

Szczecin, 2 grudnia 2025 roku

Prof. dr hab. inż. Joanna Karcz
71-280 Szczecin, ul. Mickiewicza 105 m. 2
Emerytowany profesor, ZUT w Szczecinie
Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej
e-mail: Joanna.Karcz@zut.edu.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgra Grzegorza Byzdry pt. Nawozy azotowe granulowane z inhibitorem nitryfikacji

1. Podstawa oceny

Podstawę formalną sporządzenia recenzji stanowi pismo Pani prof. dr hab. inż. Izabeli Michalak, Przewodniczącej Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej z dnia 20 października 2025 roku (RDND05/125/2024-2028) oraz Uchwała 175/14/RDND05/2024-2024 Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna z dnia 15 października 2025 r. w sprawie powołania Komisji Doktorskiej w postępowaniu w sprawie nadania stopnia doktora nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna Panu mgr. inż. Grzegorzowi Bydrze.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana w ramach programu Doktorat wdrożeniowy pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Katarzyny Chojnackiej jako promotora z Politechniki Wrocławskiej oraz opiekuna pomocniczego ze strony przedsiębiorstwa dra inż. Krzysztofa Dziuby (Grupa Azoty Zakłady Azotowe „Puławy” S.A.). Rozprawa jest objęta klauzulą poufności.

2. Ocena formalna i merytoryczna rozprawy doktorskiej

Podjęta w rozprawie doktorskiej tematyka badań dotyczy poszukiwania metod ograniczania strat azotu w środowisku poprzez zastosowanie inhibitorów nitryfikacji w granulowanym nawozie, saletrze amonowej. Biorąc pod uwagę szerokie zastosowanie tego nawozu w rolnictwie, aspekty klimatyczne, ekonomiczne i społeczne wybór tej tematyki badawczej jest uzasadniony i aktualny, zwłaszcza, że jest ona ukierunkowana również na poszukiwanie konkretnych rozwiązań technologicznych.

Przedstawiona do oceny rozprawa jest bardzo obszerna, liczy 187 stron, zawiera osiem rozdziałów, 85 wykresów, 28 tabel i 8 rysunków. Rozprawę uzupełnia spis treści i wykaz cytowanej literatury zawierający 168 pozycji. Około 50 % tych pozycji zostało opublikowanych w ostatnich dziesięciu latach (2015 – 2025), co świadczy między innymi o aktualności tematyki badawczej, podjętej przez Doktoranta. Niestety, do pracy doktorskiej nie zostały dołączone wykazy ważniejszych oznaczeń i symboli wraz z jednostkami, wykazy stosowanych akronimów, a także streszczenie w języku polskim. W rozdziale pierwszym,

wstępie, Doktorant nakreślił ogólnie problematykę stanowiącą przedmiot Jego badań. Liczący około 35 stron, rozdział drugi zawiera przegląd literatury obejmujący zagadnienia dotyczące nawożenia azotowego, procesów nитryfikacyjnych w glebie, a także roli inhibitorów nитryfikacji w ograniczaniu strat azotu. W rozdziale trzecim Doktorant sformułował cele rozprawy oraz hipotezy badawcze. W rozdziale czwartym, na 26 stronach, została opisana metodyka badań, w tym charakterystyki materiału glebowego, nawozów i inhibitorów, a także procedury analityczne. Rozdział piąty (o objętości około 11 stron) zawiera informacje dotyczące zastosowanych w rozprawie metod analizy statystycznej. W rozdziale szóstym, na 71 stronach, Doktorant przedstawił, opracowane statystycznie, własne wyniki badań, obejmujące emisje NH_3 oraz N_2O z powierzchni nawożonej gleby, a także dynamikę zmian form azotu mineralnego w glebie w zależności od wariantu nawożenia. W rozdziale siódmym (o objętości około 13 stron) Doktorant przeprowadził dyskusję uzyskanych wyników, a w rozdziale ósmym zaproponował wnioski końcowe, oddzielnie, o charakterze poznawczym i charakterze aplikacyjnym.

W poprzedzonym wstępie (wprowadzeniem, rozdział pierwszy) obszernym, drugim rozdziale rozprawy Doktorant przeprowadził wyczerpujące studia literaturowe związane z tematyką prowadzonych przez Niego badań. Obejmują one takie informacje, jak: proces nитryfikacji i jego rola w cyklu azotu w glebie, skutki nadmiernej nитryfikacji, czynniki wpływające na szybkość procesu nитryfikacji, a także zmiany proporcji form azotu po aplikacji NH_4NO_3 . W tym rozdziale Doktorant szczegółowo omówił zagadnienia związane z inhibitorami nитryfikacji pod kątem ograniczenia negatywnych skutków procesu nитryfikacji, scharakteryzował biologiczne i syntetyczne inhibitory nитryfikacji oraz ograniczenia skuteczności ich działania. Dokonał również krytycznego przeglądu dostępnych w literaturze przedmiotu badań prowadzonych z udziałem inhibitorów nитryfikacji. Zamieszczony w drugim rozdziale rozprawy stan wiedzy i techniki na temat nитryfikacji i inhibitorów nитryfikacji został przez Doktoranta przedstawiony w sposób klarowny i wieloaspektowy. Ta część rozprawy stanowi około 20 % całości pracy, co odpowiada typowej strukturze prac doktorskich.

W trzecim rozdziale rozprawy Doktorant sformułował hipotezę i cele badawcze oraz szczegółowo uzasadnił dobór przyjętych założeń. Jako hipotezę przyjął, że zastosowanie modyfikacji granulowanych nawozów Pulan® i Pulan Macro® z Grupy Azoty Zakłady Azotowe „Puławy” S.A. z wykorzystaniem komercyjnie dostępnych inhibitorów nитryfikacji umożliwi redukcję emisji N_2O o co najmniej 10 % w warunkach laboratoryjnych w stosunku do nawozów bez dodatku inhibitora. Jako cel badawczy Doktorant przyjął opracowanie nowej formułacji granulowanego nawozu azotowego z dodatkiem inhibitora nитryfikacji, cechującej się lepszą dostępnością azotu dla roślin i mniejszą emisją N_2O niż nawóz niezmodyfikowany. W celu weryfikacji przyjętej hipotezy badawczej Doktorant zaplanował obszerne, dwuetapowe badania doświadczalne: w pierwszym etapie inkubację laboratoryjną gleby z różnymi nawozami, a w drugim etapie doświadczenie wazonowe, mające na celu ocenę wpływu modyfikowanych nawozów na wzrost pszenicy ozimej w warunkach kontrolowanych.

W czwartym rozdziale rozprawy Doktorant bardzo szczegółowo i klarownie przedstawił metodykę przeprowadzonych przez Niego badań. Podał informacje na temat użytego w badaniach materiału glebowego (charakterystyka agronomiczna gleby brunatnej G1 i gleby płowej G2), omówił sposób przygotowania gleby do badań i przeanalizował

korelacje azotu z zawartością magnezu, potasu i fosforu w badanym materiale glebowym. Uzasadnił również wielkość dawek azotu użytych w badaniach inkubacyjnych. Doktorant scharakteryzował formułacje nawozowe i trzy rodzaje inhibitorów nitryfikacji: 3,4-dimetylo-1H-pirazolo-fosforan (DMPP), dicyandiamid (DCD) oraz 2-chloro-6-(trichlorometyl)pirydynę (nitrapiryna), wytypowanych do badań. Bardzo obszernie opisał stanowisko pomiarowe do badań inkubacyjnych, na które składały się takie urządzenia jak: analizator gazów Gasmeter CX4000, komora pomiarowa, tensjometr glebowy i system pobierania próbek. Również szczegółowo opisał stanowisko do badań wazonowych oraz omówił aparaturę stosowaną w tych badaniach (chlorofilomierz Minolta, miernik PAR, lampa MIGRO), a także uzasadnił wybór materiału roślinnego użytego w tym etapie badań.

W piątym rozdziale rozprawy Doktorant zamieścił informacje, dotyczące analizy statystycznej wyników badań. W tym rozdziale bardzo zwięźle scharakteryzował pakiety oprogramowania R w wersji 4.5.1 oraz Python 3.11.0, z których korzystał przy opracowaniu wyników badań uzyskanych w doświadczeniach inkubacyjnym i wazonowym. Omówił także kolejne etapy analizy dla danej (lub danych) serii pomiarów, obejmujące wyniki: badań w doświadczeniu inkubacyjnym, badań zawartości form azotu w glebie oraz badań zawartości chlorofilu w roślinach. Zamieszczone w tym rozdziale opisy statystyczne zawierają: określenie rozkładów statystycznych danych w próbie, przeprowadzenie testów statystycznych adekwatnych do stwierdzonego typu rozkładu (test Shapiro-Wilka, analiza wariancji ANOVA, test Tukeya, test Kruskala-Wallisa, test Dunna), charakterystykę procedur w ocenianych wariantach analizy porównawczej w celu oszacowania wpływu różnych czynników (zmiennych) na wyniki badań. Moim zdaniem, ten rozdział rozprawy Doktorant potraktował jedynie jako zbiorczy przewodnik po narzędziach statystycznych zastosowanych przez Niego do opracowania własnych wyników badań. Nie zamieścił jednak żadnych wyników obliczeń, chociażby w formie przykładów, dokumentujących przeliczenia zmierzonego stężenia gazu w ppm na znormalizowane strumienie emisji wyrażone w $\text{mg ha}^{-1} \text{d}^{-1}$, czy dokumentujących wybrane wyniki analizy statystycznej. Stała gazowa R we wzorze na stronie 77 jest wielkością wymiarową, jaką wartość tej stałej i w jakiej jednostce Doktorant przyjmował w obliczeniach?

W obszernym, szóstym rozdziale rozprawy Doktorant przedstawił wyniki otrzymane przez Niego w poszczególnych seriach badań. Scharakteryzował twardość granulek dla obu nawozów Pulan i Pulan Macro zmodyfikowanych poprzez aplikację inhibitorów DCD, DMPP oraz Nitra (wyniki zamieszczone na wykresach 2 – 7). Przedstawił wyniki badań inkubacyjnych mających na celu ocenę skuteczności tych trzech inhibitorów nitryfikacji pod kątem ograniczenia emisji NH_3 oraz N_2O z dwóch gleb (brunatnej G1 oraz płowej G2) przy użyciu testowanych nawozów. Wyniki dotyczące badań inkubacyjnych zostały zaprezentowane w następującym układzie:

- a) wykres ilustrujący emisje (NH_3 lub N_2O) w funkcji czasu trwania eksperymentu,
- b) tabela, w której dla określonej formułacji nawozowej i rodzaju gleby zamieszczono zbiorcze wyniki, obejmujące wartości: średniej emisji dobowej, odchylenia standardowego, współczynnika zmienności, emisji skumulowanej, maksymalnego strumienia emisji oraz doby, w której wystąpił pik emisji,
- c) wykresy dla czterech nawozów, czyli niemodyfikowanego (Pulan lub Pulan Macro) oraz trzech modyfikacji (z udziałem DCD, DMPP lub Nitra) dla każdego z nich, ilustrujące średnie emisje dobowe, skumulowane emisje i maksymalne wartości strumieni emisji.

d) wykresy, na których zostały porównane emisje (NH_3 lub N_2O) z gleby (G1 lub G2) po zastosowaniu formulacji na bazie Pulanu i Pulanu Macro

Na przykład, w przypadku emisji amoniaku z gleby brunatnej G1 nawożonej Pulanem i jego nowymi formulacjami są to: wykres 8, Tabela 14 oraz wykresy 9 – 14, a w przypadku emisji podtlenku azotu i takich samych pozostałych warunków są to odpowiednio: wykres 42, Tabela 18, wykresy 43 – 48.

W tekście tego rozdziału pojawiły się pewne niejasności. W podrozdziale 6.2.4 Doktorant omawia wyniki dla gleby płowej G2, jednak we fragmencie tekstu na stronie 104 jest mowa o glebie G1. Wyjaśnienia wymagają także podpisy pod wykresami 30 oraz 31, z których wynika, że rezultaty dotyczą gleby G1 oraz nawozu Pulan Macro. W tytule podrozdziału 6.2.6 na str. 111 (również w spisie treści, str. 5) jest mowa o glebie G1, ale w tekście pod tytułem rozdziału 6.2.6 Doktorant analizuje wyniki dla gleby G2. W podpisie wykresu 56 na str. 125 oraz wykresów 57 i 58 na str. 126 figuruje wyrażenie „z gleby płowej G1” (również wykres 74, str. 138). Tekst w pierwszym akapicie podrozdziału 6.2.14 na str. 140 jest identyczny jak tekst w pierwszym akapicie podrozdziału 6.2.13 na str. 139. W podrozdziale 6.5.3, na str. 154 jest zamieszczone stwierdzenie „...glebą G2 wykazującą wyższe pH...”.

W szóstym rozdziale rozprawy Doktorant przeprowadził również analizę zawartości form azotu w glebach brunatnej G1 oraz płowej G2 po eksperymencie inkubacyjnym. Wyniki form azotu azotanowego i amonowego w obu glebach G1 i G2 zamieścił w Tabelach 22 i 23, zawierających dla ośmiu formulacji procentowe wartości średniej, odchylenia standardowego i współczynnika zmienności. Doktorant przeprowadził także analizę statystyczną wyników pomiarów zawartości chlorofilu w liściach roślin. Badał wpływ różnych formulacji nawozowych na wartość indeksu SPAD. Wyniki wartości indeksu SPAD wraz z odchyleniem standardowym zamieścił w Tabeli 24 i na wykresach 80 – 83. Stosując jednoczynnikową analizę wariancji ANOVA, Doktorant wykonał również analizę statystyczną dotyczącą masy zielonej roślin w glebie brunatnej G1. Wyniki przedstawił w Tabeli 26 i na wykresie 84. Przeprowadził także analizę dla suchej masy roślin uprawianych w glebie G1. W tych obliczeniach stosował test Kruskala – Wallisa do porównań globalnych i testy Manna – Whitneya do porównań par. Wyniki zamieścił w Tabeli 27 i na wykresie 85.

W celu określenia związku między parametrami emisji gazów cieplarnianych, formami azotu w glebie i wskaźnikami wzrostu roślin Doktorant przeprowadził analizę korelacji Spearmana i wykazał, że związki między kluczowymi testowanymi parametrami dla zbioru danych są statystycznie istotne (Tabela 28).

Zamieszczone w szóstym rozdziale rozprawy doktorskiej opracowanie wyników badań świadczy o tym, że Doktorant potrafi umiejętnie operować narzędziami analizy statystycznej i poprawnie interpretować rezultaty wynikające z poszczególnych serii pomiarów.

W siódmym rozdziale rozprawy Doktorant przeprowadził dyskusję wyników badań własnych i ich analizę w świetle dostępnych danych literaturowych. Omówił przyczyny nieoczekiwanych emisji amoniaku, redukcję emisji podtlenku azotu, skuteczność stosowanych przez Niego w badaniach trzech inhibitorów nitryfikacji, wpływ tych inhibitorów na zawartość form azotu w glebie, a także ich skuteczność w funkcji pH gleby. Doktorant ocenił efektywność testowanych w pracy inhibitorów nitryfikacji i wykazał, że są one skuteczne w retencji azotu amonowego, ich efektywność zależy od właściwości fizycznych gleby, w tym pH, a ponadto na skuteczność testowanych inhibitorów wpływa typ granulacji nawozu. Doktorant ocenił również związek wartości indeksu SPAD z dynamiką

zmian zawartości azotu w glebie, wyjaśnił, że może ona zależeć od sposobu granulacji obu nawozów (Pulan (granulacja wieżowa), Pulan Macro (granulacja mechaniczna)). Na podstawie przeprowadzonej analizy korelacyjnej Doktorant omówił także uzyskane z badań własnych informacje o wzajemnych zależnościach między emisją gazów cieplarnianych, formami azotu mineralnego w glebie, odczynem gleby i kondycją roślin (charakteryzowaną za pomocą indeksu SPAD). Wyjaśnienia wymagają jednak stwierdzenia, cyt.: „przy glebie o wyższym pH (G2)...” (str. 156), „gleba G2, charakteryzująca się wyższym pH...”, „gleba G1 o niższym pH...” (str. 160) podane na stronie 156 oraz w ostatnim akapicie na stronie 160, które są niezgodne z informacjami podanymi w Tabeli 7 (str. 50) oraz na stronie 51.

Do poznawczych osiągnięć, uzyskanych na podstawie badań przedstawionych przez Doktoranta w rozprawie, należy zaliczyć szczegółową analizę i systematyczne porównania wpływu dwóch różnych technologii granulacji testowanych nawozów na dynamikę zmian zawartości azotu w glebie. Na podkreślenie zasługuje systematyczne porównanie skuteczności inhibitorów nityfikacji (DCD, DMPP, Nitra) w nawozach, otrzymywanych z zastosowaniem tych dwóch technologii granulacji.

Idee modyfikacji analizowanego węzła technologicznego Doktorant proponował na schematach, przedstawionych na Rysunkach 7 i 8, a całość przeprowadzonych badań podsumował w rozdziale ósmym, w którym zamieścił wnioski końcowe.

Mam prośbę do Doktoranta o ustosunkowanie się podczas obrony doktoratu do uwag w recenzji wymienionych wyżej, dotyczących oceny rozdziałów: piątego (w tym str. 77), szóstego (podrozdział 6.2.4; str. 111; podpisy wykresów 56 – 58; podrozdział 6.2.14) i siódmego (str. 156, 160). Proszę również o zwięzłe odpowiedzi na wymienione niżej pozostałe uwagi.

Inne uwagi:

1. Str. 3 i str. 7; Tytuł rozdziału 1, proszę porównać: Wstęp czy Wprowadzenie?
2. Str. 11: Niejasna informacja w zdaniach: Anion NO_3^- pozostaje mobilny w roztworze glebowym ... wypłukiwanie do wód gruntowych. Jest jednak szybko dostępna dla roślin, a jej pobieranie alkalizuje...
3. Str. 30, podrozdział 2.6, punkt 3: niejasne zdanie: Mniejsze strat azotu poprzez tymczasowe zwiększenie...
4. Str. 44, podrozdział 2.8.2: Niezrozumiałe wtrącenie w tekście: (co zostało wyjaśnione w naszej poprzedniej konwersacji)
5. Str. 65: Niejasne sformułowanie „... każda z cylindrów była kolejno podłączana...”
6. Str. 76: tytuł podrozdziału 5.1.2: moim zdaniem, raczej powinno być ‘Testy rozkładu normalnego’
7. Str. 77 – Str. 83: wzory na tych stronach powinny być ponumerowane
8. Str. 89: Niekonsekwentne stosowanie wyrażen: dzień czy doba?
9. Str. 93: tekst w drugim wierszu pod podpisem wykresu 13: błędny numer „, na wykresie 14”; powinno być „na wykresie 13”
10. Str. 102, 4 wiersz od dołu: błędny numer wykresu: ”poniżej wykres 24”; powinno być „wykres 25”

11. Str. 140: Zdanie nad tytułem podrozdziału 6.2.14: „Synteza wyników dla emisji podtlenku azotu (N₂O)” powinno być usunięte
12. Wszystkie tabele, wykresy i rysunki powinny być wymienione w tekście rozprawy, chociażby jako wtrącenie w nawiasie. Przykładowo, w rozdziale szóstym nie zostały wymienione w tekście tabele: 14, 15, 21 – 26; wykresy, między innymi: 76 -84.
13. Brak w spisie cytowanej bibliografii następujących pozycji: str. 7: (FAO, 2021) oraz Jahan i in. (2016); str. 12 (Koch i in., 2019a); str. 18: (Li i in., 2020); str. 36: Vallejo i in. (2001); str. 43: (Menendez i in., 2006); str. 155: (Burton (2018)
14. Następujące pozycje zamieszczone w spisie bibliografii nie zostały wymienione w tekście rozprawy: Chien S. H. (2025); Cui L. i in. (2021); Duan Y. F. i in. (2016); Filipe W. i in. (2016); Ganai A. Q. i in (2020); Grafmuller J. i in. (2024); Guan T. i in. (2024); He i in. (2025); Jange C. G. i in. (2021); Kępka M. (1992); Kucher L. (2019); Leszczyńska D., Kwiatkowska-Malina J. (2013); Neto J. F. i in. (2017); Papadopoulou E. S. i in. (2020); Raddatz N. i in. (2020); Vangeli S. i in. (2022); Zou X. i in. (2022)
15. Str. 178, pozycja literatury Carlos de Moraes Sa J. i in (2011): zawiera prawdopodobnie fragment informacji podanej w tekście tego artykułu
16. Niedokładna korekta tekstu: Str. 49: powinno być „W Tabeli 6 przedstawiono...” (jest „W Tabela 6 przedstawiono...”); Str. 50: powinno być „Na podstawie danych zawartych w Tabeli 7 warto...” (jest „...zawartych w Tabela 7...”); Str. 52: powinno być „...wyniki zostały przedstawione w Tabeli 7...” (jest „...przedstawione w Tabela 7...”); Str. 62: powinno być „...manometrów Bourdona...”; Str. 64: powinno być „Górny kołnierz został szczelnie zaślepiony...”;
17. Nieprecyzyjne, żargonowe wyrażenia: testy normalności (str. 76); nienormalny rozkład danych (str. 125, chyba poprawniej powinno być „różny od normalnego rozkład danych”); między glebnymi typami (str. 125); synergistyczny (str. 159, czy „synergiczny”).

Przedstawione wyżej uchybienia mają głównie charakter usterek redakcyjnych i niezbyt solidnej korekty tekstu rozprawy i nie wpływają na moją pozytywną ocenę recenzowanej rozprawy. Biorąc pod uwagę złożoność problemu badawczego, uważam, że mgr Grzegorz Byzdra, zrealizował założony, obszerny plan badań doświadczalnych i wykazał się praktycznymi umiejętnościami w korzystaniu z metod analizy statystycznej stosowanej do opracowania, uzyskanych w postaci wielu zbiorów, wyników badań. Nowe wyniki o charakterze poznawczym istotnie poszerzają wiedzę w zakresie stosowania testowanych inhibitorów nitryfikacji w granulowanych nawozach wytwarzanych w Zakładach Azotowych „Puławy” S.A. Wyniki te stanowiły bardzo solidną podstawę do sformułowania przez Doktoranta wniosków o charakterze aplikacyjnym, istotą których jest zaproponowana przez Niego koncepcja modyfikacji węzła granulacji w instalacji technologicznej, umożliwiająca aplikowanie inhibitora nitryfikacji trwale wbudowanego w otoczkę granulek nawozu.

3. Wnioski końcowe

Podsumowując całość rozprawy doktorskiej wyrażam opinię, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska mgra Grzegorza Byzdry pt. „Nawozy azotowe granulowane z inhibitorem nitryfikacji” stanowi oryginalne rozwiązanie ważnego problemu badawczego ukierunkowanego na potencjalne wdrożenie wyników i potwierdza umiejętność samodzielnego prowadzenia przez Doktoranta pracy badawczej oraz Jego ogólną wiedzę w

zakresie procesów jednostkowych inżynierii chemicznej oraz narzędzi stosowanych w tej dyscyplinie do opracowania wyników badań.

Stwierdzam, że rozprawa spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym (Dziennik Ustaw z 2024 r., poz. 1571 z późniejszymi zmianami). Wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgra Grzegorza Byzdry do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Joanna Karc