawdopodobne jest, że mikrowarstwa powierzchniowa jest środowiskiem życia dla neustonu, w którym mimo dynamicznie zmieniających się warunków t.j. wysokiej radiacji słonecznej, wysokich i często toksycznych stężeń metali ciężkich, dużej dynamiki temperatury (Kostrzewska – Szlakowska, 2004, **C.6**) obserwuje się wysokie liczebności i biomasy fitoneustonu i bakterioneustonu **(C.2, C.5, C.6, C.8)**. Można przypuszczać, że trudne warunki panujące w tym ekotonie stymulują mikroorganizmy neustonowe do intensywnego rozwoju i aktywują w nich mechanizmy odpornościowe. Dzięki tym mechanizmom mogą one tolerować relatywnie wysokie koncentracje metali ciężkich, które można zaobserwować w SML. Wśród mechanizmów zmniejszających toksyczność metali wyróżnia się: posiadanie aktywowanych energią pomp wypływowych utrzymujących ilość toksycznych pierwiastków na niskim poziomie we wnętrzu komórki, utlenianie, strącanie, kompleksowanie z wydalanymi metabolitami, waporyzacja, wiązanie przez białka lub polisacharydy, metylacja i kompleksowanie przez materię organiczną (González – Dávila i wsp. 1995). **Różnice w składzie taksonomicznym grup i gatunków neustonu potwierdzają hipotezę h7, zgodnie z którą dynamiczny charakter esutarium wpływa na biolgiczne właściwości SML.**

Fitoplankton i fitoneuston bytujący w różnych wodach śródlądowych lotycznych, lenitycznych i w wodach morskich, w zależności od występujących czynników abiotycznych takich jak skład chemiczny wody, charakteryzował się swoistym dla danego akwenu składem taksonomicznym. Biomasa i liczebność fitoneustonu była większa w SML badanych obiektów

śródlądowych lotycznych, lenitycznych oraz Morza Bałtyckiego niż w SSW. Skład grup fitoneustonu w SML był tożsamy ze składem grup fitoplanktonu w SSW. W przypadku występujących gatunków w wodach poddanych czynnikom stresogennym takich jak: zmienne zasolenie, antropopresja, zaobserwowano większą bioróżnorodność w SML niż w SSW. Natomiast w akwenach o stabilniejszych warunkach środowiskowych obserwowano większą bioróżnorodność gatunkową fitoplanktonu w SSW niż fitoneustonu w SML.

Liczebność bakterii heterotroficznych, ogólna liczebność bakterii, produkcja bakteryjna i aktywność enzymatyczna

Bakterie heterotroficzne akumulowały się w SML badanych ekosystemów wodnych w wyższym stopniu niż obserwuje się to w SSW. Zaobserwowano to w przypadku jeziora Dołgie Wielkie uzyskując EF = 3,95 **(C.2)**, w stawie Łabędzim EF = 2,06 **(C.5)** jak i na Morzu Bałtyckim, rzece Łeba i jeziorze Łebsko (wartość uśredniona EF = 8,85) **(C.8)**. Natomiast w przypadku całkowitej liczebności bakterii nie odnotowano wyższej akumulacji w SML w porównaniu do SSW **(C.2 i C.5)**.

Obserwacje te zostały wyjaśnione w publikacjach **(C.2 i C.5)**. Bakterie heterotroficzne wykazują wysokie tolerancje na metale ciężkie znajdujące się w SML **(C.2)**. Heterotroficzne bakterie neustonowe mają efektywnie działające mechanizmy, umożliwiające tolerowanie metali ciężkich w środowisku wodnym (Ron i wsp. 1992), do których należą: transformowanie metali do mniej toksycznych form przez wewnątrzkomórkową kompleksację, zmniejszanie akumulacji, strącanie lub wykorzystywanie jako ostateczny akceptor w oddychaniu beztlenowym (Schreiber i wsp. 1990). Ponadto akumulacja materii organicznej w SML limituje toksyczność metali ciężkich w tym ekotonie (Maki 1993). Porównywalne wartości ogólnej liczebności bakterii w SML i SSW w badaniach uzyskanych dla Stawu Łabędziego i jeziora Dołgie Wielkie mogą wynikać z faktu, że na ekoton SML działa wiele negatywnych czynników środowiskowych, do których należą: wysoka dynamika zmian temperatury, wysoka radiacja słoneczna w tym UV, obecność wysokich stężeń toksycznych substancji (szczególnie metali ciężkich), a również śmiertelność spowodowana przez wirusy (Pradeep Ram i wsp. 2018, **C.2, C.5**), które mogą zakłócać reprodukcję oraz powodować

śmierć bakterii, a po obumarciu sedymentują w kierunku SSW. Ten proces konsekwentnie balansuje ogólną liczebność bakterii w SML i SSW **(C.2 i C.5)**.

Produkcja bakteryjna zasadniczo była mniejsza w SML niż w SSW. Jest to związane z czynnikami stresogennymi, opisanymi w akapicie wyżej. Sugeruje to, że SML jest dla bakterioneustonu miejscem odżywiania, natomiast reprodukcja jest tam ograniczona **(C.2 i C.5)**.

Zaobserwowane liczebności mikroorganizmów bakteryjnych ulegały zmienności sezonowej. Zgodnie z badaniami przedstawionymi w publikacji **C.5**, głównym czynnikiem zwiększającym w okresie letnim wzrost liczebności bakterii w stawie Łabędzim był intensywny wzrost fitoplanktonu. W jeziorze Dołgie Wielkie obserwowano podobny wzrost w okresie wiosennym i letnim **(C.2)**. Fitoplankton i fitoneuston podczas swojego wzrostu asymiluje substancje odżywcze i wydala metabolity niezbędne dla rozwoju mikroorganizmów bakteryjnych **(C.2 i C.5)**. **Istnienie zmienności sezonowej parametrów biologicznych zaobserwowane w pracach C.2 i C.5 dowodzą słuszności hipotezy h5.**

Bakteryjna aktywność enzymatyczna obejmowała badania amylopeptydazy, lipazy butyrylowej i lakotozydazy. W obydwu badanych obiektach obejmującym w swoim zakresie te badania: jezioro Dołgie Wielkie i staw Łabędzi zaobserwowano, że aktywność enzymatyczna aminopeptydazy w SML była większa niż w SSW. Odnośnie lipazy butyrylowej i lakotozydazy aktywność w SML była większa w jeziorze Dołgie Wielkie, natomiast w stawie Łabędzim aktywność tych enzymów była porównywalna w obu warstwach **(C.2 i C.5)**. Na podstawie tej informacji można wnioskować, że bakterioneuston aktywnie pobiera pokarm w SML, jednak jednocześnie obserwowana niska wartość produkcji wtórnej w SML wskazuje, że nie ma tu odpowiednich warunków dla reprodukcji, a jedynie do czasowego bytowania. **Różnice w SML jeziora otoczonego lasem, o niskiej antropopresji – Dołgie Wielkie oraz miejskiego stawu Łabędziego potwierdzają, że SML tych akwenów różni się pod względem parametrów biologicznych oraz chemicznych (co było opisane wcześniej) zgodnie z założeniami hipotezy h4.**

Bakterie heterotroficzne występowały w SML w wyższym stopniu niż obserwowano w SSW. Całkowita liczebność bakterii jednak była porównywalna w obydwu warstwach, a produkcja wtórna była wyższa w SSW niż w SML. Oznacza to, że bakterioneuston ze względu na nieodpowiednie warunki środowiskowe w SML namnaża się tam w mniejszym stopniu niż w SSW.

Bakterioneuston znajdował dogodne warunki do enzymatycznego rozkładu materii organicznej w SML. Badania sezonowe dowiodły, że istnieją powiązania żywieniowe między organizmami fitoneustonowymi i bakterioneustonowymi oraz składnikami abiotycznymi, jak skład chemiczny środowiska wodnego ekotonu SML.

Dynamika struktury mikrowarstwy powierzchniowej w cyklu dobowym

Przeprowadzono dwa doświadczenia dobowe i zaprezentowano je w publikacjach **C.1 i C.6.** Doświadczenia były prowadzone w zbiornikach o różnej trofii: w eutroficznym jeziorze Dołgie Wielkie i mezotroficznym jeziorze Gubisz. Wybierając obiekty badań do doświadczeń dobowych kierowano się tym, aby były w niewielkim stopniu zanieczyszczone, były względnie w bezodpływowych zlewniach, a stanowiska badawcze znajdowały się w ich litoralu. Miejsce poboru próbek wody w obszarze litoralu (ale poza bezpośrednim zasięgiem opadu liści z przybrzeżnych drzew) wybierano tak aby stanowisko badawcze było chronione przed podmuchami wiatru, minimalizowało to falowanie i nagłe zmiany warunków atmosferycznych podczas całego okresu badawczego.

Badania dobowych fluktuacji wykazały, że SML jest środowiskiem o dużej zmienności. Ulega ona ciągłej dynamice, jednak zauważalne jest, że zmiany te mają w dużej mierze charakter cykliczny. Choć amplitudy stężeń wydają się wprowadzać pozorny chaos w funkcjonowaniu SML, jednak po wnikliwej analizie materiału okazuje się, że amplitudy stężeń w SML mieszczą się w powtarzających się wartościach minimów i maksimów (**C.1, C.6**). W doświadczeniu dobowym prowadzonym na jeziorze Gubisz stężenia metali takich jak Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Na, Ni, Se, Sr, Zn oraz metaloidu As w SML fluktuowały w sposób cykliczny **(C.6)** podobnych obserwacji dokonał Antonowicz (2014) względem substancji biogenicznych $N\text{-}NH_4$, $N\text{-}NO_3$, $P\text{-}PO_4$. W jeziorze Dołgie Wielkie w doświadczeniu dobowym zaobserwowano cykliczne fluktuacje w SML dla Cd, Cu, Mn, Pb, Zn. Również w tym doświadczeniu dobowym stwierdzono ujemną korelację między chlorofilem *a* i stężeniem metali toksycznych jak Cd oraz Pb (Antonowicz 2012). Fluktuacje stwierdzone w SML były wyższe niż te obserwowane w SSW. Obserwacja ta dotyczyła wyników badań koncentracji metali śladowych, substancji biogenicznych, chlorofilu *a* reprezentującego fitoneuston i fitoplankton. Wyniki badań w cyklu dobowym **(C.1, C.6)**, **potwierdzają hipotezę h3,**

że SML jest dynamicznym ekotonem, zależnym od dostarczanych substancji z toni wodnej oraz z atmosfery. **Zaobserwowana dynamika dobowa w akumulacji składników chemicznych i biologicznych w SML potwierdza słuszność hipotezy h5.** W ekosystemach niezanieczyszczonych wpływ tonii wodnej prawdopodobnie jest silnieszy niż wpływ atomosfery ze względu na niskie stężenia metali śladowych i substancji biogenicznych dostarczanych wraz z depozycją atmosferyczną. Zgodnie z danymi literaturowymi z Pomorza zebranymi w pracy Antonowicz i wsp. (2018) w pobliżu badanych obiektów stwierdzono niskie zwartości badanych metali w opadzie atmosferycznym. **Wyjaśnienia te potwierdzają słuszność hipotezy h3 wskazującej na istotne znaczenie SSW na skład chemiczny i biologiczny SML.**

Przeprowadzona w publikacji **(C.6)** wielowymiarowa analiza klastrowa potwierdza, że SML ma odmienne właściwości niż SSW. Choć skład SML w znacznym stopniu zależy od SSW oraz transportu substancji z atmosfery (Norkrans 1980) to funkcjonują w tym ekotonie mechanizmy biologiczne, chemiczne i fizyczne, które odrębnie regulują skład chemiczny i biologiczny SML. Potwierdzenie tej tezy znajduje się w uzyskanych przeze mnie wynikach badań **(C.1, C.2, C.3, C.4, C.5., C.6, C.7, C.8)**. Za pomocą analizy klastrowej zbadano skład chemiczny SML jeziora Gubisz **(C.6)** dzięki której pogrupowano elementy na klastry oznaczone literami alfabetu: klaster – A (Ag, Cd, Co, K, Ni, Mn, Se, Zn), klaster – B (Al, As, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Na, Pb, Sr), natomiast ta obserwowana w warstwie SUB zdecydowanie się różniła: SSW: klaster – A (Ag, Ba, Na, Ni, Pb), klaster – B: (Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Se, Sr, Zn), klaster – C (Al, As, Fe, Li). Analiza klastrowa jest analizą podobieństwa (Hammer, 2018), stąd też widoczne rozbieżności wskazują, że obydwie badane warstwy: mikrowarstwa powierzchniowa wody (SML) i woda podpowierzchniowa (SSW) mają różny skład chemiczny mimo, ze stykają się z sobą. **Obserwacje te dowodzą, słuszności hipotezy h2, wskazując, że SML i SSW różnią się od siebie pod względem chemicznym i oraz biologicznym (C.6).**

Metale śladowe, substancje biogeniczne, chlorofil a będący indykatorem biomasy fitoneustonu i fitoplanktonu ulegały fluktuacjom dobowym. Dynamika ta wykazuje często charakter cykliczny. Doświadczenie to w połączeniu ze statystyczną analizą podobieństw dowiodło, że skład chemiczny i biologiczny SML jest odmienny od składu chemicznego SSW.

Podsumowanie

Mikrowarstwa powierzchniowa wody stanowi specyficzny ekoton występujący na styku hydrosfery i atmosfery. Charakteryzuje się ona swoistymi właściwościami fizycznymi, chemicznymi i biologicznymi. Jest obszarem w którym mikroorganizmy neustonowe są pod wpływem specyficznych zależności fizycznych, chemicznych i biologicznych, w tym zależności pokarmowych między mikroorganizmami heterotroficznymi i autotroficznymi.

Akumulacja substancji chemicznych w mikrowarstwie powierzchniowej wody jest zależna od rodzaju substancji, jej dostępności w toni wodnej, depozycji z atmosfery oraz stanu stabilności SML. Ważną rolę w akumulacji odgrywa rodzaj badanej wody: śródlądowe lotyczne, śródlądowe lenityczne czy morskie. Akumulacja ta podlega zmianom sezonowym i dobowym, często w swojej dynamice wykazując charakter cykliczny. Dowiedziono, że w doświadczeniu dobowym stężenie w SML fluktuowało w sposób cykliczny względem wielu metali Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Na, Ni, Se, Sr, Zn oraz metaloidu As a także substancji biogenicznych $N\text{-}NH_4$, $N\text{-}NO_3$, $P\text{-}PO_4$. Również stwierdzono ujemną korelację między chlorofilem *a*, a stężeniem metali toksycznych jak Cd oraz Pb w doświadczeniu dobowym prowadzonym w jeziorze Dołgie Wielkie. Skład chemiczny mikrowarstwy powierzchniowej jest odmienny od składu chemicznego wody podpowierzchniowej, co rzutuje na skład taksonomiczny neustonu.

Występują grupy związków chemicznych, które charakteryzują się wysoką zdolnością do akumulacji w SML w porównaniu do SSW. Do grupy tej należą związki azotu i fosforu, chlorofil *a* jak również większość badanych metali śladowych, które często wykazują działanie szkodliwe dla organizmów wodnych. Wymienione grupy akumulowały się we wszystkich obiektach wodnych w SML niezależnie od typu wód śródlądowych lotycznych, lenitycznych czy morskich, jednak właściwość ta nie jest jednolita. Wody o niskiej zwartości substancji biogenicznych czy metali w SSW, tak jak wody morskie i jeziora mezotroficznego, mają mikrowarstwę powierzchniową o większej zdolności akumulacyjnej. Wykazano, że największe EF dla substancji biogenicznych (P-org i N-org) występuje w wodach morskich, a najwyższe współczynniki wzbogacenia w formy mineralne fosforu i azotu stwierdzono w jeziorze mezotroficznym. Niska trofia sprzyja większej akumulacji substancji biogenicznych w SML. Metale często akumulowały się w większym stopniu w SML, gdy ich stężenie w SSW było niskie. Istotnym elementem wpływającym na akumulację

pierwiastków biogenicznych i metali śladowych w SML jest rodzaj wód i ich zasobność w składniki chemiczne i biologiczne (wody morskie – śródlądowe). W obszarach gdzie zanieczyszczenia atmosferyczne mają niskie stężenia lub nie występują, najistotniejszy wpływ na ich stężenie w SML ma ich zawartość w SSW. Jednak w przypadku dużego stężenia metali śladowych w atmosferze, depozycja ta może okazać się elementem przeważającym. Możliwości akumulacyjne w SML badanych ekosystemów wodnych są jednak ograniczone i w znacznym stopniu związane są ze składem chemicznym toni wodnej, co wyjaśnia różnorodność obserwowanych modeli akumulacji na różnych obiektach wodnych. Największej akumulacji w mikrowarstwie powierzchniowej wody ulegają substancje biogeniczne i metale śladowe przy niewielkich ich stężeniach w wodzie podpowierzchniowej. Natomiast przy ich dużych stężeniach w SSW współczynniki wzbogacenia mikrowarstwy w te składniki są znacznie mniejsze i prawdopodobnie dla poszczególnych składników istnieją stężenia graniczne, powyżej których akumulacja ich w mikrowarstwie powierzchniowej nie zachodzi lub jest minimalna.

W przeciwwadze są składniki, które nie akumulują się w SML lub tylko okresowo występują w większych stężeniach. Makroelementy takie jak Na, K, Mg, Ca zasadniczo nie akumulowały się w SML badanych ekosystemów w formie jonowej. Wydaje się prawdopodobne, że brak akumulacji tych składników jest związany z ich wysoką koncentracją w SSW w porównaniu do pozostałych składników. Jednakże w niektórych przypadkach akumulacja tych makroskładników ma miejsce. Prawdopodobnie przyczyną tego jest bioakumulacja ich przez organizmy neustonowe występujące w tym ekotonie lub sorpcja na zawiesinie organicznej i mineralnej. Nie stwierdzono również akumulacji w SML Sr, Cl^-, F^-, Br^-, SO_4^{2-} niezależnie od typu wód śródlądowych czy morskich.

Obecność metali alkalicznych i metali śladowych tylko nieznacznie wpływa na zróżnicowanie odczynu wody w mikrowarstwie powierzchniowej i w wodzie podpowierzchniowej, powodując nieco niższą wartość pH w mikrowarstwie.

Mikrowarstwa powierzchniowa wody ma strukturę laminarną. W obrębie tej struktury obserwuje się zróżnicowanie stężeń metali i substancji biogenicznych oraz neustonu.

Poziom chlorofilu *a* jest znacznie większy w mikrowarstwie powierzchniowej (grubszej) pobranej za pomocą siatki Garretta niż w toni wodnej. W akwenach zawierających niską biomasę fitoplanktonu w wodzie podpowierzchniowej ma miejsce wysoka akumulacja chlorofilu *a* w

mikrowarstwie. Największe współczynniki wzbogacenia dla chlorofilu *a* uzyskano w mezotroficznym jeziorze Gubisz oraz w Morzu Bałtyckim, gdzie stężenie w SSW było niskie. Mechanizm akumulacji chlorofilu *a* prawdopodobnie związany jest z tym, że fitoneuston gromadzi się w SML ze względu duży dostęp do substancji biogenicznych. Fitoneuston w SML wód morskich, śródlądowych lotycznych i lenitycznych, ze względu na różny skład taksonomiczny fitoplanktonu w SSW i w związku z tym różne preferencje środowiskowe wynikające ze składu chemicznego wody, może wpływać na różnicowanie się stopnia akumulacji fitoneustonu w SML.

Podobnie jak w przypadku chlorofilu *a*, biomasa i liczebność fitoneustonu jest większa w SML badanych obiektach wodnych niż w SSW. Skład grup fitoneustonu w SML jest najczęściej tożsamy ze składem grup fitoplanktonu w SSW, co jest związane z właściwościami fizykochemicznymi wody. Większą bioróżnorodność taksonomiczną fitoneustonu w SML w stosunku do fitoplanktonu w SSW można stwierdzić w wodach poddanych czynnikom stresogennym takich jak: zasolenie, antropopresja. Natomiast w akwenach o stabilniejszych warunkach środowiskowych można się spodziewać większej bioróżnorodności gatunkowej fitoplanktonu w SSW. Na uwagę zasługuje również wysoka akumulacja feofityny w SML, co wskazuje na trudne warunki bytowe dla fitoneustonu panujące w tym ekotonie.

Również bakterie heterotroficzne występują w SML w wyższych liczebnościach niż w SSW. Odmiennie natomiast całkowita liczebność bakterii (organizmy żywe i martwe) jest porównywalna w SML i SSW, a produkcja wtórna jest wyższa w SSW. Oznacza to, że warunki dla rozmnażania się bakterioneustonu w mikrowarstwie nie są sprzyjające. Niemniej bakterioneuston bytujący w SML miał dogodne warunki dla enzymatycznego rozkładu materii organicznej. W badanym ekotonie istnieją zależności troficzne między organizmami fitoneustonowymi i bakterioneustonowymi oraz składnikami abiotycznymi, jak skład chemiczny środowiska wodnego.

Laminarna struktura i panujące właściwości fizykochemiczne SML rzutują na rozmieszczenie fitoneustonu. Chlorofil *a* będący indykatorem fitoneustonu akumuluje się w warstwie poniżej 100 mikrometrów do 250 mikrometrów, co z pewnością związane jest z wysokimi stężeniami obserwowanych metali ciężkich w cieńszej mikrowarstwie (poniżej 100 mikrometrów), oraz zbyt wysoką radiacją słoneczną.

Mikroorganizmy bytują w mikrowarstwie powierzchniowej wody ze względu na wysokie zawartości substancji biogenicznych, ale pożywka ta zawiera jednocześnie duże dawki substancji

takich jak metale śladowe, szkodliwe a nierzadko toksyczne. Prawdopodobnie mikroorganizmy neustonowe bytując w SML czerpią korzyści troficzne, jednak w dużym stopniu są stymulowane do większej, aktywności przez negatywne właściwości tego ekotonu, takie jak radiacja słoneczna, wysokie stężenie metali ciężkich i toksycznych oraz innych substancji. Być może nie przebywają trwale w tej mikrowarstwie, ale potwierdzenie tej hipotezy wymaga dalszych badań.

Znaczenie osiągnięcia dla rozwoju nauki i możliwość praktycznego zastosowania

Pełne zrozumienie procesów zachodzących w mikrowarstwie powierzchniowej wymaga porównania akumulacji i struktury mikrowarstwy powierzchniowej w różnych środowiskach śródlądowych lenitycznych, lotycznych oraz morskich. Badania te wymagały porównywania właściwości chemicznych i biologicznych tego ekotonu. Dotychczas nie przeprowadzono podobnych studiów tego ekotonu. Stanowi to poznawczy element przeprowadzonych badań ekotonu, który istotnie wpływa na wymianę materii na styku hydrosfera – atmosfera, a w konsekwencji na zmiany klimatu Ziemskiego.

Badania mikrowarstwy powierzchniowej mogą znaleźć zastosowanie praktyczne w monitoringu środowiska. Mikrowarstwa powierzchniowa wody ze względu na swoistą zdolność do akumulacji substancji chemicznych może być dobrym wskaźnikiem periodycznych zanieczyszczeń atmosferycznych. Mikrowarstwa ta ma zdolność do akumulacji wysokich ilości substancji, szczególnie tych, które w wodzie naturalnej lub w specjalnie przygotowanych sztucznych zbiornikach wodnych, występują w niewielkich stężeniach lub ich nie zawierają. Akumulacja zanieczyszczeń z atmosfery w mikrowarstwie powierzchniowej może służyć monitorowaniu zanieczyszczeń atmosferycznych napływających z odległych obszarów. Zaletą jest to, że substancje chemiczne w SML ulegają zagęszczeniu, co umożliwia korzystanie z tańszych technik analitycznych niż stosowanych w przypadku bardzo niskich stężeń substancji obserwowanych w atmosferze. Przykładem mogą być badania akumulacji Ag, Cd, Co występujących w bardzo niskich stężeniach **(C.5)**, jak również badania akumulacji w SML wysoce toksycznego talu, które mogą dostarczyć informacji o zanieczyszczeniach atmosferycznych tym pierwiastkiem (Antonowicz i wsp. 2016).

Literatura

Antonowicz J., Mudryk Z., Trojanowski J., Dwulit M., 2008. Concentrations of heavy metals and bacterial numbers and productivity in surface and subsurface water layers in coastal lake Dołgie Wielkie. Ecological Chemistry and Engineering A, 15(9): 873-880.

Antonowicz J., Trojanowski J., 2010. Surface microlayer in eutrophic lake: variability in heavy metals contents. Polish Journal of Ecology, 58(4): 671-680.

Antonowicz J., Trojanowski J., Trojanowska Cz., 2010. 24-hour cycle of variability contents of nitrogen forms in surface microlayer of Baltic Sea lagune lake (North Poland) - part I. Baltic Coastal Zone, 14: 37-47.

Antonowicz J., 2012. The daily cycle of concentrations of heavy metals in relation to phytoneuston and phytoplankton changes in the surface water microlayer of lagoon lakes of the Baltic Sea (north Poland) – PART III. In. Heavy metals in the environment: selected papers from the ICHMET-15 Conference. Eds. Nriagu J., Pacyna J., Szefer P., Markert B., Wünschmann S., Namiesnik J. Maralte BV, Leiden. 2:123-132.

Antonowicz J., 2014: Daily fluctuatins of concentration of nitrogen and phosphorus and the phytoneuston occurrence in the surface microlayer ecotone of a lobelia lake. Proceedings of ECOPole. 8(2): 465-470.

Antonowicz J. P., Panasiuk D., Kubiak J., 2016. Capacity to Accumulate Thallium in Surface Microlayer of Water of Urban Ponds (north Poland). In: Proceedings of the 18th International Conference on Heavy Metals in the Environment. Ed: F.M.G. Tack, Ghent University, Belgium. https://ojs.ugent.be/ichmet/article/view/3729

Antonowicz J.P., Panasiuk D., Machula S., Kubiak J., Opalińska M., 2018. The anthropogenic pollutants in urban ponds based on the example of Słupsk. E3S Web of Conferences, 45, 00004. https://doi.org/10.1051/e3sconf/20184500004

Brettum P., Andersen T., 2005. The use of phytoplankton as indicators of water quality. Norwegian Institute for Water Research SNO Report 4818. Norwegian Institute for Water Research (NIVA), Oslo: 1-33.

Dragčević Dj., Pravdić V., 1981. Properties of the seawater-air interface. 2. Rates of surface film formation under steady state conditions. Limnolology and Oceanography, 26(3): 492-499.

Duffus J.H., 2002. "Heavy metals" – a meaningless term? (IUPAC Technical Report) Pure and Applied Chemistry, IUPAC, 74: 793-807.

Engel A., Galgani L., 2016. The organic sea-surface microlayer in the upwelling region off the coast of Peru and potential implications for air–sea exchange processes. Biogeosciences, 13: 989-1007.

Estep K., Maki J., Danos S., Remson C., 1985. The retrieval of material from the surface microlayer with screen and plate samples and its implications for partitioning of material within the microlayer. Freshwater Biology, 15, 15-19.

González – Dávila M. 1995. The role of phytoplankton cells on the control of heavy metal concentration in seawater. Marine Chemistry, 48: 215-236.

Garrett W. 1965. Collection of slick forming materials from the sea surface. Limnology and Oceanography, 10: 602–605.

Gašparović B., Plavšić M., Ćosovića B., Saliot A., 2007. Organic matter characterization in the sea surface microlayers in the subarctic Norwegian fjords region. Marine Chemistry, 105: 1-14.

Hambrook – Berkman J.A., Canova M.G., 2007. Algal biomass indicators. Biological Indicators.

Hammer, Ø., 2018. PAST. Paleontological Statistics. Reference Manual. Natural History Museum, University of Oslo 1999–2018. Available online: http://folk.uio.no/ohammer/past/past3manual.pdf.

Hardy J.T., 1999: Biology, contamination and toxicity of the sea surface Role of sea surface microlayer processes in the biogeochemistry of the Mediterranean Sea. CIESM Workshop Series, no. 9: 41-43. Paris, France, 76 pp.

Hillbricht-Ilkowska A., Kostrzewska-Szlakowska I., 2004. Surface microlayer in lakes of different trophic status: nutrients concentration and accumulation. Polish Journal of Ecology, 52: 461–478.

IOC, 2010. The international thermodynamic equation of seawater – calculation and use of thermodynamic properties – intergovernmental oceanographic commission, manuals and guides, no. 56, UNESCO, 207 pp.

Kostrzewska – Szlakowska I., 2003. Mikrowarstwa powierzchniowa wód: charakterystyka i metody badań. (A surface microlayer of waters: characteristic and research methods). Wiadomości ekologiczne, XLIX (3). 183-203.

Kozarec Z.B., Ćosević S., Frka D.M., Hacke S., 2003. Complex methodological approach to the studies of natural microlayers at the air-water interface, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 219: 173-186.

Knulst J., Backlund P., Hessen D., Riise G., Södergren A., 1997. Response of surface microlayers to artificial acid precipitation in a meso-humic lake in Norway. Water Research, 31(9): 2177-2186.

Maki, J.S., 1993. The air-water interface as an extreme environment. In: Aquatic Microbiology. An Ecological Approach. Ed.: Ford, T.S., Blackwell Science, Boston, pp. 409 – 439.

Mudryk Z., Trojanowski J., Skórczewski P., Antonowicz J., 2003. Chemical and bacteriological studies of surface and subsurface water layers in estuarine Lake Gradno. Polish Journal of Environmental Studies, 12: 199-206.

Norkrans B., 1980. Surface microlayer in aquatic enviroments. Advances in microbial ecology, 4: 51-85.

Perliński P., Mudryk Z., Antonowicz J., 2017. Enzymatic activity in the surface microlayer and subsurface water in the harbour channel. Estuarine Coastal and Shelf Science, 196: 150-158.

Pradeep Ram A.S., Mari X., Brune J., Torréton J.P., Chu V.T., Raimbault P., Niggemann J. and Sime-Ngando T., 2018. Bacterial-viral interactions in the sea surface microlayer of a black carbon-dominated tropical coastal ecosystem (Halong Bay, Vietnam). Elementa Science of the Anthropocene, 6(1): 13. DOI: http://doi.org/10.1525/elementa.276

Rajfur M., 2013. Algae - heavy metals biosorbent. Ecological Chemistry and Engineering S, 20: 23-40.

Ron E. Z., Minz D., Finkelstein N. P., Rosenberg E., 1992. Interaction of bacteria with cadmium. Biodegradation, 3:161-170.

Rumbold D., Snedaker S., 1999. Sea-surface microlayer toxicity off the Florida Keys. Marine Environmenal Research, 47: 457-472.

Estep K., Maki J., Danos S., Remson C., 1985. The retrieval of material from the surface microlayer with screen and plate samples and its implications for partitioning of material within the microlayer. Freshwater Biology, 15: 15-19.

Schreiber D. R., Millero F. J., Gordon A. S., 1990. Production of an extracellular copper binding compound by the heterotrophic marine bacterium Vibrio alginolyticus. Marine Chemistry, 28: 275-284.

Trojanowski J., Trojanowska Cz., Antonowicz J., 2001. Nitrogen and phosphorus in surface microlayers of estuarine, shallow lake (north Poland). Ecohydrology & Hydrobiology, 1: 457-463.

Trojanowski J., Parzych A., Trojanowski P., 2003. The influence of Lębork town on the pollutants load discharged into the Baltic Sea by the Łeba River. Baltic Coastal Zone, 7: 101-110.

Walna B., Siepak J., 1999. Research on the variability of physico-chemical parameters characterising acid precipitation at the Jeziory Ecological Station in the Wielkopolski National Park (Poland). Science of the Total Environment, 239 (1-3): 173-187.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych

Swoje badania naukowe rozpocząłem przy realizacji pracy magisterskiej, gdzie pod kierunkiem prof. dr hab. E. Skórskiej zajmowałem się metodami badań aktywnych form tlenu w roślinach uprawnych poddanych promieniowaniu UV, co zaowocowało pierwszą publikacją naukową wspólnie z promotorem tej pracy. Następnie przed obroną pracy doktorskiej byłem współautorem 9 kolejnych artykułów naukowych oraz brałem aktywny udział w konferencjach naukowych, czego efektem było 19 wystąpień konferencyjnych, w tym 9 o zasięgu

międzynarodowym i 10 o zasięgu krajowym. Prace nad mikrowarstwą powierzchniową rozpocząłem w ramach pracy doktorskiej, którą realizowałem z nauk rolniczych, gdzie badania skupiły się na problemach związanych z rybactwem. W pracy doktorskiej ukończonej na Akademii Rolniczej w Szczecinie (ówczesna nazwa) zajmowałem się głównie badaniem stężeń metali ciężkich oznaczanych metodami spektrofotometrii absorpcji atomowej i substancji biogenicznych w wodach trzech jezior różniących się typem rybackim. Badałem koncentracje głównie parametrów chemicznych w wąskim zakresie, w porównaniu do obecnych możliwości. Analizowałem mikrowarstwę powierzchniową wody trzech jezior o różnym typie rybackim: sielawowym, linowo - szczupakowym oraz leszczowym. Również badałem zawartość metali ciężkich w tkankach ryb występujących w tych jeziorach. W pracy doktorskiej poruszane były problemy toksykologii mikrowarstwy powierzchniowej wody dla wczesnych stadiów larwalnych ryb.

Badania ekotonu mikrowarstwy powierzchniowej wody stanowią trzon moich zainteresowań naukowych, gdyż jest to bardzo szeroki problem badawczy. Po doktoracie skupiłem się na rozszerzaniu moich możliwości analitycznych i dokładniejszego przeanalizowania właściwości fizykochemicznych i biologicznych mikrowarstwy powierzchniowej. Dużą rolę odgrywał tu odbyty przeze mnie staż naukowy trwający 7 miesięcy w Zakładzie Hydrochemii i Ochrony Wód w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie, w trakcie którego miałem możliwość pracy na nowoczesnej aparaturze laboratoryjnej obejmującej: spektrometr masowy ICP-MS, chromatograf jonowy, chromatograf cieczowy HPLC, chromatograf gazowy GC oraz GC-MS, analizator węgla i azotu (TOC-N) oraz wielu innych aparatów. Dostęp do tak nowoczesnej aparatury umożliwił mi znaczne poszerzenie badań mikrowarstwy powierzchniowej wody. Głównym narzędziem wykorzystywanym w trakcie prowadzonych przeze mnie badań stał się aparat ICP-MS, przy którym miałem możliwość pracować przez cały pobyt na stażu, a następnie w późniejszych latach mojej pracy naukowej. Współpraca ta zaowocowała licznymi artykułami naukowymi (**C.4, C.5**, Zał. 4, sekcja poz. II B.2 23, sekcja II C poz. 1, 2, 7) i wystąpieniami konferencyjnymi (zał. 4 sekcja II E poz. 9, 10, 15, 53, 57, 59, 60). Artykuły te skupiły się na badaniach mikrowarstwy powierzchniowej w zbiornikach zurbanizowanych. Wykazywano w nich wpływy zanieczyszczeń miejskich na akumulację metali w SML.

W pracach (zał. 4, sekcja II A.2 poz. 2,3,5,7, sekcja II B.2 poz. 2,7,10,11 sekcja II C poz. 3) badano głównie stężenia metali ciężkich w SML, technikami spektrofotometrii absorpcji atomowej. Techniki te są bardzo czułe, niestety wadą tych metod analitycznych jest czasochłonność, ze

względu na to, iż każdy metal mierzy się oddzielnie. Technika ta pozwoliła na analizowanie biologicznych problemów związanych z toksycznością i akumulacją pojedynczych metali, głównie w jeziorach Jasień i Gardno. W badaniach tych wykazano, że akumulacja metali ciężkich w SML jest zjawiskiem powszechnym, ale jednocześnie dynamicznym w czasie i przestrzeni. W późniejszym czasie wprowadzałem coraz częściej analizy z wykorzystaniem spektrometrów masowych, umożliwiają jednoczesne analizy wielopierwiastkowe (zał. sekcja II B.2 poz. 18, sekcja II C poz. 1,2,7).

Poza oznaczaniem zawartości metali ciężkich w SML moje zainteresowania obejmowały również badanie zawartości substancji biogenicznych, głównie związków azotu i fosforu w tym ekotonie. Dostępność substancji biogenicznych dla rozwoju mikroflory i mikrofauny wodnej stanowią istotną część moich badań nad właściwościami SML (zał. 4, sekcja 2B poz. 15, 19). Badania te dowiodły istnienia cyklicznych zmian stężeń substancji biogenicznych obserwowanych w doświadczeniach dobowych. Badania akumulacji substancji biogenicznych w stawach zlewni zurbanizowanej dostarczyły informacji o poziomie zanieczyszczeń związkami azotu i fosforu, powodujących wysoką trofię stawów w mieście Słupsk oraz ich akumulację w SML. Wskazano zanieczyszczenia miejskie wpływające na te obiekty i akumulację w SML (zał. 4, sekcja 2B poz. 21).

W środowisku wodnym badania stężeń metali ciężkich łączyłem z analizą stężeń substancji biogenicznych, liczebnością mikroorganizmów głównie bakteryjnych, chlorofilu *a* będącego indykatorem biomasy fitoplanktonu, a także ilościową i jakościową analizą fitoplanktonu, co nadawało pracom wymiar ekologiczny.

Prace badawcze (zał 4, sekcja II A.2 poz. 10 i sekcja II B.2 poz. 6) są efektem współpracy realizowanej z Zakładem Mikrobiologii przy Akademii Pomorskiej w Słupsku. W pracach tych równolegle prowadzono badania chemiczne i mikrobiologiczne. Łączenie parametrów mikrobiologicznych i chemicznych dostarcza znacznie bogatszego spojrzenia na problemy ekologii ekotonu mikrowarstwy powierzchniowej wody, ułatwia zrozumienia procesów biochemicznych tam zachodzących. Pozwoliły one stwierdzić większą aktywność metaboliczną mikroorganizmów, a także ich większą liczebność w mikrowarstwie powierzchniowej wody niż w toni wodnej.

Prowadziłem również badania wód lotycznych na rzece Słupia (zał. 4, sekcja II B.2 poz. 1, 20, 22). Słupia jest rzeką, która bezpośrednio uchodzi do Morza Bałtyckiego i występują tu tarliska anadromicznego gatunku ryby - troci wędrownej. Badaniami objęto wodę rzeki Słupi w okolicach

miasta Słupsk (zał. 4, sekcja II B.2 poz. 1). W artykule tym wykazano wpływy zrzutów zanieczyszczeń miejskich do rzeki na poziom substancji biogenicznych, jak i metali ciężkich w rzece. W pracy (zał. 4, sekcja II B.2 poz. 20) objęto badaniami wodę powierzchniową i przydenną oraz osady denne na odcinku sześciu unikatowych elektrowni wodnych zlokalizowanych na rzece Słupia, znajdujących się na terenie Parku Krajobrazowego „Dolina Słupi". Wykazano, że funkcjonowanie systemu hydroelektrowni na rzece Słupia nie przyczynia się do wzrostu stężenia metali ciężkich i toksyczności próbek wodnych i osadów dennych. W współpracy z Instytutem Ochrony Roślin - Państwowym Instytutem Badawczym w Poznaniu, prowadzono badania w porcie morskim w Ustce położonym w ujściu rzeki Słupia do Morza Bałtyckiego oraz w strefie brzegowej morza (zał. 4, sekcja II B.2 poz. 22). Wykazano wpływy antropogenicznych zanieczyszczeń powodujących podwyższony poziom As, Cd, Cu, Mn i Ni w porcie morskim Ustka.

Jednym z kierunków moich badań było określenie wpływu termokliny na stężenia substancji biogenicznych oraz metali w odniesieniu do zmienności w profilu wertykalnym, na przykładzie jeziora Jasień (zał. 4, sekcja II C poz. 8, sekcja II E poz. 54). Również został opublikowany przegląd literaturowy (zał. 4, sekcja II C poz. 6) zbierający wyniki badań rozmieszczenia substancji biogenicznych podczas stagnacji letniej z wybranych badań jezior z Polski. Studia te dostarczyły informacji koniecznych do wyjaśnienia zależności fizykochemicznych oraz biologicznych w profilu pionowym wody oraz transportu materii. Zebrane informacje były istotne do analiz transportu materii profilu w pionowym, w nawiązaniu do badań akumulacji materii w SML.

Moje zainteresowania naukowe różnego typu zbiornikami wodnymi, jak wody słodkie, słone, lotyczne i lenityczne poza badaniem oddziaływań zachodzących na styku hydrosfery i atmosfery oraz badanie zmienności w zasobność substancji w profilu wertykalnym, skupiły się również na analizie zmienności w profilu horyzontalnym akwenów, tj. oddziaływań pomiędzy morzem, a plażą i plażą a lądem. Badania te realizowałem we współpracy z zespołem pod kierunkiem prof. dr hab. J. Trojanowskiego i prof. dr hab. Z. Mudryka, której efektem były dwa artykuły w renomowanych czasopismach naukowych z listy filadelfijskiej (zał. 4, sekcja II A.2 poz. 8, 9). W pracach tych porównywano dwie plaże: plaża w Ustce poddana znacznej presji antropogenicznej, głównie w okresie letnim oraz plaża w Czołpinie, znajdująca się na obszarze Słowińskiego Parku Narodowego. W prowadzonych badaniach skupiono się na analizie porównawczej zawartości związków organicznych (białek, lipidów i węglowodanów), chlorofilu *a*, a także liczebności bakterii heterotroficznych, aktywności enzymatycznej bakterii psammonowych

takich jak hydrolizy DNA, RNA w zależności od intensywności antropogenicznego użytkowania tych plaż, głównie ze względu na stopień użytkowania turystycznego. Wykazano wzrost poziomu parametrów chemicznych i biologicznych na plaży o większym ruchu turystycznym.

Ważnym elementem moich badań były doświadczenia analityczne na materiale biologicznym jakim były włosy. Zostałem włączony w zespół badawczy pod kierownictwem prof. dr hab. J. Trojanowskiego, obejmujący projekt badawczy dotyczący wpływu wieku, płci, sposobu odżywiania, środowiska życia i stanu zdrowia, na zawartość metali ciężkich we włosach otrzymanych do analiz od osób zamieszkujących Pomorze środkowe (zał. 4, sekcja II A.2 poz. 4, sekcja II B.2 poz. 12, 14). Na uwagę zasługują badania wpływu takich metali jak Na, K, Pb, Cd, Zn, Cu, Al w próbkach włosów osób chorych na nadciśnienie tętnicze, niedoczynność nerek lub arterioskleroza, pod kątem pomocy w stawianiu właściwej diagnozy (zał. 4, sekcja II B.2 poz. 17).

W 2016 roku odbyłem staż naukowy w *Investigacions Marinas, Consejo Superior de Investigaciones Cientificas* (IIM-CSIC) (Vigo, Hiszpania), którego efektem były badania metali ciężkich w SML w tym platyny. Współpraca z IIM-CSIC jest obecnie kontynuowana i efektem jej są zaawansowane prace nad artykułem dotyczącym akumulacji metali ziem rzadkich w porównaniu do akumulacji metali ciężkich i chlorofilu *a*.

Współpraca z Zakładem Ochrony Wód, Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu jest istotna w przybliżeniu zależności między fitoplanktonem i fitoneustonem a parametrami chemicznymi. Współpraca ta zaowocowała artykułem **C.8** i wystąpieniami konferencyjnymi (zał. 4, sekcja II E poz. 23, 58). Jest to też kierunek badań interdyscyplinarnych, który planuję kontynuować w przyszłości.

Pozostałe udokumentowane publikacjami współprace to między innymi: współpraca z Katedrą Ekotoksykologii w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie. Współpraca obejmowała porównanie metod zagęszczania próbek wody (staw miejski w Szczecinie) z zastosowaniem innowacyjnej metody liofilizacji próbek, wykazując jej dużą skuteczność w porównaniu z standardową metodą (zał. 4, sekcja II B.2 poz. 4). Współpraca z Katedrą Przechowalnictwa ZUT Szczecin związana była z badaniami wpływu na jakość produktu końcowego pasteryzacji z mikrofiltracją mleka wykorzystywanego w produkcji twarogów (zał. 4, sekcja II B.2 poz. 9). Współpraca z Zakładem Fizjologi Zwierząt i Zakładem Zoologi Akademii Pomorskiej w Słupsku oraz Lwowskim Narodowym Uniwersytetem Medycznym im. Daniły Halickiego, Lwów, Ukraina zaowocowała dwoma artykułami (zał. 4, sekcja II B.2 poz. 3, 13).

Efektem prac było wykazanie wpływu miejsca bytowania gołębi: miasto – wieś na zawartość metali ciężkich w ich krwi. Także prowadziłem współpracę z Instytutem Fizyki Akademii Pomorskiej w Słupsku, dotyczącą badań powinowactwa elektronowego wybranych cząstek dwuatomowych (zał. 4, sekcja II A.2 poz. 6).

W 2014 roku odbyłem miesięczny staż naukowy w Katedrze Fizjologi Roślin Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu. Efektem współpracy jest artykuł **C.6,** oraz wystąpienia konferencyjne (zał. 4 sekcja II E poz. 52 i 53). Podczas stażu zebrano dane niezbędne do uzasadnienia celowości podjęcia proponowanej w projekcie badawczym problematyki, który obecnie jest realizowany pt.: *„Wpływ ołowiu na generowanie cząsteczek sygnałowych i ich oddziaływanie na regulację biosyntezy flawonoidów w siewkach grochu (Pisum sativum L.cv. Cysterski) w odpowiedzi na żerowanie mszycy grochowej [Acyrthosiphon pisum (Harris)]”* Preludium 13 NCN (zał. 4).

Ponadto w minionych latach recenzowałem prace naukowe w m. in. dla czasopism takich jak: *Central Europe Journal of Chemistry, Knowledge and Management of Aquatic Ecosystems, Limnological Review, Thalassas: An International Journal of Marine Sciences* (zał. 4).

Brałem udział w grantach KBN „*Charakterystyka bakterioneustonu w zbiornikach o zróżnicowanej antropopresji”*. Efektem tego grantu są artykuły **(C.2 i C.5)**. Byłem kierownikiem grantu RGH *„Ocena zdolności mikrowarstwy powierzchniowej wody do kumulacji substancji biogenicznych, metali ciężkich w jeziorach o różnym stopniu zasolenia”* którego efektem jest publikacja **(C.7).** Szczegółowy wykaz mojej działalności naukowej został przedstawiony w załączniku 4.

5.1 Dane bibliometryczne

Oprócz 8 prac stanowiących osiągnięcie naukowe IF=7,05 oraz 148 pkt. MNiSW, po uzyskaniu stopnia doktora opublikowałam 10 artykułów w czasopismach znajdujących się na liście JCR, a kolejnych 24 w innych recenzowanych czasopismach. Również, wyniki moich badań są opublikowane w 10 rozdziałach monografii w języku angielskim lub polskim. W moim dorobku naukowym znajduje się 60 streszczeń konferencyjnych w języku polskim i angielskim.

Łączna liczba cytowań publikacji według bazy *Scopus* – 80, wg bazy *Web of Science Core Collection* – 71 (44 bez autocytowań), według bazy *Google Scholar* – 265.

Indeks *Hirscha* wynosi według bazy *Web of Science Core Collection* – 5, według bazy *Scopus* – 5, według bazy *Google Scholar* – 9.

Uzyskana po doktoracie ogólna liczba punktów MNiSW licząc zgodnie z rokiem publikowania wynosi – 556, natomiast zgodnie z listą z 2017 roku wynosi: 646 (włączając okres z przed doktoratu 739).

Łączny *Impact Factor* dla prac które ukazały się po doktoracie wynosi: 15,728 (przed i po doktoracie: IF = 16,189, IF_{2017}= 21,102). Szczegółowe informacje znajdują się w załączniku 4.

6. Omówienie najważniejszych osiągnięć dydaktycznych, popularyzatorskich i organizacyjnych

Od roku 1998 prowadzę zajęcia dydaktyczne. Początkowo zajęcia obejmowały głównie ćwiczenia laboratoryjne. W późniejszym czasie, szczególnie po uzyskaniu stopnia doktora prowadziłem również wykłady z zakresu chemii m.in. nieorganicznej, organicznej, środowiskowej oraz z toksykologii i przedmiotów związanych z ochroną środowiska. Zajęcia prowadzę głównie na kierunku Biologia i Ochrona Środowiska w Instytucie Biologii i Ochrony Środowiska. Również prowadziłem zajęcia w Instytucie Geografii i Instytucie Fizyki Akademii Pomorskiej w Słupsku. W ostatnich latach realizowałem również zajęcia ze studentami z wymiany zagranicznej i studentami z podwójnym dyplomem. Po uzyskaniu stopnia doktora byłem promotorem 10 prac magisterskich i 9 prac licencjackich. Recenzowałem 19 prac magisterskich i licencjackich. Szczegółowe informacje podano w załączniku nr 4.

Jestem autorem czterech prac o charakterze popularno – naukowym. Prace te związane są z działalnością Studenckiego Koła Naukowego “Hydrochemik”, którego jestem opiekunem naukowym od roku 2004 oraz opiekunem naukowym 6 referatów na studenckich konferencjach naukowych w tym jeden referat nagrodzony I nagrodą (załącznik 4).

W ramach działalności popularyzatorskiej prowadziłem zajęcia warsztatowe i wykłady dla dzieci, młodzieży i dorosłych w ramach Bałtyckiego Festiwalu Nauki, Nocy Biologów, Pomorskiego Festiwalu Nauki, Festynu Naukowego w Człuchowie, Uniwersytetu dla Dzieci. Również byłem koordynatorem takich imprez naukowych jak Noc Biologów, Bałtycki Festiwal Nauki i pełniłem tę funkcję 5 razy. Prowadziłem liczne zajęcia laboratoryjne, warsztaty, wykłady popularyzatorskie organizowane w Instytucie Biologii i Ochrony Środowiska dla młodzieży ze

szkół gimnazjalnych i ponadgimnazjalnych. Wynikiem tych zajęć były dwie nagrody dla uczniów za zajęcie I miejsca w konkursach (załącznik 4).

Również w ramach działalności organizacyjnej dla Akademii Pomorskiej w Słupsku, brałem udział w komisjach: Komisja ds Wewnętrznego Systemu Zapewnienia Jakości Kształcenia dla kierunku Biologia oraz dla kierunku Ochrona Środowiska (załącznik 4).

Józef Antonowicz

dr inż. Józef Antonowicz

23.04.2018r