

Prof. dr hab. inż. Anna Podleśna  
Zakład Żywienia Roślin i Nawożenia  
Dyscyplina: Rolnictwo i ogrodnictwo

Puławy, dnia 31 maja 2023 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej  
mgr Jana Krzysztofa Rymarczyka**

**pt. „Inhibitory dedykowane dla mocznika z możliwością wykorzystania otoczkowania –  
dobór i selekcja materiału cechującego się odpowiednimi własnościami fizyko-  
chemicznymi, zachowaniem w środowisku glebowym oraz dostępnością dla roślin”  
wykonanej**

**w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy”**

**Projekt Nr: 0006/DW/2018/18/02 z dnia 20.11.2018r.**

**pod kierunkiem promotora: dr hab. Artura Nosalewicza, Prof. IA PAN**

**oraz promotora pomocniczego: dr inż. Krzysztofa Dziuby, GA ZAP SA**

## **1. Informacje wstępne**

Podstawą wykonania recenzji rozprawy doktorskiej Pana mgr Jan Krzysztofa Rymarczyka pt. „Inhibitory dedykowane dla mocznika z możliwością wykorzystania otoczkowania – dobór i selekcja materiału cechującego się odpowiednimi własnościami fizyko-chemicznymi, zachowaniem w środowisku glebowym oraz dostępnością dla roślin” jest powołanie na recenzenta decyzją Rady Naukowej Instytutu Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN w Lublinie w dniu 20 marca 2023r.

## 2. Ocena wyboru problematyki badawczej

Nawożenie roślin to podstawowy zabieg agrotechniczny warunkujący uzyskanie wysokich plonów o oczekiwanych cechach jakościowych. Obecnie jednak zwraca się dużą uwagę na zagrożenie środowiska, w którym znaczny udział ma także rolnictwo. Zjawisko przeżyźnienia akwenów morskich, w tym Morza Bałtyckiego oraz zwiększonej emisji gazów cieplarnianych przypisuje się działaniom rolniczym, w tym stosowaniu nawozów azotowych. Ustawy i rozporządzenia UE z jednej strony obligują do obniżenia stosowanych dawek nawozów a z drugiej zabraniają stosowania ich tradycyjnych form. Aby nie rezygnować z nawożenia roślin, a uczynić je bardziej efektywnym i bezpiecznym środowiskowo, powstała potrzeba poszukiwania innych, nowoczesnych formułacji nawozów azotowych.

Wychodząc z powyższych założeń wysoko pozytywnie oceniam podjęty temat badawczy, który wychodzi naprzeciw aktualnym potrzebom rolnictwa i przemysłu chemicznego.

## 3. Ocena formalna rozprawy doktorskiej

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska obejmuje łącznie 167 stron maszynopisu. Właściwy spis treści dysertacji poprzedza *Wykaz ważniejszych skrótów i oznaczeń*. Autor podzielił rozprawę na 8 rozdziałów głównych: 1. *Wprowadzenie*, 2. *Przegląd literatury naukowej*, 3. *Hipoteza badawcza i cel pracy*, 4. *Materiały i metody badawcze*, 5. *Analiza statystyczna*, 6. *Wyniki badań i dyskusja*, 7. *Wnioski* i 8. *Bibliografia*. Uzupełnieniem dysertacji są streszczenia pracy w języku polskim (*Streszczenie*) i angielskim (*Abstract*) oraz *Wykaz Rysunków* i *Wykaz Tabel*. Rozprawa zawiera 34 rysunki i 19 tabel. Godnym pochwały jest podział większości rozdziałów na tematyczne podrozdziały, które zwiększają przejrzystość dysertacji oraz porządkują omawiane zagadnienia. Wprowadzona przez Autora kolejność rozdziałów jest w mojej ocenie właściwa i logicznie uzasadniona. Dzięki temu można zapoznać się z następującymi po sobie aspektami rozprawy wkraczając w kolejne jej etapy od zapoznania z informacjami literaturowymi i celem badań, poprzez etap prac własnych by dojść do wniosków i podsumowania. Należy podkreślić również bogatą bazę literatury przedmiotu zawartą w *Bibliografii*, na którą składa się 175 pozycji, z których większość tj. 140 stanowią prace obcojęzyczne. Dodatkowo, na pochwałę zasługuje fakt doboru do cytowania prac wydanych w ostatnich latach, co wskazuje, że ich treść jest aktualna i stanowi dobry odnośnik do problemów naukowych podjętych przez Autora. Prace zawarte w tym rozdziale nie są umieszczone tradycyjnie tj. w porządku alfabetycznym, ale

zgodnie z kolejnością ich zamieszczenia w tekście dysertacji, co może wprowadzać pewien problem z ich znalezieniem w tak bogatym spisie.

Na kolejnych 29 stronach zamieszczono Załącznik 1: Materiały i preparatyka otoczkowanych dodatkami inhibitorów ureazy nawozów mocznikowych na bazie komercyjnego nawozu Pulrea® z Grupy Azoty Zakłady Azotowe „Puławy” S.A. Jest to Rozdział niejawni do rozprawy pt. „Inhibitory dedykowane dla mocznika z możliwością wykorzystania otoczkowania – dobór i selekcja materiału cechującego się odpowiednimi własnościami fizyko-chemicznymi, zachowaniem w środowisku glebowym oraz dostępnością dla roślin”. Ta część rozprawy dotyczy podjętych prac technologicznych w celu uzyskania nowych formułacji inhibitora ureazy.

#### **4. Struktura i zawartość rozprawy**

Rozprawę doktorską rozpoczyna rozdział „**Wprowadzenie**”, który w sposób prosty i logiczny wyjaśnia genezę i tematykę podjętych badań. Na 15 stronach przedstawiono problemy wynikające z emisji amoniaku i podtlenku azotu w kontekście środowiska oraz unijnych i krajowych regulacji prawnych. Szczegółowo omówiono zagadnienie emisji amoniaku i powiązane z nim otoczenie prawne i gospodarcze dla nawozów. Następnie scharakteryzowano skład i działanie aktualnie dostępnych na rynku inhibitorów ureazy oraz omówiono politykę klimatyczną UE. Ostatni punkt tego rozdziału stanowi przedstawienie etapów prowadzonych prac badawczo-rozwojowych w zakresie mocznika nawozowego o ograniczonej emisyjności amoniaku oraz zakresu analizowanych parametrów roślinnych w doświadczeniu wazonowym wraz z analizą naukową badanych parametrów.

**Przegląd literatury naukowej** dotyczący mocznika, jego produkcji, właściwości, hydrolizy oraz istotnych parametrów środowiskowych dla procesu rozkładu w glebie zajmuje 31 stron rozprawy. Jest to szczególne kompendium wiedzy na temat produkcji nawozów mineralnych na świecie i w Polsce, w tym zwłaszcza produkcji stałego mocznika nawozowego w Grupie Azoty Puławy z opisem jego form, postaci, charakterystyki chemicznej oraz procesów zachodzących w glebie po jego zastosowaniu. Ważnym zagadnieniem jest także podrozdział omawiający szczegółowo emisję amoniaku i podtlenku azotu związaną z procesem hydrolizy mocznika, oraz działanie enzymu ureazy i przebiegu nityfikacji. Kolejno Autor przywołał liczne prace wskazujące realne wielkości emisji amoniaku z gleb w aplikacjach rolniczych w zależności od stosowanego nawozu i sposobu jego stosowania, inhibitora, systemu uprawy gleby oraz jej typu i odczynu a także warunków temperaturowo-wilgotnościowych gleby i powietrza. Zatem omówione zostały bardzo ważne

elementy agrotechniczno- klimatyczne, które w warunkach praktycznego rolnictwa oddziałują na procesy przemian i efektywność zastosowanych nawozów. To przekłada się nie tylko na wzrost, rozwój i plonowanie roślin uprawnych ale także na wielkość strat gazowych generujących straty rolnika i mających negatywny wpływ na środowisko. Obecnie znane są skuteczne działania, których przestrzeganie prowadzi do zmniejszenia strat azotu, a które Autor dysertacji wymienił i pokrótce opisał.

Kolejny podrozdział **Przegląd literatury** dotyczy cech oraz skuteczności działania inhibitorów ureazy i nityfikacji. Pan mgr Jan Rymarczyk odniósł się także w tym miejscu do rozporządzeń nawozowych UE odnośnie dopuszczenia do stosowania inhibitorów ureazy i nityfikacji oraz ich dopuszczonej zawartości. Na koniec przedstawił skuteczność inhibitorów ureazy w redukowaniu emisji amoniaku i strat azotu powołując się na liczną literaturę w powiązaniu z opisem mechanizmów interakcji inhibitorów z enzymem ureazy i sposobem ich działania w glebie. Jest to bardzo ważny fragment dysertacji przedstawiony w sposób dociekliwy, wielowątkowy i profesjonalny. Świadczy o poszukiwaniu przez Autora dogłębnej wiedzy na temat samych inhibitorów jak też ich działania i wpływu na wielkość strumienia emisji gazowych związków azotu.

**Hipoteza robocza i cel pracy** to ważny element Dysertacji, który rozpoczyna się hipotezą i wypunktowanymi założeniami wprowadzającymi czytelnika skrótowo w zakres prowadzonych prace badawczych Doktoranta. Potwierdzeniem tych planów jest jasno sformułowany cel badań, którym było opracowanie nowego nawozu mocznikowego na bazie produktu handlowego Pulrea® w procesie natrysku i otoczkowania roztworami inhibitorów ureazy, który będzie się cechował ograniczoną emisją amoniaku w aplikacjach rolniczych tj na poziomie  $\geq 30\%$ .

**Materiał i metody badawcze** to rozdział zajmujący 30 stron rozprawy na których przedstawiono wszystkie niezbędne dane związane z prowadzeniem eksperymentu inkubacyjnego i wazonowego. Pierwsze informacje dotyczą wyboru i cech fizykochemicznych gleb uwzględnionych w badaniach. Następnie Autor uzasadnia ustaloną wilgotność obu gleb z zastosowaniem skali pF i optymalne jej wartości sprzyjające bezstresowemu pobieraniu przez korzenie wody z gleby. W dalszej części tego rozdziału Doktorant przedstawia uzasadnienie dla dawek azotu zastosowanych w eksperymencie inkubacyjnym i wazonowym. Ważną, i godną podkreślenia informacją jest, że przyjęte dawki azotu miały korespondować z rzeczywistymi dawkami tego składnika, stosowanymi w uprawie rzepaku ozimego ( $240 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}$ ) i niektórych zbóż ( $140 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}$ ). To wskazuje, że Autor uwzględnił aktualne zalecenia agrotechniczne względem nawożenia obu roślin azotem i

przewodził badania w warunkach zbliżonych do spotykanych w praktyce rolniczej. Zastosowane dawki azotu zostały w dalszej części rozdziału poparte literaturą zarówno w odniesieniu do doświadczenia inkubacyjnego jak i wazonowego z uprawą pszenicy jarej. Dalej w rozdziale przedstawiono szczegółowe dane dotyczące warunków prowadzenia eksperymentu inkubacyjnego tj. materiały (nawozy mocznikowe, aparatura pomiarowa, materiały pomocnicze i gleba) oraz zamieszczono opis doświadczenia. Wszystkie zabiegi i pomiary wykonywane w doświadczeniu inkubacyjnym zostały dokładnie opisane a obliczenia zestandaryzowanych strumieni emisji  $\text{NH}_3$  przedstawione odpowiednimi wzorami. Szczegółowy opis obiektów i warunków prowadzenia doświadczenia wazonowego również zawiera dane dotyczące materiałów tj. nawozy mocznikowe, aparatura pomiarowa, lampy do doświetlania roślin oraz materiał roślinny i glebowy a także wielkość użytych wazonów/cylindrów, siew pszenicy, sposobu naświetlania roślin oraz utrzymanie warunków temperaturowo-wilgotnościowych w pomieszczeniu gdzie ulokowano doświadczenie. Wymieniona aparatura wiąże się z zaplanowanymi pomiarami (i ich terminami) jak np. zawartość chlorofilu w liściach, przebieg intensywności fotosyntezy, transpiracji i fluorescencji chlorofilu. W doświadczeniu wazonowym uprawiana była pszenica jara odm. Rusałka a wybór tej odmiany jest uzasadniony na podstawie analizy prac hodowlanych i zaleceń COBORU oraz korzystnych cech tej odmiany wykazanych w innych pracach naukowych. Rozdział ten zawiera również informacje dotyczące zbioru roślin, przygotowania materiału roślinnego i glebowego oraz zakresu zleconych analiz chemicznych.

W podsumowaniu tego rozdziału należy podkreślić dbałość Doktoranta o szczegółowe opisy prowadzonych prac wraz z wyjaśnieniem wyboru zastosowanych materiałów, metod i dawek. Rozdział ten jest dodatkowo wzbogacony przez tabele i schematy uzupełniające opis prac prowadzonych w doświadczeniu inkubacyjnym i wazonowym.

Rozdział **Wyniki badań i dyskusja** jest najbardziej obszerną częścią dysertacji ponieważ zajmuje 52 strony maszynopisu. Autor przedstawia wielkość emisji amoniaku i podtlenku azotu z gleby lekkiej nawożonej mocznikiem Pulrea<sup>®</sup> i nowymi nawozami na bazie tego mocznika z dodatkiem zastosowanych inhibitorów. Wykazano, że wartości średnie strumieni dobowych emisji amoniaku z gleby MG1 były większe po aplikacji standardowego nawozu Pulrea<sup>®</sup> w porównaniu do aplikacji nawozów mocznikowych zmodyfikowanych dodatkiem inhibitora. Uzyskane wyniki wskazują ponadto, że stopień redukcji emisji amoniaku uzyskany na glebie MG2, w wyniku modyfikacji mocznika Pulrea<sup>®</sup> dodatkiem inhibitora ureazy NBPT w stężeniu 610 ppm był dostatecznie wysoki (39%) i spełniał wymagania minimalnej redukcji emisji założonej w hipotezie badawczej na poziomie 30%.

Autor wykazał także, że zastosowanie nawozu z dodatkiem inhibitora NBPT w stosunku do czystego mocznika, zwiększało sumaryczną koncentrację  $N_{\min}$  o ok. 35 i 21%, odpowiednio dla gleby MG1 i MG2.

Rozdział **Wnioski** podsumowuje uzyskane wyniki w formie 12 punktów, które odnoszą się do głównych problemów naukowych podjętych w badaniach. Doktorant potwierdza w nich trafność sformułowanej hipotezy roboczej a przez to zasadność stosowania opracowanych formułacji inhibitorów w nawożeniu roślin zmodyfikowanym nawozem Pulrea® w celu ograniczenia strat azotu. Rozdział ten kończy się podsumowaniem, wskazującym na korzystne oddziaływanie nowo opracowanego nawozu ale też potrzebę dalszych badań prowadzonych w warunkach polowych, bliższych prawdziwemu rolnictwu i środowisku.

**Załącznik 1: Materiały i preparatyka otoczkowanych dodatkami inhibitorów ureazy nawozów mocznikowych na bazie komercyjnego nawozu Pulrea® z Grupy Azoty Zakłady Azotowe „Puławy” S.A.** zawiera opis zagadnienia, preparatyki w skali laboratoryjnej i przemysłowej otoczkowanych nawozów mocznikowych na bazie komercyjnego nawozu Pulrea® oraz wnioski wynikające z przeprowadzonych prób technologicznych. Załącznik zawiera także genezę i opis wdrożenia przemysłowego oraz przedstawia potencjał aplikacyjny opracowanych formułacji inhibitorów i potencjalne korzyści dla Spółki wynikające z ewentualnego wdrożenia opracowanej technologii. Zawarty opis przedsięwzięcia jest wzbogacony licznymi materiałami dokumentacyjnymi w formie fotografii, rysunków, tabel i schematów.

Omawiany Załącznik 1 oceniam jako profesjonalne opracowanie techniczne zakończone sukcesem jakim było opracowanie formułacji spełniających oczekiwania postawione na początku badań.

## **5. Ocena merytoryczna rozprawy**

Prace badawcze wykonane w ramach doktoratu obejmują opracowanie koncepcji oraz przeprowadzenie badań inkubacyjnych i wazonowych a także wykonanie analizy uzyskanych wyników i ich opracowanie w konfrontacji z licznie cytowaną literaturą przedmiotu. To sprawia, że oceniana rozprawa jest bogata w uzyskane wyniki i cytowaną literaturę.

**W mojej opinii rozprawa doktorska mgr Jana Krzysztofa Rymarczyka wnosi nowe, cenne informacje naukowe dotyczące możliwości technicznych opracowania**

**innowacyjnej, wzbogaconej o inhibitor ureazy, formułacji mocznika Pulrea® jako głównego nawozu azotowego o wszechstronnym zastosowaniu w uprawie roślin.**

Z obowiązku recenzenta zamieszczam uwagi i przedstawiam pytania dotyczące prowadzonych badań:

- 1) dlaczego rośliny pszenicy jarej nie były utrzymane w doświadczeniu wazonowym do fazy dojrzałości pełnej, w której możliwa byłaby ocena efektywności plonotwórczej zastosowanych nawozów i wykorzystania azotu nawozowego?
- 2) moim zdaniem nazywanie gleby użytej do doświadczeń „materiałem glebowym” jest niepoprawne i określenie to powinno być zastąpione słowem gleba. Dla poparcia mojej sugestii posłużę się opracowaniem z 2011 roku pt. „Systematyka gleb Polski” pod red. Jerzego Marciniaka i Jolanty Komisarek, w którym jako współczesną koncepcję definicji gleby podano „ Z punktu widzenia klasyfikacji glebę (łac. glaeba-ziemia uprawna, rola) można zdefiniować jako naturalną zewnętrzną warstwę skorupy ziemskiej ukształtowaną w wyniku integralnego oddziaływania klimatu i żywych organizmów na zwietrzelinę skalną (macierzysty materiał glebowy) w warunkach określonego ukształtowania terenu, w ciągu pewnego przedziału czasu, przy wydatnym wpływie bezpośrednim lub pośrednim gospodarczej działalności człowieka”.
- 3) jako czytelnik rozprawy oraz pracownik naukowy mam pewien niedosyt informacyjny dotyczący powoływania się w rozprawie na prace zamieszczone Bibliografii. Zastosowany sposób powoduje pewną trudność w poznaniu kto zajmował się danym zagadnieniem lub które Rozporządzenie reguluje omawiane sprawy. Moim zdaniem zamiast podawać „W publikacji [155] autorzy wykazali ...” należy napisać „Kowalski i in. wykazali ...” Proponowana forma jest stosowana w wielu wydawnictwach.
- 4) uwaga redakcyjna: jeśli podajemy kilka danych wyrażonych np. w procentach należy jednostkę (%) podać tylko przy ostatniej z danych jak w tekście „obserwowano zmniejszenie strumienia o 41, 75 i 61%, odpowiednio dla ...”
- 5) w tabeli 8 na stronie 68 podano zawartość azotanowej i amonowej formy azotu w pobranych glebach. Chciałam zapytać dlaczego zmieszczono podwójne dane dla tych form azotu. Czy dotyczą one innych doświadczeń lub innych próbek ?

## 6. Wniosek końcowy

Wymienione powyżej uwagi dotyczące ocenianej rozprawy nie umniejszają jej wartości naukowej. Mają one w większości charakter sugestii i/lub korekty redakcyjnej.

Oceniana dysertacja wyróżnia się bardzo rozbudowaną częścią doświadczalną i analityczną, zawartą w jawnej i niejawnej części rozprawy. Uzyskane wyniki mają duże znaczenie naukowe i poznawcze a także mogą posłużyć do wykorzystania w produkcji przemysłowej nowego typu nawozów azotowych spełniających obecne wymagania względem efektywnej produkcji rolniczej i jednocześnie ograniczyć ich negatywny wpływ na środowisko. W mojej opinii przedłożona do oceny rozprawa stanowi oryginalne i nowatorskie rozwiązanie problemu, które poprzez użyteczny charakter może być wykorzystane także przez przemysł i praktykę rolniczą.

Reasumując stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska mgr Jana Krzysztofa Rymarczyka pt. „ *Inhibitory dedykowane dla mocznika z możliwością wykorzystania otoczkowania – dobór i selekcja materiału cechującego się odpowiednimi własnościami fizyko-chemicznymi, zachowaniem w środowisku glebowym i dostępnością dla roślin*” spełnia wymagania stawiane tego typu opracowaniom, zawarte w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. (Dz.U. z 2017 r. poz.1789) oraz rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich, postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz.U. z 2018 r. poz. 261).

W związku z powyższym wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN w Lublinie o dopuszczenie mgr Jana Krzysztofa Rymarczyka do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.

Biorąc pod uwagę wieloetapowość podjętych badań, zastosowanie licznej aparatury badawczej oraz duży potencjał wdrożeniowy wypracowanych formułacji inhibitorów, stanowiących podstawę opracowania rozprawy doktorskiej a także wysoki poziom merytoryczny stawiam wniosek o jej wyróżnienie stosowną nagrodą.

*A. Podleśna*