

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. 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”**

Promotor: dr hab. Artur Nosalewicz, Prof. Instytutu Agrofizyki PAN

Promotor pomocniczy: dr inż. Krzysztof Dziuba, Grupa Azoty Zakłady Azotowe Puławy SA

Rozprawa doktorska została wykonana i sfinansowana z budżetu Ministerstwa Edukacji i Nauki w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy”. Projekt Nr: 0006/DW/2018/02 z dnia 20.11.2018 r.

1. Wprowadzenie i ocena problematyki badawczej podjętej przez Doktoranta

Permanentne zmiany zachodzące we współczesnej gospodarce światowej, a przede wszystkim ich intensywność i tempo wynikają z jednej strony z możliwości, jakie daje postęp technologiczny i wiedza, z drugiej zaś uwarunkowane są wieloma ograniczeniami, m. in. w dostępie do zasobów naturalnych. Dlatego też strategie rozwoju poszczególnych branż gospodarki opierają się obecnie na rozwoju zrównoważonym, którego podstawą jest maksymalne dbanie o zasoby w przyrodzie i ich odtwarzanie w jak najszerzej skali i najszybszym stopniu. Jedną z kluczowych działalności gospodarczych jest rolnictwo, którego podstawową funkcją jest zapewnienie bezpieczeństwa żywnościowego dla społeczeństwa.

Polskie rolnictwo charakteryzuje się dużym zróżnicowaniem warunków przyrodniczych i ekonomiczno-społecznych. O wydajności rolnictwa w dużej mierze decyduje intensywność technologii produkcji roślinnej. Jednym z podstawowych elementów technologii

uprawy jest nawożenie roślin. Zależnie od intensywności produkcji czynnik ten może stanowić od zaledwie kilku, do ok. 40-60% ponoszonych nakładów. Silnie zróżnicowane jest również wykorzystanie składników pokarmowych wnoszonych w nawozach. Dla przykładu, zależnie od wielkości dawek nawozów oraz przebiegu pogody w czasie wegetacji roślin, wykorzystanie azotu może wahać się w granicach od 20 do 60%, wykorzystanie zaś fosforu nie przekracza 25%, a potasu 60%. Reszta niewykorzystanych składników ulega rozproszeniu i może stanowić zagrożenie zarówno dla jakości wód, jak i powietrza. Należy w tym miejscu dodać, że o ile stosunkowo łatwo można bilansować fosfor i potas, o tyle próby zbilansowania azotu zarówno w skali pola płodozmiennego, jak i w skalach gospodarstwa, czy regionu nastroczają wiele problemów ze względu na dużą ruchliwość tego pierwiastka w środowisku.

Rolnictwo, obok przemysłu, jest jednym z głównych źródeł zanieczyszczeń środowiska. Przedsiębiorstwa przemysłu rolno-spożywczego ze specyfiką poszczególnych branż mogą stanowić źródło wielu zagrożeń dla elementów środowiska naturalnego - gleby, wody, powietrza, roślin, zwierząt i człowieka. Z danych GUS wynika także, że pomimo znacznego ograniczania działalności w różnych dziedzinach polskiej gospodarki obserwuje się wzrost ładunku składników biogenicznych odprowadzanego z obszaru Polski do Bałtyku, w którym znaczący udział mają substancje biogeniczne pochodzenia rolniczego.

Dlatego też istnieje pilna potrzeba poszukiwania zarówno nowych formuł nawozów ukierunkowanych na optymalne tj. dostosowane do tempa wzrostu roślin wykorzystanie składników pokarmowych jak i racjonalnego ich stosowania w produkcji rolniczej.

Przykładem takiego podejścia, jest recenzowana praca doktorska, w której Autor poszukuje nowych formuł mineralnych nawozów azotowych, a konkretnie mocznika, którego cechy fizykochemiczne minimalizowałyby straty azotu i jego rozpraszanie do środowiska. Podkreślić należy, że jest to bardzo dobre rozwiązanie z punktu widzenia zarówno wykorzystania składników pokarmowych zawartych w tych nawozach jak i ochrony środowiska. Zrównoważone zarządzanie nawożeniem opiera się między innymi na zminimalizowaniu strat składników pokarmowych zarówno z samych nawozów jak i po ich zastosowaniu.

Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że praca doktorska była realizowana w ramach Programu „Doktorat Wdrożeniowy” finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Edukacji, a jej wyniki mogą być bezpośrednio wykorzystane w technologii wytwarzania mocznika w Grupie Azoty Puławy. Doktorat był realizowany we współpracy Grupy Azoty Zakłady Azotowe „Puławy” S.A. jako partnera przemysłowego z Instytutem Agrofizyki im.

Bohdana Dobrzańskiego Polskiej Akademii Nauk w Lublinie, będącym w projekcie partnerem naukowym.

2. Ocena formalna i merytoryczna rozprawy doktorskiej

Recenzowana rozprawa składa się z dwóch części – z części jawnej oraz z części niejawnej stanowiącej tajemnicę przedsiębiorstwa Grupa Azoty Zakłady Azotowe „Puławy” S.A. Część jawna rozprawy doktorskiej obejmuje łącznie 167 stron i składa się z 10 rozdziałów w tym *Wykazu ważniejszych skrótów i oznaczeń, Wprowadzenia, Przeglądu literatury naukowej, Hipotezy badawczej i celu pracy, rozdziału dotyczącego Materiału i metod badawczych, Analizy statystycznej, Wyników badań i dyskusji oraz Wniosków*. Na końcu tej części pracy zamieszczono *Bibliografię* obejmującą 176 pozycji głównie anglojęzycznych (142) oraz *Wykazy Rysunków i Tabel*.

Rozprawa zawiera także Rozdział niejawny – od 168 strony w formie załącznika pt.: *Materiały i preparatyka otoczkowanych dodatkiem inhibitorów ureazy nawozów mocznikowych na bazie komercyjnego nawozu Pulrea® z Grupy Azoty Zakłady Azotowe „Puławy” S.A.* z wydzielonym własnym spisem treści oraz numeracją stron.

We *Wprowadzeniu* do rozprawy, zwięźle nakreślono główne przesłanki podjętego tematu pracy. W kolejnych podrozdziałach przedstawiono również znaczenie prezentowanego rozwiązania dla rolnictwa oraz dla gospodarki. Zaprezentowano otoczenie prawne i obowiązujące przepisy w tym zakresie dla nawozów głównie azotowych w kontekście ograniczenia emisji amoniaku. Podano także charakterystykę dostępnych na rynku inhibitorów ureazy oraz opisano mechanizm ich działania. W kolejnym podrozdziale opisano politykę klimatyczną Unii Europejskiej w kontekście ograniczania zastosowania nawozów azotowych i szeroko dyskutowanego, legislacyjnego pakietu energetyczno – klimatycznego „Fit for 55”, będącego „pokłosiem” promowanej przez Komisję Europejską, unijnej strategii gospodarczej „Green Deal”, której zasadniczym celem jest osiągnięcie przez UE neutralności klimatycznej do roku 2050. W kolejnym podrozdziale Doktorant zaprezentował wymagania prawne w kontekście podjętej tematyki badawczej z podziałem na etapy badań prowadzonych w pracy doktorskiej.

Rozdział pt.: *Wprowadzenie* napisany jest bardzo dobrze i rzeczowo wprowadza Czytelnika w tematykę pracy doktorskiej.

W *Przeglądzie literatury naukowej* podano i szczegółowo opisano w postaci podrozdziałów zagadnienia dotyczące światowej i krajowej produkcji azotowych nawozów

mineralnych, ze szczególnym uwzględnieniem mocznika nawozowego i jego przemian biochemicznych w glebie. W kolejnym podrozdziale zaprezentowano emisję amoniaku z nawozów mocznikowych w ujęciu bilansowym na poziomie gospodarstwa. Podano w nim także model klimatyczny emisji amoniaku, co jest bardzo ciekawym ujęciem tego zagadnienia w skali szerszej niż poziom pola czy gospodarstwa. W kolejnym podrozdziale opisano inhibitory ureazy i nityfikacji w świetle unijnych rozporządzeń nawozowych oraz możliwości do ich stosowania w nawozach azotowych zgodnie z prawem. Opisano także skuteczność inhibitorów ureazy w zmniejszeniu emisji amoniaku oraz strat azotu z nawozów.

Rozdział pt.: *Przegląd literatury* oceniam bardzo wysoko pod względem merytorycznym. Jest on przemyślaną częścią pracy doktorskiej i daje dobre podstawy do zagadnień w nim poruszanych i badań przeprowadzonych przez Doktoranta.

W kolejnym rozdziale zaprezentowano *Hipotezę badawczą, hipotezy szczegółowe* zwane założeniami oraz *cel pracy*. W moim przeświadczeniu rozdział poświęcony hipotezie badawczej i celowi pracy należałoby uporządkować w ten sposób, że ze szczegółowych hipotez należałoby przenieść punkty pt.: „*Opracowanie nowego nawozu mocznikowego o zredukowanej emisji NH₃, dzięki efektywnemu hamowaniu aktywności ureazy - enzymu glebowego, odpowiedzialnego za hydrolizę mocznika i przez to za dostępność azotu z mocznika w glebie*” i „*Opracowanie sposobu (metody) pomiaru emisji amoniaku z gleby nawożonej, która będzie mogła być stosowana do oceny skuteczności produktów nawozowych opracowywanych w GA ZAP SA*” do celów szczegółowych, co byłoby bardziej przejrzyste i logiczne, biorąc pod uwagę dalszy układ pracy.

Generalnie stwierdzam, że Doktorant postawił sobie bardzo ambitny cel badawczy, którym było zupełnie nowe zagadnienie o wymiarze praktycznym i komercyjnym tj.: opracowanie nowego, granulowanego nawozu mocznikowego na bazie produktu handlowego Pulrea® (Grupa Azoty Zakłady Azotowe „Puławy” S.A.) w procesie natrysku i otoczkowania roztworami inhibitorów ureazy, który będzie odznaczał się znacznie ograniczoną emisją amoniaku w aplikacjach rolniczych, o co najmniej 30%. **Jest to jeden z bardziej ambitnych celów badawczych pracy doktorskiej w problematyce technologii nawozów w Polsce w ostatnich latach, co bardzo chciałbym podkreślić.** Dyskusja bowiem w przestrzeni sposobu ograniczenia strat amoniaku trwa od wielu lat, a praktyczny aspekt zastosowania tego rozwiązania w przemyśle byłby przełomowy wzięwszy pod uwagę zarówno produkcyjny jak i środowiskowy aspekt tego zagadnienia.

Bardzo dobrze został opracowany rozdział 4 pt.: *Materiały i metody badawcze*, w którym kompleksowo omówiono i scharakteryzowano gleby pobrane w celu przeprowadzenia badań

jak i doświadczenia inkubacyjne i wazonowe. Szczegółowo opisano także badane nawozy mocznikowe zastosowane w eksperymencie. Preparatyka modyfikowanych próbek nawozowych, zawierających inhibitory ureazy (obiektów badanych) została szczegółowo opisana w Załączniku Nr 1: „Materiały i preparatyka otoczkowanych dodatkiem inhibitora ureazy nawozów mocznikowych na bazie nawozu Pulrea® z Grupy Azoty Puławy. Rozdział niejawnny”. Jest to część utajniona niniejszej rozprawy doktorskiej, stanowiąca tajemnicę przedsiębiorstwa Grupa Azoty Zakłady Azotowe „Puławy” S.A. Szczegółowo opisano także aparaturę pomiarową wykorzystaną w badaniach. Reasumując należy podkreślić, że rozdział pt.: *Materiały i metody badawcze* jest napisany bardzo profesjonalnie z dużą znajomością zarówno warsztatu jak i metodologii badań.

Zgromadzone wyniki badań zrealizowanych w trakcie eksperymentu inkubacyjnego oraz w eksperymencie wazonowym zostały poddane analizie statystycznej, co opisano w rozdziale 5.

Rozdział pt.: *Wyniki badań i dyskusja* Doktorant opisał w dwóch podrozdziałach wynikających z założeń metodycznych tj.: w podrozdziale 6.1. obejmującym *Doświadczenie inkubacyjne* i 6.2. *Doświadczenie wazonowe*. Obydwa podrozdziały podzielono dodatkowo na wyodrębnione części, w których przeanalizowano, a na końcu podsumowano poszczególne zagadnienia badawcze podjęte w pracy. Podział ten uważam za bardzo przejrzysty i znakomicie prowadzący czytelnika przez poszczególne zagadnienia poruszane w rozprawie doktorskiej. Wraz z opisem analizowanych zagadnień Autor dokonał ich porównania z wynikami badań innych autorów w miarę dostępności literatury w tym obszarze. Dodatkowo rozdział ten jest ilustrowany wykresami i tabelami, co bardzo ułatwia analizę poszczególnych wątków pracy doktorskiej.

Rozdział 7 pt.: *Wnioski* jest w istocie podsumowaniem rozprawy doktorskiej. W moim odczuciu można by go zatytułować Podsumowanie i Wnioski ograniczając część dotyczącą *Wniosków* tylko do odpowiedzi na hipotezę i cele pracy, a pozostałe punkty obecnych wniosków zamieścić jako podsumowanie.

3. Uwagi szczegółowe

1. We wprowadzeniu brakuje cytowań przy podawaniu niektórych danych statystycznych np. jeśli chodzi o emisję amoniaku i podtlenku azotu oraz przy okazji podawania kosztów nawożenia w rolnictwie (str. 16).

2. We wprowadzeniu w podrozdziale dotyczącym wymagań prawnych w kontekście

podjętej tematyki badawczej w zasadzie nie podano żadnych przepisów prawnych, podano zaś etapy prac badawczo-rozwojowych prowadzonych w pracy doktorskiej i tak moim zdaniem powinien nazywać się ten podrozdział (str. 28).

3. Generalnie podtytuły podrozdziałów są zbyt ogólne, żeby nie powiedzieć patetyczne w stosunku do ich treści i należałoby je doprecyzować. Podobnie jest zresztą w rozdziale dotyczącym Przeglądu literatury naukowej, gdzie np. w podrozdziale 2.1. pt.: *Nawozy mineralne i ich światowa produkcja. Produkcja nawozowa w Polsce* (str. 31), podano produkcję nawozów mineralnych, a z kontekstu drugiej części podrozdziału wynikałoby, że będzie w nim mowa o produkcji wszystkich typów nawozów w tym naturalnych oraz organicznych i organiczno-mineralnych, bo takie są również na świecie i w Polsce produkowane.

4. Moim zdaniem rozdział poświęcony hipotezie badawczej i celowi pracy należałoby uporządkować w ten sposób, że ze szczegółowych hipotez należałoby przenieść punkty pt.: „*Opracowanie nowego nawozu mocznikowego o zredukowanej emisji NH₃, dzięki efektywnemu hamowaniu aktywności ureazy - enzymu glebowego, odpowiedzialnego za hydrolizę mocznika i przez to za dostępność azotu z mocznika w glebie*” i „*Opracowanie sposobu (metody) pomiaru emisji amoniaku z gleby nawożonej, która będzie mogła być stosowana do oceny skuteczności produktów nawozowych opracowywanych w GA ZAP SA*” do celów szczegółowych.

Uprzejmie proszę Doktoranta o ustosunkowanie się do tych uwag podczas publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

4. Konkluzja końcowa

Praca doktorska jest bardzo dobrze przygotowana, a Doktorant postawił sobie bardzo ambitny cel badawczy, którym było opracowanie nowego, granulowanego nawozu mocznikowego. Jeszcze raz podkreślę, że jest to jeden z bardziej ambitnych celów badawczych podjętych w pracach doktorskich w problematyce technologii nawozów w Polsce w ostatnich latach. Realizacja pracy doktorskiej wymagała kompleksowego podejścia do problemu i tym samym wieloczynnikowej oceny wytworzonych produktów, co wymagało wykonania części badawczej w Instytucie Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego Polskiej Akademii Nauk w Lublinie, będącym w projekcie partnerem naukowym.

Najważniejszym osiągnięciem rozprawy jest rozwiązanie zamieszczone w części niejawniej pt.: *Materiały i preparatyka otoczkowanych dodatkami inhibitorów ureazy nawozów mocznikowych na bazie komercyjnego nawozu Pulrea® z Grupy Azoty Zakłady Azotowe „Puławy” S.A.*

Zaproponowano w nim nawóz Pulrea z NBPT i kompletne rozwiązanie technologiczne jego produkcji możliwe do zastosowania w GA ZAP S.A. Wyniki badań uzyskane w pracy wskazują, że nowo opracowany nawóz istotnie zmniejszył straty azotu na emisję szkodliwego NH_3 do atmosfery, zwiększając przez to istotnie zasobność gleby w N mineralny (ogółem) i w formie azotanowej. Na glebach lekkich i zasadowych, nawóz Pulrea z NBPT odznaczał się ponadto ograniczoną emisyjnością N_2O .

Próby technologiczne natrysku roztworów inhibitorów ureazy NBPT / NPPT na strugę mocznika Pulrea® systemem dysz, zamontowanych w przesypach podajnika taśmowego, za pomocą którego transportuje się gorący produkt z granulacji wieżowej do węzła pakowania i magazynowania w instalacji produkcyjnej, pozwoliły na zaprojektowanie i montaż docelowego systemu dozującego – natryskowego roztworu inhibitora w tym węźle.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że Rozprawa Doktorska została przygotowana bardzo starannie, napisana jest poprawnym, zrozumiałym naukowym językiem. Na marginesach tekstu zaznaczyłem zaledwie kilka, drobnych usterek stylistycznych, co biorąc pod uwagę objętość pracy uważam za stosowne podkreślić.

Przyjętą koncepcję pracy i podstawowe założenia metodyczne oceniam pozytywnie, dostrzegając dążenie Autora do praktycznego wymiaru badań przeprowadzonych w pracy doktorskiej. Uważam, że Autor rozprawy wykazuje bardzo dobre rozeznanie w problematyce technologii chemicznej, a w szczególności w technologii produkcji nawozów azotowych. Doktorant posiada też niezwykle cenną umiejętność dostrzegania związków i zależności przyczynowo-skutkowych z zakresu wykorzystania technologii chemicznej w praktyce, co w wydatny sposób wzbogaca recenzowaną pracę.

Reasumując należy podkreślić, że badania wykonane w rozprawie doktorskiej mgr inż. Jana Krzysztofa Rymarczyka są innowacyjne zarówno w sferze koncepcyjnej, jak i realizacyjnej, a produkty otrzymane w wyniku opracowanej technologii z powodzeniem mogą być wdrożone na rynku.

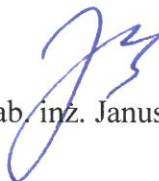
Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że praca została wykonana i sfinansowana z budżetu Ministerstwa Edukacji i Nauki w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy”. Projekt Nr: 0006/DW/2018/02 z dnia 20.11.2018 r. realizowanego we współpracy z przemysłem, co jest bardzo cenne dla rozwoju i komercjalizacji innowacyjnych technologii w gospodarce kraju.

Po gruntownym i wnikliwym przestudiowaniu pracy doktorskiej stwierdzam w sposób jednoznaczny, że spełnia ona wymogi stawiane rozprawom doktorskim, zgodnie z ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t.j. Dz.U. z 2023 r. poz. 742 z

późn. zm.), dlatego też stawiam wniosek o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr inż. Jana Krzysztofa Rymarczyka do publicznej obrony.

Biorąc pod uwagę zarówno poznawcze jak i praktyczne walory pracy stawiam też wniosek o jej wyróżnienie.

Puławy 15.05.2023 r.


Prof. dr hab. inż. Janusz Igras