

Warszawa 20.02.2023

Prof.dr hab. Wojciech Stępień
Samodzielny Zakład Chemii Rolniczej i Środowiskowej,
Instytut Rolnictwa,
SGGW
w Warszawie

Recenzja

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Marty Klimczyk**
nt. „ **Opracowanie nowej formułacji nawozowej na bazie roztworu saletrzano-**
mocznikowego RSM o zredukowanej emisji amoniaku”

wykonanej w Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego
Polskiej Akademii Nauk w Lublinie

Wprowadzenie

Niniejsza opinia została przygotowana w odpowiedzi na pismo Pana Prof. dr hab. Cezarego Sławińskiego, Dyrektora Instytutu Agrofizyki PAN w Lublinie, z informacją, że decyzją Rady Naukowej Instytutu Agrofizyki PAN w Lublinie powołano mnie na recenzenta rozprawy doktorskiej mgr inż. Marty Klimczyk wykonanej pod kierunkiem Pani dr hab. Anny Siczeka, w której promotorem pomocniczym była Pani dr Monika Karsznia.

1. Ocena problematyki badawczej pracy

Podjęty przez Autorkę pracy problem badawczy, związany z poszukiwaniem nowych dodatków do nawozów azotowych ograniczających straty azotu w formie amoniaku, jest uzasadniony zarówno ze względów poznawczych jak i praktycznych.

Jednym z głównych zanieczyszczeń gazowych powietrza powstającym w produkcji rolniczej jest amoniak. Gazowy amoniak (NH_3) jest bardzo reaktywnym i jednym z najbardziej zasadowych zanieczyszczeń gazowych w atmosferze. Szacuje się, że w Unii Europejskiej rolnictwo jest odpowiedzialne za ponad 92% emisji tego gazu, natomiast w Polsce wartość ta sięga 94%. Dominują tu dwa źródła emisji NH_3 : gospodarka odchodami zwierzęcymi odpowiedzialna za blisko 79% emisji w tym sektorze oraz stosowanie nawozów mineralnych azotowych, na które przypada ok. 21% emisji. Amoniak przede wszystkim

powstaje w wyniku rozpadu i utleniania mocznika. W wyniku oddziaływań wytwarzanej przez mikroorganizmy występujące w glebie enzymu ureazy, zachodzi dynamiczny proces hydrolizy wniesionego do gleby mocznika, w wyniku czego powstaje nietrwały węglan amonu. Związek ten bardzo szybko ulega rozkładowi do NH_3 i dwutlenku węgla. Jeśli rozkład mocznika następuje na powierzchni gleby oba te gazy trafiają do atmosfery. Ulatnianie amoniaku stanowi problem w uprawie bezorkowej, gdzie nawóz jest stosowany na powierzchnię gleby. Na potencjał emisji amoniaku z gleby wpływa kilka podstawowych czynników takich jak sposób aplikacji nawozu, system uprawy, kategoria agronomiczna gleby oraz odczyn gleby, a także warunki termiczne i wodne.

W grudniu 2019 r. Komisja Europejska przedstawiła strategię Europejskiego Zielonego Ładu (EZŁ, ang. European Green Deal), której celem jest przeciwdziałanie zmianom klimatu i ochrona środowiska. Europejski Zielony Ład stawia przed rolnictwem również wyzwanie polegające na zmniejszeniu emisji amoniaku do środowiska.

Zgodnie z wymaganiami UE Polska powinna ograniczyć emisję amoniaku w każdym roku o 1% w latach 2020-2029 oraz o 17% po roku 2030 w stosunku do 2005 r.

W ramach zobowiązań w 2020 r. został opracowany „Kodeks doradczy dobrej praktyki rolniczej dotyczący ograniczania emisji amoniaku”, w którym zawarto szereg praktyk przyczyniających się do redukcji emisji amoniaku. W całym katalogu praktyk wskazano także działania dotyczące ograniczania emisji amoniaku ze stosowania mineralnych nawozów azotowych, zwłaszcza mocznika, którego stosowanie może powodować 5-40% strat azotu w formie amoniaku.

Jednym ze skutków wdrażania strategii jest wprowadzony od 1 sierpnia 2021 r. zakaz stosowania mocznika w formie granulowanej. Od tej daty mocznik granulowany będzie można stosować wyłącznie w formie mocznika zawierającego inhibitor ureazy lub powłokę biodegradowalną. Inhibitor ureazy ma za zadanie spowolnienie procesu hydrolizy mocznika i rozkładu do amoniaku i dwutlenku węgla. Szybka amonifikacja mocznika prowadzi do utleniania się amoniaku. Dodanie inhibitora ureazy do mocznika spowalnia proces hydrolizy i zmniejsza straty wywołane ulatnianiem się amoniaku. Wpływa na wydłużenie czasu działania azotu dla roślin (z 6-8 tygodni do 8-16 tygodni), a tym samym przyczynia się do zwiększenia efektywności nawożenia azotem. Do związków wykazujących właściwości hamowania procesu hydrolizy mocznika zalicza się NBPT (triamid kwasu n-butylofosforowego), NPPT (triamid kwasu N-(n-propylo)tiofosforowego) czy 2-NPT (N-(2-nitrofenylo) triamid fosforowy). Efektywność inhibicji zależy od właściwości fizykochemicznych gleby (skład, temperatura, wilgotność, zawartość substancji

organicznych, pH) oraz warunków klimatycznych (temperatura, ilość i intensywność opadów).

W związku z tym uzyskane wyniki badań mogą być istotne zarówno z poznawczego jak i utylitarnego punktu widzenia. Wdrożenie do produkcji i praktyki rolniczej nowego nawozu azotowego amidowego z dodatkiem inhibitorów ureazy przyczyni się w Polsce do spełnienia wymogów UE dotyczące zmniejszenia emisji amoniaku z rolnictwa.

2. Formalna analiza rozprawy

Przedstawiona do oceny praca ma charakter praktyczny związany z opracowaniem nowej formułacji nawozów spełniających wymagania ochrony środowiska. Układ pracy jest typowy dla tego typu opracowań, opartych na wynikach badań eksperymentalnych. Jest opracowaniem liczącym 117 stron znormalizowanego komputeropisu łącznie z literaturą, która obejmuje 166 pozycji, w tym aż 130 to opracowania obcojęzyczne. W pracy Autorka zamieściła 7 tabel i 19 rysunków.

Tytuł pracy jest komunikatywny i kompatybilny z treścią recenzowanej dysertacji. Układ pracy Autorka opracował w sposób logiczny z zachowaniem właściwych proporcji między rozdziałami, a tym samym odpowiada wymaganiom stawianym rozprawom doktorskim.

Zasadniczą treść opracowania przedstawiono w następujących rozdziałach: Przegląd literatury, Cel pracy i hipoteza badawcza, Metodyka badań, Wyniki, Dyskusja, Wnioski, Literatura. Poszczególne rozdziały pracy ściśle się zająbiają i stanowią kompendium wiedzy na temat składu i właściwości nawozów azotowych z uwzględnieniem ich przemian w glebie oraz zagrożeniami środowiskowymi przy ich rolniczym wykorzystaniu. Nowością w tej pracy jest jej praktyczny charakter dotyczący opracowania nowego nawozu azotowego, który przyczyni się do zmniejszenia emisji z gleb w porównaniu do obecnie stosowanych nawozów mineralnych. Praca napisana jest na ogół dobrym językiem, a przedstawione w niej zagadnienia zostały omówione wyczerpująco. Na podkreślenie zasługuje staranne opracowanie wyników badań w formie rysunków.

3. Merytoryczna analiza pracy

Doktorantka realizowała pracę w ramach „doktoratu wdrożeniowego” w latach 2019–2022. W ramach tego projektu najpierw przeprowadziła badania laboratoryjne na

wytworzonych 25 próbkach nawozu opartego na RSM 32 z dodatkiem innych form azotu. Na podstawie tych badań wybrano 5 nawozów do dalszych badań. Ocenę tych nawozów wykonano na podstawie badań inkubacyjnych i doświadczeń wazonowych na dwóch różnych glebach.

W rozdziale **Przegląd literatury** jasno i jednoznacznie doktorantka wprowadza w tematykę podjętych badań wskazując na czynniki wpływające na wykorzystanie azotu przez rośliny i źródła strat azotu przyczyniające się do zanieczyszczenia środowiska. Ważnym elementem tego rozdziału jest przedstawienie wymogów prawnych dotyczących stosowania nawozów azotowych jakie obecnie obowiązują oraz perspektyw dalszego ograniczenia strat azotu w perspektywie do 2030 roku co jest jedną z przyczyn podjęcia badań nad opracowaniem nowych nawozów spełniających te wymogi prawne. Na koniec tego rozdziału doktorantka scharakteryzowała występujące obecnie na rynku inhibitory ureazy i nityfikacji, które mogą być dodawane w produkcji nawozów lub stosowane razem z nawozami w trakcie ich aplikacji. Według mojej wiedzy Autorka prezentuje obecny stan wiedzy oraz dorobek krajowych i licznych zagranicznych ośrodków naukowych związany z tematem dysertacji, dotyczący wyżej wymienionych zagadnień.

W rozdziale **Cel pracy i hipoteza badawcza** doktorantka zakłada opracowanie nowego nawozu spełniającego wymogi prawne i oczekiwania rynkowe, który będzie w przyszłości produkowany przez grupę Azoty Puławy. W hipotezie badawczej zakłada, że zastosowanie inhibitorów ureazy do nawozu płynnego na bazie roztworu saletrzano-mocznikowego RSM® pozwoli na redukcję emisji amoniaku o co najmniej 20% w porównaniu do kontroli - nawozu bez inhibitorów.

Autorka w rozdziale **Metodyka badań** opisała szerokie spektrum metod badawczych. Przeprowadziła zarówno eksperymenty laboratoryjne w aspekcie stabilności 25 nawozów, 6 miesięczną inkubację oceniającą uwalniania amoniaku z gleby z 4 wytworzonych nawozów w stosunku do emisji z aktualnie produkowanych RSM i mocznika oraz aktywności enzymów rozkładających mocznik w glebie. Przeprowadziła również doświadczenie wazonowe na dwóch glebach różniących się składem granulometrycznym i właściwościami, glebach. W doświadczeniach tych oceniała wybrany nowy nawóz RSM 80 w porównaniu do RSM i mocznika. Rośliną testową była pszenica jara odmiany Rusalka, którą zebrano w fazie kłoszenia. W doświadczeniu tym oceniała emisję amoniaku z gleby, zawartość enzymu ureazy w 4 terminach. W trakcie eksperymentu w 4 terminach mierzono również zawartość chlorofilu oraz w dwóch terminach aktywność fotosyntezy. W roślinach po zbiorze oceniono plon i zawartość makroelementów. Wyniki poddano analizie statystycznej za pomocą analizy

wariancji jednoczynnikowej Istotność różnic ($p < 0,05$) między średnimi określono za pomocą testu Tukeya z 95% przedziałami ufności.

Zasadniczą część pracy stanowi rozdział **Wyniki** przedstawiony na 32 str., który został opracowany na podstawie uzyskanych rezultatów z przeprowadzonych doświadczeń. Podzielono go na 2 podrozdziały: i) pierwszy - prezentuje wyniki badań w doświadczeniu inkubacyjnym, ii) drugi - wyniki badań w doświadczeniach wazonowych. Prezentację wyników Autorka przedstawiła poprawnie, zarówno pod względem merytorycznym jak i statystycznym. Dokonała starannej, logicznej analizy i interpretacji uzyskanych wyników badań z wykorzystaniem metod statystycznych. Na uwagę zasługuje również czytelna konstrukcja wykresów i tabel, co przynosi się na łatwe śledzenie zawartych w nich informacji. Należy podkreślić, że dobór materiału analitycznego oraz zastosowane metody chemiczne i statystyczne świadczą o dobrym opanowaniu przez Doktorantkę nowoczesnego warsztatu badawczego.

W rozdziale **Dyskusja** Autorka na 10 str. w 4 podrozdziałach umiejętnie konfrontuje wyniki badań własnych z rezultatami innych autorów i dotychczasowym stanem wiedzy. W tym rozdziale doktorantka skupiła się na ocenie wyników badań, które dotyczą głównego celu badań tj czy wyniki badań wskazują, że nowy nawóz spełnia zakładane cele i hipotezę badawczą. W tej części pracy powołuje się na 49 publikacje naukowe, tj. około 30% podanych w Spisie literatury. Rozdział ten napisany jest dobrze.

Przedstawione Wnioski (w liczbie 8) są uprawnione i wynikają z postawionego celu, analizy wyników oraz z całości opracowania. W mojej opinii niektóre z nich (2 i 7) są jednak zbyt obszerne i wymagają dopracowania oraz przeredagowania w czasie przygotowywania pracy do druku. Wniosek 4 zbyt ogólny, trudno wnioskować, że typ gleby decyduje o emisji raczej właściwości np. odczyn.

Należy jednak wyraźnie podkreślić, że Autorka udokumentowała na podstawie przeprowadzonych badań, że opracowana w ramach tego doktoratu nowa formuła nawozu RSM 80 z dodatkiem inhibitorów zmniejsza emisję amoniaku w stosunku do mocznika i RSM bez dodatków. Wyniki te potwierdzają zrealizowanie celi i hipotezy badawczej.

Studiując tę ciekawą dysertację nasunęły mi się następujące sugestie i uwagi, z którymi z obowiązku opiniodawcy chciałbym się podzielić z Doktorantką oraz prosić o wyjaśnienie. Pragnę w tym miejscu podkreślić, że mają one jedynie charakter porządkujący i w żaden sposób nie umniejszają wartości merytorycznej tej pracy:


- pobierała Pani próbki gleby do badań z poziomu próchniczego obu gleb dlatego proponuje nie odnosić się to typu gleby tylko do gatunku i właściwości. Po drugie w opisie wyników badań posługuje się Pani pojęciem profilu w stosunku do badań wazonowych. proponuje raczej używać określeń warstwa gleby o określonej głębokości.
- Przy opisie metod analiz używa Pani określenia wyekstrahowano z gleby metodą ... Proponuje używać oznaczono metodą... każda metoda charakteryzuje się określonym roztworem ekstrakcyjnym.
- Wyniki zawartości składników pokarmowych w roślinach proponuje podawać w gramach na wagę a nie w gramach na wazon.
- W opisach maksymalnych emisji podaje Pani strumień emisji w piklu ... jest to mało czytelne (w jakim piklu), proponuje podać np: maksymalna emisja NH_3
- Czym Pani tłumaczy aż tak duże obniżenie emisji amoniaku z gleby nawożonej zwykłym RSM w stosunku do gleby nawożonej mocznikiem, który był przykryty glebą?
- Jaka może być przyczyna istotnie niższej zawartości azotu ogólnego w glebie 1 nawożonej RSM w stosunku do nawożonej mocznikiem mimo wyższej emisji amoniaku z gleby nawożonej mocznikiem ?

W podsumowaniu pragnę nadmienić, że treść rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Marty Klimczyk kwalifikuje Kandydatkę do ubiegania się o stopień doktora nauk rolniczych w Dyscyplinie Rolnictwo i Ogrodnictwo.

4. Wniosek końcowy

Reasumując, przedłożona mi do oceny dysertacja jest wartościowym opracowaniem o walorach poznawczych i aplikacyjnych, których nie umniejszają uwagi zawarte w powyższej recenzji. Tym samym stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Marty Klimczyk pt.: „Opracowanie nowej formułacji nawozowej na bazie roztworu saletrzano-mocznikowego RSM o zredukowanej emisji amoniaku”, wykonana pod kierunkiem dr hab. Anny Siczek spełnia warunki określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki z późniejszymi zmianami w brzmieniu z dnia 15 września 2017 r. (Dz. U. 2017 r. poz. 1789.), zgodnie z Art. 175. 1. Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018 poz. 1669) i Ustawie z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce oraz Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa

Wyższego z dnia 20 września 2018 r. w sprawie dziedzin nauki i dyscyplin naukowych oraz dyscyplin artystycznych. W związku z powyższym przedkładam Przewodniczącemu Rady Naukowej– Instytut Agrofizyki PAN w Lublinie wniosek o dopuszczenie mgr inż. Marty Klimczyk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.


.....
Prof. dr hab. Wojciech Stępień