

dr hab. inż. Agnieszka Klimek-Kopyra, prof. uczelni
Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie
Wydział Rolniczo-Ekonomiczny
Katedra Agroekologii i Produkcji Roślinnej

Kraków, 26.04.2024 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Marii Skorupki

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

Podstawą opracowania niniejszej recenzji jest decyzja Rady Naukowej Instytutu Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN oraz pismo zastępcy dyrektora ds. naukowych prof. dr hab. Artura Zdunek w sprawie wykonania recenzji załączonej rozprawy doktorskiej.

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska pt.: *„Modyfikowanie mocznika przez wprowadzenie inhibitorów ureazy do wnętrza granul nawozu i porównanie efektywności redukcji emisji amoniaku z alternatywnymi metodami aplikacji inhibitorów”*. Praca została przygotowana przez Panią mgr Marię Skorupkę pod kierunkiem dr hab. Artura Nosalewicza, prof. IA PAN, natomiast promotorem pomocniczym pracy był Pan mgr inż. Tomasz Martyniuk.

Recenzowaną rozprawę doktorską Pani mgr Marii Skorupki należy traktować jako jeden z ostatnich etapów doktoratu realizowanego w ramach programu Doktorat Wdrożeniowy, Ministerstwa Edukacji Narodowej, będącego efektem współpracy **Instytutu Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego Polska Akademia Nauk w Lublinie z Grupą Azoty Zakłady Azotowe ”Puławy” S.A.** Doktorat liczy 119 stron tekstu podzielonego na 7 rozdziałów. W skład dysertacji w chronologicznym porządku wchodzi: abstrakty, odpowiednio w języku polskim i angielskim, wykaz skrótów i oznaczeń które można znaleźć w manuskrypcie, zestawienie cytowanej literatury, spis tabel, rysunków i fotografii oraz rozdział niejawni,

w którym zamieszczono instrukcję technologiczną dotyczącą wdrożenia. Rozprawa jest udokumentowana 8 tabelami, 32 rysunkami oraz 3 fotografiami. Piśmiennictwo stanowi 209 pozycji literaturowych obejmujących artykuły naukowe oraz dane źródłowe z ostatnich lat. Dysertacja ma układ klasyczny, który jest charakterystyczny dla prac naukowych. Tytuł rozprawy został sformułowany właściwie i dobrze ilustruje treści zawarte w pracy.

Rozprawę doktorską rozpoczyna *Wprowadzenie*, w którym Autorka przedstawiła najważniejsze problemy związane z produkcją żywności, stosowaniem nawozów w oparciu o światowe trendy i standardy przyjęte w Unii Europejskiej, a związane ochroną środowiska przyrodniczego oraz nakreśliła nowe kierunki rozwoju sektora nawozowego w Polsce. Obecnie ważnym problemem na poziomie zarówno regionalnym jak i globalnym jest zapewnienie bezpieczeństwa żywnościowego poprzez zwiększenie plonowania roślin, efektywności wykorzystania przez rośliny składników pokarmowych z gleb, przy jednoczesnym uwzględnieniu potrzeby ograniczania emisji amoniaku i CO₂ stosowanych nawozów azotowych. Jednym ze sposobów ograniczania emisji amoniaku jest stosowanie inhibitorów ureazy, które jak donosi literatura, wykazują pozytywny wpływ na środowisko.

Rozdział *Przegląd literatury naukowej* został dobrze opracowany. Doktorantka uwzględniła ogólne trendy związane z podażą i popytem nawozów syntetycznych na globalnym rynku oraz skoncentrowała się na charakterystyce procesu produkcji mocznika. Następnie omówiła problem emisji amoniaku z nawozów mocznikowych oraz negatywny wpływ tego procesu na środowisko. Scharakteryzowała komercyjnie dostępne inhibitory ureazy oraz wskazała na potrzebę badań w zakresie poszukania nowych ulepszonych inhibitorów oraz możliwości komercyjnego wykorzystania inhibitorów ureazy takich jak tiosiarczanu amonu (ATS) na szeroką skalę. Doktorantka podkreśliła, że stosowanie tiosiarczanu amonu (ATS), jako źródła siarki i azotu dla roślin, może mieć pozytywne oddziaływanie na procesy metaboliczne i fizjologiczne zachodzące w roślinach.

Kolejnym rozdziałem jest *Hipoteza badawcza i cel pracy*. Przedstawiona hipoteza badawcza, pomimo, iż powinna być bardziej uproszczona w swym zapisie, pozwala czytelnikowi uchwycić odpowiedź na sformułowane pytanie badawcze: „Czy modyfikacja granulowanego nawozu mocznikowego z dodatkiem inhibitora ureazy pozwoli na redukcję emisji amoniaku o co najmniej 30% w stosunku do mocznika bez modyfikacji?”

Cel badań jest jasno określony i zakłada opracowanie nowego granulowanego nawozu mocznikowego poprzez wprowadzenie inhibitora ureazy do wnętrza granuli.

Szczegółowa metodyka badań została zaprezentowana na 22 stronach rozdziału *Materiały i metody badawcze*. Metodyka badań przedstawia założenia dwóch eksperymentów: inkubacyjnego – nazwanego przez Doktorantkę „bez uprawy roślinnej” oraz wazonowego – z rośliną uprawną. W ramach zrealizowanego doświadczenia inkubacyjnego wykonano dodatkowo tzw. doświadczenie wstępne inkubacyjne.

Doktorantka poprawnie opisała przebieg doświadczenia inkubacyjnego wg obecnie obowiązujących procedur badawczych. Uwzględniła w opisie: charakterystykę fizykochemiczną nawozu, procedurę przygotowania próbek nawozowych oraz aparaturę pomiarową. Jednakże pewne niejasności powstały po przeczytaniu tej części rozdziału. W prezentowanym wstępnym doświadczeniu inkubacyjnym w opisie schematu doświadczenia (str. 48) zabrakło obiektu o stężeniu 0,8% tiosiarczanu amonu (ATS) dla gleby lekkiej - MG. W tym miejscu proszę o wyjaśnienie czym ten fakt był spowodowany.

Przeprowadzenie wstępnych badań inkubacyjnych pozwoliło na ustalenie porządkanych parametrów do dalszego, właściwego etapu badań inkubacyjnych w zakresie: wielkości aplikowanej dawki azotu (240 kg ha^{-1}), dwóch stężeń tiosiarczanu amonu - stężenia powyżej 7%, dwóch rodzajów materiału glebowego, uwzględnienie wilgotności gleby.

Proszę wyjaśnić dlaczego w badaniach wstępnych uwzględniono bardzo wysoką dawkę azotu (240 kg ha^{-1}) - powołując się na wymagania nawozowe dla rzepaku ozimego, skoro w doświadczeniu właściwym zastosowano o 100 kg ha^{-1} mniejszą dawkę pod inny gatunek tj. pszenicę jară.

Na podstawie wstępnych badań inkubacyjnych zdecydowano o zastosowaniu dwóch stężeń tiosiarczanu amonu: 8,80% i 11,03%. Proszę wyjaśnić na jakiej podstawie i w oparciu o jaką metodykę, zostały ustalone konkretne stężenia do dalszych badań.

W drugiej części rozdziału *Materiały i metody badawcze* Doktorantka poprawnie i z należytą szczegółowością scharakteryzowała eksperyment wazonowy z rośliną uprawną. Dokonała trafego wyboru gatunku modelowego jakim była pszenica jară, doboru parametrów fizjologicznych (m.in. zawartość chlorofilu) w celu oceny efektywności opracowanego nawozu granulowanego. Zabrakło w metodyce informacji dotyczącej pełnej nazwy użytego gatunku rośliny, charakterystyki parametru WUE oraz nie wskazano czy prezentowane wyniki zawartości chlorofilu odnoszą się do chlorofilu a, b czy też a+b.

Wyniki analizy statystycznej zostały przedstawione w rozdziale *Wyniki badań i dyskusja*. Analiza statystyczna została wykonana przy użyciu oprogramowania STATISTICA 13. Zgromadzone wyniki badań poddano analizie wariancji jednoczynnikowej typu ANOVA, test Shapiro-Wilka, który posłużył do sprawdzenia rozkładu normalnego zmiennych, zaś test

Levene'a do weryfikacji jednorodności wariancji. Statystyczna istotność różnic określono za pomocą testu HSD Tukey'a, przy założeniu przedziału ufności na poziomie 95% - $p < 0,05$. Nie wnoszę uwag do tej części opracowania.

W pierwszym podrozdziale dotyczącym opisu doświadczenia inkubacyjnego Doktorantka omówiła wyniki uzyskane w pierwszej części badań. W trakcie badań inkubacyjnych ustaliła, że na glebie MF o wilgotności 12% zastosowane modyfikacje mocznika (ATS w zakresie 8,80%-11,03%) pozwoliły zredukować emisję amoniaku w zakresie od 59,49% do 50,04%. Natomiast na glebie MF o wilgotności 16% zastosowane modyfikacje mocznika pozwoliły zredukować emisję amoniaku w zakresie od 65,21% do 44,20%. Na glebie MG o wilgotności 12% zastosowane modyfikacje mocznika (ATS w zakresie 8,80%-11,03%) pozwoliły zredukować emisję amoniaku w zakresie od 37,59% do 32,92%. Natomiast na glebie MG o wilgotności 16% zastosowane modyfikacje mocznika pozwoliły zredukować emisję amoniaku w zakresie od 41,72% do 55,02%.

Po zapoznaniu się z treścią podrozdziału nasunęły się uwagi natury technicznej:

Opis wyników jest poprawny, ale powinien lepiej korespondować z wynikami przedstawionymi w formie graficznej i tabelarycznej. Cytowane w tekście rysunki powinny zawierać litery (np. Rys. 3A) tak, aby czytelnik wiedział czego opis dotyczy. Strona graficzna wykresów wymaga ujednolicenia. Rysunek 12 nie uwzględnia w opisie informacji o wilgotności gleby. Tabela 7 powinna w opisie zawierać słowo „Obiekt”, a nie – „Nawóz/Gleba/Wilgotność”.

Uzyskane wyniki badań zostały poprawnie i w wyczerpujący sposób skonfrontowane z dostępną literaturą.

W drugim podrozdziale dotyczącym doświadczenia wazonowego Doktorantka przedstawiła i omówiła kolejne wyniki badań. Badania te miały wykazać potencjał nowego nawozu – Mocznik z dodatkiem ATS, w ograniczaniu start azotu $N-NH_3$ i wpływać dodatnio na zwiększenie dostępności azotu mineralnego dla roślin. Doktorantka wykazała, że wprowadzenie 11,03 % ATS do granuli umożliwiło redukcję emisji NH_3 o 30%, a kluczową rolę odgrywa wilgotność gleby. Niezależnie od typu gleby analizowane ulistnienie pszenicy zasilanej mocznikiem wzbogaconym o 11,03% ATS charakteryzowało się wyższą zawartością chlorofilu, w porównaniu do roślin wspomaganych nawozem standardowym.

Pomiar emisji NH_3 z nawożonego obiektu doświadczalnego był prowadzony znad powierzchni gleby od siewu do fazy 3. liścia. Analiza skumulowanej emisji amoniaku z gleby MF po aplikacji nawozów (Mocznik vs Mocznik + NBPT vs Mocznik + 11,03% ATS) wykazała, że emisje NH_3 z gleby po aplikacji wszystkich nawozów mieściły się w wąskim

zakresie 0,65- 0,78 kg ha⁻¹ nie różniły się statystycznie. Natomiast analiza skumulowanej w emisji amoniaku z gleby MG po aplikacji nawozów wskazała na istotne różnice statystyczne pomiędzy parametrami i mieściła się w zakresie 0,68 – 13, kg ha⁻¹. Doktorantka wykazała istotny spadek emisji NH₃ w obiektach, w których zastosowano modyfikację nawozu.

Różnice w wynikach pomiarów emisji amoniaku pomiędzy doświadczeniem inkubacyjnym a wazonowym były spowodowane zastosowaniem innych dawek N w inkubacji, a innych w doświadczeniu wazonowym. Proszę wyjaśnić czy w doświadczeniu wazonowym była stosowana dawka 140 kg ha⁻¹ N, czy też dawka 80 kg ha⁻¹ na co wskazuje opis ze str. 84?

Dokonując oceny rozprawy doktorskiej nasunęły się pewne drobne uwagi i spostrzeżenia:

1. str.16– jednostka ppm nie jest jednostką w układzie SI, proszę stosować mg g⁻¹,
2. str.44 – powinno być „Doświadczenie inkubacyjne – bez rośliny uprawnej”,
3. str.45 – powinno być „Doświadczenie wazonowe z rośliną uprawną”,
4. str. 106-111 – Przygotowany spis literatury nie jest jednolity. W niektórych pozycjach brakuje pełnej nazwy czasopisma. Przykładem jest pozycja [6], [10]. W innych pozycjach brakuje źródła internetowego. Przykładem jest pozycja [15], [16], [18], [42], [91].

Pomimo powyższych uwag pozytywnie oceniam przedstawioną do recenzji rozprawę doktorską, a wspomniane uchybienia nie obniżają jakości prezentowanych wyników. Podjęta tematyka w ocenianej rozprawie doktorskiej jest bardzo ważna i powinna być kontynuowana z uwagi na potrzebę ustalenia optymalnych dawek i terminów aplikacji nawozów modyfikowanych ATS.

Za szczególnie cenne dla rozwoju dyscypliny oraz samej praktyki uważam wnioski:

1. Badania własne wskazują na duży potencjał ATS w zakresie redukcji emisji amoniaku z gleby nawożonej mocznikiem. Tiosiarczan amonu (ATS) podany do masy granul mocznika przyczynił się do znacznej redukcji skumulowanej emisji amoniaku z powierzchni nawożonych gleb w badanych warunkach.
2. Przeprowadzone próby przemysłowe potwierdziły wstępnie techniczną możliwość wprowadzenia ATS do masy granuli mocznika i uzyskanie granul mocznika o zawartości ATS od 0,8% do 11,03% (m/m) o wytrzymałości zbliżonej do dotychczas oferowanego mocznika.
3. Przeprowadzona modyfikacja standardowego mocznika pozwoliła osiągnąć redukcję emisji NH₃ powyżej 30% przy dawce 240 kg N ha⁻¹. Skuteczność ATS w ograniczaniu strat N z gleby lekkiej o wilgotności 12% (m/m) mierzona emisją NH₃ była mniejsza niż w przypadku gleby średniej.

W podsumowaniu pragnę podkreślić, że wszystkie przedstawione przez Doktorantkę wnioski końcowe korespondują z celem pracy i świadczą o umiejętności prawidłowego wnioskowania oraz dużej dojrzałości naukowej Autorki.

Na podstawie przestudiowanej dysertacji nasunęły się następujące pytania:

1. We wprowadzeniu zawarła Pani sformułowanie „Emisja amoniaku niekorzystnie wpływa na bioróżnorodność”. Proszę rozwinąć tę tezę.
2. Założeniem doświadczenia było wykazanie skuteczności inhibitora ureazy jako składnika nawozu mocznikowego służącego do obniżenia emisji amoniaku. Praktyka rolnicza zmierza jednak do bardziej zrównoważonego rolnictwa, tj. do ograniczania poziomu nawożenia mineralnego. Czy dostępna literatura wskazuje na pozytywne efekty środowiskowe w warunkach niskiego nawożenia mocznikiem z dodatkiem ATS?

Wniosek końcowy

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Marii Skorupki pt. „Modyfikowanie mocznika przez wprowadzenie inhibitorów ureazy do wnętrza granul nawozu i porównanie efektywności redukcji emisji amoniaku z alternatywnymi metodami aplikacji inhibitorów” spełnia ustawowe i zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o Szkolnictwie Wyższym. Wobec powyższego wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego Polskiej Akademii Nauk o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie mgr inż. Marii Skorupki do dalszych etapów przewodu doktorskiego o nadanie stopnia doktora w *dziedzinie nauk rolniczych w dyscyplinie rolnictwo i ogrodnictwo*.

Apłciście Ukimci-Kopyne