

Prof. dr hab. inż. Anna Podleśna

Puławy, dnia 5 czerwca 2024 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr Marii Skorupki**

**pt. „Modyfikowanie mocznika przez wprowadzenie inhibitorów ureazy do wnętrza
granul nawozu i porównanie efektywności redukcji amoniaku z alternatywnymi
metodami aplikacji inhibitorów”**

**wykonanej w Instytucie Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN w Lublinie
pod kierunkiem**

promotora: dr hab. Artura Nosalewicza, Prof. IA PAN oraz

promotora pomocniczego: mgr inż. Tomasza Martyniuka, GA ZAP SA

1. Informacje wstępne

Podstawą wykonania recenzji rozprawy doktorskiej Pani mgr Marii Skorupki pt. „Modyfikowanie mocznika przez wprowadzenie inhibitorów ureazy do wnętrza granul nawozu i porównanie efektywności redukcji amoniaku z alternatywnymi metodami aplikacji inhibitorów” jest powołanie na recenzenta decyzją Rady Naukowej Instytutu Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN w Lublinie w dniu 25 marca 2024r.

2. Ocena wyboru problematyki badawczej

Rola azotu w nawożeniu roślin jest dobrze znana w nauce i praktyce rolniczej ponieważ jest to główny składnik pokarmowy wpływający na przebieg podstawowych

procesów fizjologicznych i metabolicznych w roślinie. Jego dostępność dla roślin ma decydujący wpływ na ich wzrost i rozwój a w efekcie końcowym na wielkość i jakość uzyskanego plonu.

Drugą właściwością azotu nawozowego jest łatwość jego wymywania się i ulatniania do środowiska, co powoduje straty ekonomiczne produkcji, zmniejszenie efektywności rolniczej nawożenia ale także zanieczyszczenie wód i powietrza jego związkami. Ten aspekt ma rozpoznane i negatywne oddziaływanie ekologiczne. Niekorzystne działanie namiaru związków azotu stało się przesłanką do ustanowienia rozporządzenia UE zakazującego stosowania tradycyjnej postaci nawozów azotowych zawierających formę amidową, w tym głównie mocznika jako popularnego nawozu w uprawie wielu roślin polowych.

Zatem badania podjęte w ramach doktoratu wychodzą naprzeciw aktualnym potrzebom pogodzenia działań nawozowych w rolnictwie z jednoczesną redukcją obciążenia środowiska związkami azotu. Mają także za cel świadome i odpowiedzialne prowadzenie produkcji roślinnej z pomocą nowych rozwiązań naukowo-technicznych.

3. Ocena formalna rozprawy doktorskiej

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska obejmuje łącznie 119 stron tekstu. Pierwszym elementem rozprawy jest streszczenie w języku polski i angielskim. Rozprawa składa się z 12 rozdziałów głównych tj. *Wprowadzenie, Przegląd literatury naukowej, Hipoteza badawcza i cel pracy, Materiały i metody badawcze, Analiza statystyczna, Wyniki badań i dyskusja, Wnioski, Spis tabel, Spis rysunków, Spis fotografii, Literatura i Załącznik 1*. Następnie zamieszczono wykaz ważniejszych skrótów i oznaczeń.

Rozprawa zawiera 8 tabel, 32 rysunki i 3 fotografie. Każdy rozdział jest podzielony na podrozdziały co dodatkowo wprowadza właściwą kolejność omawianych zagadnień. Ten układ powoduje, że każdy ważny etap rozprawy jest oddzielnie przybliżony czytelnikowi i stanowi jej odpowiednią część według zaplanowanego układu.

Recenzowana rozprawa doktorska zawiera dodatkowo Załącznik 1 pt. „Preselekcja i przygotowanie nawozów na instalacji przemysłowej wraz z oceną podstawowych właściwości mechanicznych tzn. wytrzymałość, granulacja nowych nawozów na potrzeby dalszych badań”, który stanowi rozdział niejawnny do zasadniczej części rozprawy doktorskiej.

4. Struktura i zawartość rozprawy

Pierwszy rozdział stanowi **Wprowadzenie**, które przedstawia problem w układzie: globalne zapotrzebowanie na żywność – rolnictwo – emisja NH₃ – wpływ na

bioróżnorodność – poszukiwanie możliwości ograniczenia emisji amoniaku z nawozów. Dodatkowo w tym rozdziale zamieszczono 3 podrozdziały omawiające: 1) otoczenie prawne i gospodarcze produkcji oraz stosowania nawozów z uwzględnieniem emisji amoniaku, 2) dopuszczone na rynek inhibitory ureazy oraz 3) wymagania prawne a zarys tematyki badawczej.

Rozdział drugi to **Przegląd literatury naukowej. Mocznik - rynek, produkcja, właściwości, hydroliza**, zajmujący w rozprawie 20 stron. Jest on podzielony na 7 podrozdziałów, które rozpoczynają się omówieniem trendu światowej podaży i popytu na nawozy wszystkich typów. Następnie Autorka omawia problemy związane z produkcją mocznika, jako najbardziej popularną formą stałego nawozu azotowego na świecie, w tym zdolności produkcyjne i wielkość popytu na ten nawóz. Autorka podkreśla, że obecnie panuje niekorzystna sytuacja w świecie wynikająca z wojny na Ukrainie i powiązane z nią perturbacje w handlu nawozami. Jednak w perspektywie lat 2024-2026 zakłada się scenariusze, które mają doprowadzić do wzrostu globalnego zapotrzebowania na nawozy. W kolejnych podrozdziałach przedstawiono charakterystykę procesu produkcji mocznika w przemyśle chemicznym i jego przemiany po zastosowaniu do gleby z uwzględnieniem dawki mocznika i typu gleby oraz jej temperatury, wilgotności i odczynu. Dużo uwagi poświęcono tu także enzymowi ureazie, który katalizuje hydrolizę mocznika do amoniaku. Doktorantka omawia budowę i działanie ureazy oraz mechanizm reakcji rozkładu mocznika. Wyjaśnia, że od szybkości przebiegu hydrolizy zależą straty azotu. Zatem hamowanie tego procesu jest istotne w aspekcie efektywnego wykorzystania mocznika i zmniejszenia emisji amoniaku do atmosfery. Doktorantka przedstawia także dane literaturowe wskazujące na zależność strat azotu z gleb uprawnych od dawki nawozu i sposobu jego aplikacji, systemu uprawy, typu i odczynu gleby oraz temperatury powietrza. W tym kontekście wymienia zlecane działania mające na celu ograniczenie strat azotu podczas stosowania mocznika. Jednym z tych działań jest stosowanie mocznika z inhibitorami ureazy, które są obecnie dostępne komercyjnie i wyróżniają się zróżnicowaną efektywnością w zależności od wielu czynników. Jednym z potencjalnych inhibitorów ureazy jest tiosiarczan amonu, który w składzie oprócz azotu posiada także siarkę a więc składnik o potwierdzonym działaniu w nawożeniu roślin.

Rozdział **Przegląd literatury** zapoznaje czytelnika z genezą problemu wynikającego ze stosowania popularnego, i skutecznego rolniczo, nawozu jakim jest tradycyjny mocznik i próbami jego rozwiązania za pomocą procesów chemicznych. Jego układ, treść i cytowana literatura wskazują, że Doktorantka jest bardzo dobrze rozpoznana w problemach i

możliwościach zaradczych dotyczących obszaru naukowego podjętego w badaniach własnych.

Hipoteza robocza i cel pracy to przejście od piśmiennictwa do założeń praktycznych prac badawczych Doktorantki.

Materiał i metody badawcze są przedstawione na 21 stronach rozprawy z podziałem na liczne podrozdziały wynikające z rozbudowanych badań, które dotyczą: charakterystyki gleb uwzględnionych w eksperymencie, opisu prowadzenia doświadczenia inkubacyjnego bez i z uprawą rośliny, doświadczenia wazonowego, informacji o nawozach mocznikowych, aparaturze pomiarowej, materiale roślinnym i glebowym oraz pomiarach zawartości chlorofilu i intensywności fotosyntezy w liściach pszenicy. Należy podkreślić, że do doświadczenia wzięto dwie gleby o innym typie i różnej historii oraz zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych (tj. skład granulometryczny, odczyn i zawartość podstawowych makroelementów). W doświadczeniu inkubacyjnym stosowano azot w dawce 240 kg N ha⁻¹, jak w przypadku uprawy rzepaku ozimego a w doświadczeniu wazonowym dawkę 140 kg N ha⁻¹ zastosowaną w uprawie pszenicy jarej odm. Rusalka. Dawki takie są zalecane w praktyce w uprawie wymienionych roślin. W ramach eksperymentu inkubacyjnego opisano nawozy mocznikowe zastosowane w badaniach tj. czysty mocznik pochodzący z instalacji Grupy Azoty, mocznik otoczkowany komercyjnym inhibitorem 784 ppm NBPT, jako obiekty kontrolne i mocznik modyfikowany dodatkiem ATS do granul, stanowiący obiekt badany.

Dalej podano szczegółowe dane dotyczące warunków prowadzenia eksperymentu inkubacyjnego tj. aparatura pomiarowa, przygotowanie kolumn z glebą oraz zamieszczono opis doświadczenia. Wszystkie obiekty badawcze, zabiegi i pomiary wykonywane we wstępnym i właściwym doświadczeniu inkubacyjnym zostały w kolejności opisane. Zamieszczono także wzory stosowane do obliczenia zestandaryzowanych strumieni emisji NH₃.

Szczegółowy opis eksperymentu wazonowego z pszenicą jarą odm. Rusalka zawiera uzasadnienie wyboru rośliny uprawnej, dane dotyczące nawozów mocznikowych i przygotowania gleby, aparatury pomiarowej oraz zastosowanych czynników i obiektów oraz szczegółowy opis prowadzenia doświadczenia. Rozdział ten jest dodatkowo wzbogacony przez tabele, fotografie i schematy uzupełniające opis prowadzonych prac.

Rozdział **Wyniki badań i dyskusja** zajmuje w rozprawie 38 stron. W doświadczeniu inkubacyjnym stwierdzono np., że średnie wartości strumieni dobowych emisji amoniaku z gleby MF o wilgotności 12% po aplikacji czystego mocznika były kilka razy większe, przez

większość okresu badanego, od dobowych strumieni emisji odnotowanych w obiektach gdzie zastosowano mocznik zmodyfikowany dodatkiem inhibitora NBPT i tiosiarczanu amonu. W przypadku zastosowania mocznika bez dodatków maksymalne wartości emisji występowały między 9 a 11 dniem prowadzenia pomiarów zaś przy zastosowaniu dodatku NBPT i ATS do mocznika odpowiednio między 8-10 i 11-13 dniem prowadzenia pomiarów. Zwiększenie wody w obu glebach z 12 do 16% skutkowało redukcją maksymalnych emisji NH_3 we wszystkich badanych przypadkach. Obserwowane emisje amoniaku z gleby MG o wilgotności 12 i 16% były znacznie wyższe niż z gleby MF o tej samej wilgotności, niezależnie od modyfikacji nawozu. Skuteczność ATS w ograniczaniu strat N z gleby MG, o wilgotności 12%, była mniejsza niż w przypadku gleby MF, natomiast skuteczność ATS w ograniczaniu strat N z gleby MG o wilgotności 16% była podobna jak w obiekcie MF ale niższa niż w obiekcie z inhibitorem NBPT. Straty azotu związane z emisją amoniaku w stosunku do podanej dawki N dla gleby MF (pył gliniasty, o niższym pH) były niższe niż dla tych samych obiektów na glebie MG (glina piaszczysta, wyższe pH).

Analiza skumulowanej emisji amoniaku z gleby MF w doświadczeniu wazonowym wskazuje, że emisje po aplikacji wszystkich nawozów (tj. mocznika, mocznika z NBPT oraz mocznika z 11,03% ATS) mieściły się w wąskim zakresie $0,65\text{--}0,78 \text{ kg ha}^{-1}$ i nie różniły się statystycznie. Natomiast analiza skumulowanej emisji amoniaku z gleby MG po aplikacji czystego mocznika i mocznika z dodatkiem 11,03% ATS wykazała istotne różnice statystyczne i mieściła się w zakresie $0,68\text{--}1,3 \text{ kg ha}^{-1}$.

Badania wazonowe z mocznikiem modyfikowanym dodatkiem ATS wykazały, w ciągu 13 dni od aplikacji nawozów, redukcję emisji amoniaku dla gleb MF i MG odpowiednio na poziomie 15,81 i 56,01%. Wykazano ponadto, że niezależnie od typu gleby, w 7 i 11 tygodniu od siewu, liście pszenicy nawożonej mocznikiem z dodatkiem 11,03% ATS charakteryzowały się wyższą zawartością chlorofilu w porównaniu z liśćmi roślin nawożonych standardowym mocznikiem w przedziale 3-9% oraz 2-5%. W efekcie końcowym badań stwierdzono wzrost o około 25% średnich wartości suchej masy części nadziemnych pszenicy jarej zebranej we wczesnej fazie kłoszenia dla gleby MG, którą nawożono modyfikowanym mocznikiem w stosunku do czystego mocznika. Dodatkowo, wykazano, że badane nawozy nie różnicowały zawartości azotu, fosforu, potasu, wapnia i magnezu w suchej masie liści roślin pomiędzy badanymi obiektami.

Rozdział **Wnioski** podsumowuje uzyskane wyniki w formie 7 punktów, które odnoszą się do głównych problemów naukowych podjętych w badaniach. Doktorantka potwierdza w nich duży potencjał ATS w zakresie redukcji amoniaku z gleby nawożonej mocznikiem w

wysokości powyżej 30%, jak zakładano w hipotezie badawczej, i jednoczesny wzrost zawartości azotu w glebie. W podsumowaniu uzyskanych wyników badań Autorka wskazuje na potrzebę kontynuacji badań w celu weryfikacji skuteczności mocznika modyfikowanego dodatkiem ATS z uwzględnieniem innych schematów nawożenia w warunkach pola.

Ważnym elementem rozprawy doktorskiej jest **Literatura**, która zawiera w spisie łącznie 209 prac. Ponad 75% z nich (157) to prace obcojęzyczne a większość z nich była wydana w ostatnich latach. Cytowane prace i akty prawne łączą się z podjętym tematem badań stanowiąc ich podparcie merytoryczne w tworzeniu koncepcji badań i ocenie finalnej uzyskanych wyników.

Załącznik 1 pt. „Preselekcja i przygotowanie nawozów na instalacji przemysłowej wraz z oceną podstawowych właściwości mechanicznych tzn. wytrzymałość, granulacja nowych nawozów na potrzeby dalszych badań”, zawiera wprowadzenie do podjętej tematyki badawczej w powiązaniu z obowiązującymi aktami prawnymi oraz przegląd badań dotyczący tiosiarczanu amonu jako potencjalnego inhibitora ureazy. Następnie Autorka przedstawia praktyczne działania prowadzone w laboratorium czyli prace nad wytworzeniem tabletek mocznika z podanym do jego granuli inhibitorem ureazy oraz szczegółowy przebieg prób przemysłowych, nad produkcją mocznika z inhibitorem ATS, prowadzonych w Grupie Azoty Puławy. Pełny opis prowadzonych prac jest dokumentowany licznymi fotografiami oraz danymi zestawionymi w tabelach i na rysunku, które przedstawiają cechy powstałego nawozu w aspekcie jakości produktu i jego właściwości fizycznych.

Omawiany Załącznik 1 stanowi dokumentację profesjonalnego procesu technologicznego którego wynikiem końcowym było opracowanie mocznika modyfikowanego ATS o wytrzymałości mechanicznej czystego mocznika.

5. Ocena merytoryczna rozprawy

Prace badawcze wykonane w ramach doktoratu obejmują opracowanie koncepcji oraz przeprowadzenie badań inkubacyjnych i wazonowych a następnie ocenę działania mocznika zmodyfikowanego tiosiarczanem amonu na tle nawozów kontrolnych. Prace te były kontynuowane w ciągu łączących się ze sobą wielu prób, badań i pomiarów. Na każdym z tych etapów opierały się na dostępnej literaturze i ocenie uzyskanych wyników badań własnych aby ostatecznie przedstawić ich podsumowanie. Należy dodać iż w wyniku przeprowadzonych badań postawiona hipoteza badawcza została potwierdzona a założone

cele osiągnięte. W ujęciu praktycznym uzyskane rezultaty są sukcesem ale także mogą być nową propozycją dla przemysłu i rolnictwa.

W mojej opinii rozprawa doktorska mgr Marii Skorupki wnosi cenne informacje naukowe i praktyczne dotyczące możliwości modyfikacji mocznika dodatkiem tiosiarczanu amonu stanowiącego efektywny inhibitor ureazy.

Z obowiązku recenzenta zamieszczam uwagi do treści przedłożonej rozprawy i pytania dotyczące prowadzonych badań:

- 1) W tabeli 1 (str. 16) jest odwołanie do pracy nr 21 a na stronie 15 Autorka powołuje się na tę Tabelę i pracę nr 14 – która z tych pozycji literatury powinna być cytowana ?
- 2) W tytule Tabeli 2 (str. 27) jest podana jednostka dotycząca emisji NH_3 , która w mojej ocenie wymaga korekty.
- 3) W mojej opinii hipoteza badawcza przedstawiona w rozprawie doktorskiej wymaga korekty i powinna brzmieć: Modyfikacja granulowanego nawozu mocznikowego z Grupy Azoty Zakłady Azotowe „Puławy” S.A. przez wprowadzenie inhibitora ureazy w postaci tiosiarczanu amonu (ATS) pozwoli na redukcję emisji amoniaku o co najmniej 30% z tego nawozu w aplikacjach rolniczych, w porównaniu do mocznika niemodyfikowanego.
- 4) Podobnie proponuję aby jako przyjęty cel badań zapisać: Na podstawie powyższej hipotezy i założeń zasadniczym celem przeprowadzonych badań było opracowanie nowego, granulowanego nawozu mocznikowego poprzez wprowadzenie do masy mocznika inhibitora ureazy w postaci tiosiarczanu amonu i porównanie jego efektywności w wielkości emisji amoniaku z alternatywnymi inhibitorami i metodami ich aplikacji.
- 5) Opis doświadczenia inkubacyjnego nie jest przedstawiony spójnie i całościowo z zachowaniem kolejnych działań.
- 6) W opisie obliczeń zestandaryzowanych strumieni emisji NH_3 brakuje objaśnień składowych użytych wzorów. Nie wiadomo co oznacza np. at, b czy n.
- 7) Na rysunku 24 i 25 (str. 90 i 91) należy skorygować datę III terminu pomiaru zawartości chlorofilu.
- 8) Próbkę liści pszenicy były analizowane na zawartość makroelementów. Dlaczego z tych badań wyłączono siarkę, która jest składnikiem tiosiarczanu amonu (ATS) ?
- 9) Na rysunku 28 (str. 95) przedstawiono zawartość azotu w s.m. liści a w podpisie podano, że w częściach nadziemnych. Pszenica jara w fazie początku kłoszenia ma już

wykształcone źdźbła, które mają znacznie niższą zawartość azotu niż liście więc odniesienie zawartości N do konkretnego organu jest ważne. Z wartości przedstawionych na rysunku wynika, że badaniom poddano próbki liści.

10. Sposób zapisu danych w Literaturze wymaga znacznej korekty. Poprawy wymaga:

- umieszczanie autorów w spisie tj. zapis autora zaczyna się od podania jego pełnego nazwiska a nie od imienia,
- uzupełniania nazwisk wszystkich autorów pracy a nie skróconego zapisu: Q. Li et al,
- dodania danych i linków do licznych dokumentów pobranych ze strony internetowych różnych instytucji np. pozycja 39, 44, 82, 101, 128, i in.,
- ujednolicenia pisowni tytułów prac: dużymi czy małymi literami?

11. Recenzowana rozprawa doktorska wymaga znacznej korekty językowej w aspekcie usunięcia błędów literowych i stylistycznych, skrócenia zdań i zastosowania łącznika dla poprawy zrozumienia ich przekazu.

6. Wniosek końcowy

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

Należy podkreślić, że recenzowaną rozprawę doktorską charakteryzuje wieloetapowość prowadzonych badań i analiz, które wynikały z działań próbnych i rozpoznawczych a następnie przeszły do fazy doświadczeń i podsumowania wyników w oparciu o dane uzyskane w jej części jawnej i niejawnej. Wyniki tych prac mają znaczenie naukowe i praktyczne, które poprzez współpracę z przemysłem ma szansę dostarczyć rolnictwu mocznik modyfikowany tiosiarczanem amonu, spełniający wymagania nawozowe i środowiskowe.

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska mgr Marii Skorupki pt. **„Modyfikowanie mocznika przez wprowadzenie inhibitorów ureazy do wnętrza granul nawozu i porównanie efektywności redukcji amoniaku z alternatywnymi metodami aplikacji inhibitorów”** spełnia wymagania formalne i merytoryczne 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 Marię Skorupkę do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.

A. Podleśna