

dr hab. Marzena S. Brodowska, prof. uczelni  
Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie  
Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej  
ul. Akademicka 15, 20-950 Lublin

## RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

**Pana mgr. inż. Mateusza Marczewskiego**  
**nt. „Zastosowanie inhibitorów ureazy do redukcji emisji amoniaku**  
**z nawozu RSM®”**

### Podstawa formalno-prawna opracowania recenzji

Recenzję rozprawy doktorskiej wykonano w oparciu o pismo Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne z dnia 22.10.2024 r. (18/RDND10/2024), w którym zawarto informację o powołaniu mnie na recenzenta rozprawy doktorskiej mgr. inż. Mateusza Marczewskiego nt. „Zastosowanie inhibitorów ureazy do redukcji emisji amoniaku z nawozu RSM®” w oparciu o uchwałę nr 42/02/RDND10/2024-2028 r. z dnia 16.10.2024 r. Ocena została wykonana w związku z art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz.U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.). Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Mateusza Marczewskiego została wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Łukasza Berlickiego (promotor pomocniczy – dr Ewa Pankalla) w dziedzinie nauki: nauki ścisłe i przyrodnicze, w dyscyplinie naukowej: nauki chemiczne.

### **1. Ocena problematyki badawczej pracy**

W produkcji roślinnej głównym składnikiem plonotwórczym jest azot. W skali światowej ilość nawozów azotowych uległa znacznemu wzrostowi z wartości 7,54 kg N/ha w 1961 roku do poziomu 65,45 kg N/ha w roku 2021. W przypadku Polski ilość aplikowanego azotu w tym okresie wzrosła z wartości 14,81 kg N/ha do 63,67 kg N/ha.

Należy podkreślić, że znaczna część stosowanego azotu nie jest wykorzystywana przez rośliny uprawne i jest tracona w efekcie wymywania w głąb gleby, względnie w formie strat gazowych, między innymi w postaci amoniaku powstającego przy aplikacji nawozów na bazie mocznika. W środowisku glebowym mocznik, w odróżnieniu od innych nawozów azotowych, ulega hydrolizie pod wpływem enzymu ureazy wydzielanego przez bakterie i grzyby, której końcowym produktem są jony amonowe. Szczególnie na glebach zasadowych może dochodzić do intensywnego ulatniania się amoniaku w wyniku szybko postępujących przemian mocznika, co stanowi poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego oraz prowadzi do znacznych strat składnika nawozowego. Duże stężenie amoniaku powstające wokół granul może również uszkadzać wschodzące rośliny.

Jednym z głównych sposobów ograniczenia emisji amoniaku w produkcji roślinnej jest obowiązek stosowania mocznika w formie granulowanej z dodatkiem inhibitora ureazy lub z powłoką biodegradowalną, co jest zgodne z Ustawą z dnia 7 maja 2020 roku o zmianie ustawy o nawozach i nawożeniu oraz ustawy o Państwowej Inspekcji Ochrony Roślin i Nasiennictwa. Inhibitor definiowany jest jako produkt nawozowy, którego funkcją jest poprawa mechanizmów uwalniania składników pokarmowych z nawozu dzięki opóźnieniu lub zatrzymywaniu działania określonych enzymów, czyli inhibitor ureazy to związek hamujący działanie enzymu na mocznik ukierunkowane na zmniejszenie ulatniania się amoniaku.

Zastosowanie inhibitora ureazy w moczniku granulowanym ma za zadanie stabilizację azotu zawartego w nawozie oraz zmniejszenie strat wywołanych ulatnianiem się amoniaku. Wpływa również na wydłużenie czasu działania azotu nawozowego dla roślin, co skutkuje zwiększeniem efektywności nawożenia azotem. Dodatek inhibitora ureazy do nawozów na bazie mocznika ogranicza straty azotu z rolnictwa, wpływając korzystnie na poprawę parametrów środowiska naturalnego.

W ostatnim okresie w Polsce dużą popularnością wśród producentów rolnych cieszy się stosowanie wysokoskoncentrowanego nawozu azotowego RSM, stanowiącego wodny roztwór saletrzano-mocznikowy (28% N, 30% N i 32% N). RSM zawiera w swoim składzie trzy formy azotu, a mianowicie formę azotanową, amonową oraz formę amidową azotu. W związku z obecnością w nawozie formy amidowej azotu,

która stanowi 50% azotu nawozowego, celowe wydaje się stosowanie dodatku inhibitora ureazy, który w znacznym stopniu przyczyni się do ograniczenia strat azotu w formie amoniaku.

Przedstawione powyżej aspekty jednoznacznie dowodzą, że tematyka dysertacji mgr. inż. Mateusza Marczewskiego, realizowanej w ramach programu „Doktorat Wdrożeniowy” we współpracy pomiędzy Politechniką Wrocławską a Grupą Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A. bardzo dobrze wpisuje się w nurt tychże badań. Temat rozprawy doktorskiej należy zatem uznać za jak najbardziej ważny i w pełni uzasadniony. Praca wpisuje się w aktualny zakres problematyki badawczej dotyczącej wykorzystania inhibitorów ureazy w nawozach na bazie mocznika powszechnie wykorzystywanych w produkcji roślinnej. Dlatego też podjęte przez Autora badania w tym zakresie oceniam wysoko zarówno z poznawczego, jak i użytecznego punktu widzenia.

## 2. Ocena formalna pracy

Przedłożona do oceny dysertacja w formie monografii liczy łącznie 193 strony. Spis wykorzystanej literatury obejmuje 129 pozycji bibliograficznych. Recenzowana praca zawiera 80 tabel oraz 96 rysunków, które stanowią schematy, wzory chemiczne, wykresy i fotografie. Dokonując formalnej oceny pracy doktorskiej mgr. inż. Mateusza Marczewskiego należy podkreślić, że treść rozprawy doktorskiej została ujęta w 6 rozdziałach (1. Wstęp, 2. Cel pracy, 3. Wyniki i dyskusja, 4. Badania inhibicji ureazy, 5. Podsumowanie, 6. Część eksperymentalna), w obrębie których wyróżniono 32 podrozdziały I-go rzędu, 53 podrozdziałów II-go rzędu i 17 podrozdziałów III rzędu. Dodatkowo na początku pracy zamieszczono 2-stronnicowe streszczenie w języku polskim i angielskim, a na końcu pracy wykaz cytowanej literatury. Rozdziały te nie zostały jednak uwzględnione w Spisie treści monografii.

We Wstępie liczącym 63 strony, stanowiącym najobszerniejszy rozdział dysertacji, Autor wydzielił szereg podrozdziałów dotyczących ureazy i jej roli w środowisku, inhibitorów ureazy, mocznika i procesu jego hydrolizy oraz wymagań prawnych dotyczących stosowania nawozów mineralnych. W rozdziale 2. „Cel pracy” Doktorant na 2 stronach sprecyzował cel pracy.

Rozdział 3. „Wyniki i dyskusja”, w którym Doktorant wyodrębnił 1 podrozdział I-go

rzędu i 5 podrozdziałów II-go rzędu, obejmuje 12 stron, a rozdział 4. „Badanie inhibicji ureazy” z 11 podrozdziałami I-go rzędu, 6 podrozdziałami II-go rzędu i 13 podrozdziałami III-go obejmuje 56 stron maszynopisu. W rozdziale 5. „Podsumowanie” obejmującym 3 strony monografii Doktorant dokonał podsumowania wcześniej opisanych wyników badań. Z kolei rozdział 6. „Część eksperymentalna” liczy prawie 30 stron monografii. Spis literatury wykorzystanej w pracy zamieszczony na końcu monografii obejmuje 129 pozycji, głównie anglojęzycznych, które pod względem formalnym cytowane są w sposób właściwy.

Układ pracy jest poprawny i nie budzi zastrzeżeń. Mgr inż. Mateusz Marczewski zachował właściwe proporcje pomiędzy poszczególnymi rozdziałami, a ich udział w całej objętości rozprawy doktorskiej jest proporcjonalnie wyważony. Poszczególne rozdziały i podrozdziały ściśle się zazębiają tworząc logiczną całość. Taki podział treści świadczy o przemyślanej koncepcji oraz ułatwia zapoznanie się z pracą i analizę dokonań Doktoranta zawartych w danych empirycznych oraz podczas interpretacji i wyjaśniania otrzymanych wyników badań. Praca napisana jest poprawną polszczyzną, a stosowanie precyzyjnej terminologii pozwala na dokładną analizę uzyskanych wyników. Struktura tak przygotowanej dysertacji spełnia wymogi formalne stawiane tego typu opracowaniom.

Niemniej jednak moim zdaniem rozdział 4. „Badanie inhibicji ureazy” powinien być częścią rozdziału 3. „Wyniki i dyskusja”, gdyż dotyczy uzyskanych przez Doktoranta wyników badań.

### **3. Ocena merytoryczna pracy**

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska została przygotowana w oparciu o oryginalne wyniki badań własnych. Tytuł rozprawy doktorskiej „Zastosowanie inhibitorów ureazy do redukcji emisji amoniaku z nawozu RSM<sup>®</sup>” został sformułowany w sposób jasny i w pełni odzwierciedla treści zawarte w pracy.

Rozdział 1. „Wstęp” Autor dysertacji podzielił na kilka części. Na początku Doktorant obszernie omówił problematykę dotyczącą ureazy, w tym między innymi strukturę oraz rolę enzymu, również w środowisku glebowym. W dalszej części Doktorant dokonał przeglądu literatury pod kątem licznych związków chemicznych będących inhibitorami ureazy. Bardzo szczegółowo przedstawił to zagadnienie, podając

między innymi w formie tabelarycznej nazwy związków, ich struktury oraz IC<sub>50</sub>. W rozdziale 1. opisał również zagadnienia związane z nawozowym wykorzystaniem mocznika oraz płynnych nawozów azotowych, z podkreśleniem RSM 32. Autor dysertacji omówił również wybrane wymagania prawne dotyczące aplikacji nawozów azotowych na bazie mocznika.

Rozdział ten został napisany wyczerpująco i przejrzyście w oparciu o bogatą bibliografię. Stanowi on dobrą podstawę do analizy rozwiązań metodycznych oraz interpretacji uzyskanych wyników badań.

W rozdziale 2. „Cel pracy” Autor zwrócił uwagę, że najczęściej stosowanymi i posiadającymi najwięcej komercyjnych formułacji nawozowych są inhibitory ureazy z grupy fosforoamidów, a mianowicie triamid kwasu N-(*n*-butylo)tiofosforanowego (NBPT) oraz triamid kwasu N-(*n*-propylo)tiofosforanowego (NPPT). Związki te między innymi stosowane są jako dodatki do mocznika granulowanego. Jednakże ze względu na ich słabą rozpuszczalność w roztworach wodnych nie powinny być wykorzystywane do płynnych nawozów saletrano-mocznikowych.

Stąd też celem badań realizowanych w ramach programu „Doktorat Wdrożeniowy” było opracowanie nowego inhibitora ureazy, o dobrej rozpuszczalności w nawozie RSM 32. Nowy inhibitor powinien spełniać wymagania ustawowe, a mianowicie chodzi o czas utrzymywania aktywności inhibitora na określonym poziomie. Taki inhibitor ureazy musi wykazywać spadek szybkości hydrolizy mocznika na poziomie 20% przez okres 14 dni od zastosowania inhibitora w odniesieniu do próby kontrolnej bez dodatku inhibitora ureazy. Celem zastosowania inhibitora ureazy jest ograniczenie kosztów stosowania nawozów azotowych oraz liczby wykonywanych zabiegów nawozowych, w efekcie wydłużenia czasu dostępności azotu nawozowego dla roślin uprawnych. Poza tym koszt produkcji opracowanego w ramach programu „Doktorat Wdrożeniowy” inhibitora ureazy musi spełniać wymagania ekonomiczne w zastosowaniu w wielotonażowej produkcji. Dodatkowo nowo wytworzona substancja powinna być dostępna w dużych ilościach. Ważny jest również jej aspekt ekologiczny, a więc bezpieczeństwo stosowania pod kątem wzrostu i rozwoju roślin.

W rozdziałach 3. „Wyniki i dyskusja” i 4. „Badania inhibicji ureazy” oraz w rozdziale 6. „Część eksperymentalna” Autor dysertacji przedstawił dane dotyczące dostępnych na rynku komercyjnych inhibitorów ureazy, omówił budowę układu pomiarowego, w tym konstrukcję komory pomiarowej, warunki prowadzenia badań, zastosowanie analizy przepływowej FIA. Przedstawił badania inhibicji ureazy związków komercyjnych oraz opracowanego inhibitora ureazy. Omówił budowę układu reakcyjnego otrzymywania fosforoamidów oraz dokonał analizy czystości produktów syntezy z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej. Przedstawił również badania dotyczące wpływu dodatku inhibitora ureazy na rośliny testowe.

Przed przystąpieniem do badań Doktorant skonstruowany przez siebie zestaw pomiarowy przetestował z użyciem komercyjnego inhibitora ureazy NBPT. Następnie przetestował szereg substancji o rozpoznanych właściwościach hamujących ureazę opisanych w źródłach literaturowych. Substancje początkowo wybierane były pod kątem możliwej rozpuszczalności w nawozie RSM 32. Następnie Doktorant brał pod uwagę inhibicję ureazy przez dany związek chemiczny. Ostatecznie uwzględnił koszt i możliwość zapewnienia odpowiedniej dla ilości produkowanego nawozu masy inhibitora oraz uwzględnił bezpieczeństwo jego stosowania dla środowiska.

Autor dysertacji oceniał aktywność 35 związków charakteryzujących się właściwościami hamowania ureazy. Wśród nich było 6 soli metali ciężkich (Zn i Cu), 11 innych związków nieorganicznych (NaF, CaF<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), a także 15 związków organicznych (w tym między innymi sól acetyleno di-karboksyłanu di-potasu, biuret, *p*-benzochinon, hydrochinon, kwas aceto hydroksamowy, β-merkaptioetanol, urotropina, tiomocznik). Doktorant poddał również testom trzy formułacje opracowane dla Grupy Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A. W każdym przypadku badanie związków realizowano w odniesieniu do tak zwanej „próby ślepej” oraz roztworu NBPT.

Przeanalizował dostępne na rynku substancje pod kątem inhibicji ureazy poprzez pomiar wydzielanego amoniaku. Pomiar wydzielanego gazu Doktorant oceniał analizując między innymi próby glebowe z RSM 32 z dodatkiem testowanego inhibitora w odniesieniu do czystego RSM 32. Ponieważ próbka skoncentrowanego płynnego nawozu azotowego RSM 32 zawiera znaczne ilości azotanu amonu Doktorant wykonał

walidację metody pomiaru opartej o wykorzystanie metody oznaczania azotu amonowego. Na przygotowane próby gleby naniósł roztwory wodne azotanu amonu o stężeniu 8% przygotowane z materiałów wykorzystywanych do produkcji RSM 32. Analiza prowadzona przez 8 dni nie wykazała emisji amoniaku z tych roztworów. Analogicznie wykonano walidację dla roztworów wodnych zawierających mocznik krystaliczny o stężeniu 16% uzyskując emisję amoniaku z tych roztworów.

Metoda pomiarowa opracowana przez Autora dysertacji opierała się na przeniesieniu gazowego amoniaku z wnętrza komory do roztworu absorbentu. W podrozdziale 6.2 „Badanie uwalniania amoniaku” Doktorant opisał procedurę badań umożliwiającą poprawne przeprowadzenie eksperymentu oraz zapewnienie powtarzalnych wyników.

Do pomiarów wykorzystywał skonstruowany przez siebie układ pomiarowy złożony z 33 komór pomiarowych. W obrębie układu pomiarowego występowały między innymi zbiorniki napędzane gazem o ciśnieniu 0,5 MPa kwasu siarkowego (VI). Długości gazowe za pośrednictwem rotametrów i zaworów były połączone z kompresorami.

Kolejnym etapem oznaczenia była analiza zawartości amoniaku w roztworze absorbentu. Ilość wydzielonego amoniaku Doktorant oznaczał za pomocą chromatografu jonowego 990 Compact IC Flex a następnie aparatu FIAstar 5000 firmy FOSS Analytical AB (ze względu na pojawienie się w roztworach absorbentu zakłóceń uniemożliwiającego poprawną ocenę zawartości jonu amonowego).

Doktorant stwierdził, że przebadane za pomocą komór zestawu badawczego substancje chemiczne opisane w literaturze jako inhibitory ureazy lub wykazujące aktywność biologiczną są nieodpowiednie dla zakładanego w pracy zastosowania nawozowego. Część przebadanych związków nie wykazywała inhibicji ureazy (tiomocznik, biuret, ureotropina, tiosiarczan amonu, *p*-benzochinon, ditiotreitol, 1,2-dibromotetrachloroetan, kwas aceto hydroksamowy,  $\beta$ -merkaptioetanol, dimetyloditiokarbaminian sodu i dwusiarczek tetrametylotiuramu), bowiem po ich aplikacji następował zasadniczy wzrost uwalniania amoniaku. Inne substancje wykazywały działanie tylko w pierwszych dniach pomiaru (fluorek sodu, nadmanganian potasu, hydrochinon, tetraboran sodu, wodorofosforan potasu, diwodorofosforan potasu, chlorek wapnia i kwas mukochlorowy). Kolejna grupa związków (kwas borowy, fluorek wapnia,

siarczan sodu i siarczan glinu) wykazywała działanie jako inhibitor ureazy w sposób nie wynikający z wielkości zastosowanej substancji jako dodatku do RSM 32. Działanie hamujące było zależne od warunków, które nie mogą być kontrolowane podczas polowej aplikacji nawozu. Kolejna grupa przebadanych substancji (dazomet i 2-imino-4-thiobiuret) nie może być stosowana ze względu na ich niekorzystne oddziaływanie na środowisko. ~~nie jest wskazane również stosowanie komercyjnego inhibitora ureazy~~

~~NBPT w opryszkaczach organicznych w związku z jego słabą rozpuszczalnością~~  
~~w RSM 32~~

W związku z tym, iż dobranie odpowiedniego inhibitora ureazy do zastosowania nawozowego spośród opracowanych już związków okazało się trudne w kolejnej części eksperymentu Doktorant postanowił opracować nowy związek spełniający wymagania stawiane inhibitorom ureazy, który znalazłby zastosowanie nawozowe jako dodatek do roztworu saletrzano-mocznikowego. Z uwagi na warunki charakteryzujące roztwór saletrzano-mocznikowego na inhibitor wytypowano związek fosforoamidu. Wytypowano również metodę syntezy i oczyszczania otrzymanych fosforoamidów.

Autor dysertacji przeprowadził syntezę i ocenę 7 uzyskanych pochodnych fosforoamidowych, które w zasadniczy sposób różniły się stopniem czystości (związek a – 75%, związek b – 90%, związek c – 95%, związek d – 97,2%, związek e – 66,9%, związek f – 71%, związek g – 75,5%).

W przeprowadzonych badaniach substancja c ~~(triamid N-134-  
dichlorofenyl)fosforowy~~ jako jedyna spowalniała uwalnianie amoniaku począwszy od pierwszego do ostatniego dnia eksperymentu. Substancja ta wykazywała względnie łatwą rozpuszczalnością w roztworze nawozu płynnego RSM 32.

W związku z faktem, iż zgodnie z Ustawą wymagana jest inhibicja w okresie 14 dni dalszym badaniom poddana została substancja c o czystości 95%, rozpuszczalności w wodzie 8,3 g/l i temperaturze topnienia 200,4°C. W kolejnej części eksperymentu Doktorant porównał stabilność otrzymanego związku c w roztworze RSM 32 oraz w roztworze RSM 32 z dodatkiem gleby w odniesieniu do stabilności komercyjnego inhibitora NBPT. Porównanie to pokazało, że otrzymany inhibitor wykazuje większą stabilność niż NBPT. Jego zawartość po 8 dniach trwania eksperymentu w roztworze RSM 32 uległa zmniejszeniu o 1,2% przy wartości 5,6% dla NBPT. W obecności dodatku



gleby dla obu związków stwierdzono szybszy rozpad, przy czym większą stabilność wykazywał związek c.

W przeprowadzonych badaniach wykazano, że związek c spełnia wymagania stawiane dla inhibitora ureazy i może stanowić dodatek do nawozu RSM 32. Stąd też ostatni etap badań obejmował ocenę oddziaływania otrzymanego inhibitora ureazy na rośliny uprawne, w tym na siłę wigoru nasion oraz rozwój roślin w warunkach kontrolowanych w komorze fitotronu. Badania były prowadzone z trzema roślinami testowymi (pietruszka, marchew, rzodkiewka). Analiza uzyskanych wyników wskazuje na szybszy rozwój roślin w obecności fosforoamidu. Poza tym w obecności testowanego związku nie stwierdzono niekorzystnych zmian we wzroście roślin (przebarwienia, odkształcenia). W badaniach fitotronowych odnotowano korzystny wpływ otrzymanego przez Doktoranta inhibitora ureazy na wzrost roślin, uzyskując wzrost suchej masy bulwy rzodkiewki oraz korzenia marchwi i pietruszki w odniesieniu do próby kontrolnej.

Doktorant przeprowadził również badania polowe bez okresu plonowania dla dwóch roślin testowych (pszenicy jarej i kukurydzy), w których ocenił wigor wschodu roślin, suchą masę siewek, wskaźniki wegetacyjne oraz zawartość chlorofilu i parametry fluorescencji. W przeprowadzonych badaniach polowych nie wykazano negatywnego wpływu zastosowania dodatku inhibitora na rośliny testowe.

W rozdziałach 3, 4 i 6 stanowiących najobszerniejszą część rozprawy Autor przedstawił metodykę badań, uzyskane wyniki i dokonał ich wnikliwej interpretacji. Wyniki badań Doktorant przedstawił w formie tabel i rysunków, których tytuły są komunikatywne i jednoznacznie informują o rodzaju prezentowanych cech. Opis przeprowadzonych badań wskazuje, że zastosowane przez Autora dysertacji metody badawcze dobrano w sposób właściwy w odniesieniu do celu i zakresu proponowanych w pracy badań. Doktorant wykazał się poprawnym metodycznie zaplanowaniem i wykonaniem eksperymentu badawczego. Analiza metodologicznej strony badań wskazuje na oryginalne podejście Doktoranta do realizacji zadania badawczego. Obejmuje to zarówno etap projektowania badań, jak również ich realizację.

Analizując treść tego rozdziału nasuwa się jednak pytanie w jakim celu do badań Autor dysertacji brał związki, o których wiadomo było z literatury, że wykazują szkodliwe

działanie na środowisko przyrodnicze, takie jak chociażby biuret, *p*-benzochinon, dazomet czy guanylotiomocznik?

Poza tym zastanawiające jest czym kierował się Doktorant przy wyborze różniących się między sobą stężeń w zależności od testowanych inhibitorów ureazy?

Dlaczego Doktorant badał inhibitory ureazy, które charakteryzowały się niską czystością, zwłaszcza że w wielu przypadkach dodatkowo odznaczały się one małą stabilnością? I dlaczego w przypadku związku d Doktorant testował tą substancję o czystości 82% (Tabela 74 str. 166) mając do dyspozycji związek d o wyższej czystości (97,2%)?

Zastanawiające jest również, dlaczego przy stosowaniu opisanych w literaturze i testowanych w doświadczeniu inhibitorów ureazy obserwowany był wyraźny wzrost wydzielania amoniaku w odniesieniu do próby kontrolnej (czystego RSM 32)?

W moim przekonaniu korzystniej byłoby wszystkie wyniki badań umieścić w jednym rozdziale, bowiem umieszczanie tabel z wynikami w jednym rozdziale (6. „Część eksperymentalna”), a ich opis w rozdziale 3. „Wyniki i dyskusja” i 4. „Badanie inhibicji ureazy” utrudnia ich odbiór. Poza tym wskazane by było umieszczenie cytowań tabel i rysunków w tekście pracy, co w dużym stopniu ułatwiłoby studiowanie tak obszernego materiału.

Wykaz literatury zamieszczony na końcu rozprawy doktorskiej sporządzony jest dokładnie. Wysoko oceniam również to, że w rozprawie doktorskiej przeważająca większość wykorzystanych pozycji piśmiennictwa naukowego została opublikowana w ostatnich latach.

Rozprawa doktorska mgr. inż. Mateusza Marczewskiego stanowi wyróżniający się przykład pracy doktorskiej i pozbawiona jest uchybień pod względem merytorycznym. Pod względem edytorskim została przygotowana starannie. Niemniej jednak Autor dysertacji nie ustrzegł się w pracy drobnych błędów stylistycznych i „literówek”, które zaznaczyłam w tekście monografii.

#### 4. Uwagi szczegółowe

Studując ciekawą dysertację dostrzeżono kilka błędów bądź nieścisłości, które z obowiązku recenzenta chciałabym przekazać Autorowi pracy.

Na str. 16 dla Rys. 1 i 2 brakuje źródeł literaturowych;

Na str. 17-18 Rozdział 1.6. „Proces hydrolizy mocznika” nie dotyczy tego zagadnienia, które zostało omówione w kolejnym rozdziale 1.7.;

Na str. 50-51 nie ma konieczności tworzenia dwóch podrozdziałów 1.10.18. „Flawonoidy” i 1.10.19. „Chalkony”, gdyż chalkony należą do grupy flawonoidów;

Na str. 52 jest: kwercetynę, powinno być: kwercetynę; jest: należący do flawanoli, powinno być: należący do flawonoli (pomyłka w grupie flawonoidów);

Na str. 52 w opisie tabeli 25 jest: Flawanoidy, powinno być: Flawonoidy; dodatkowo w tabeli 25 niefortunne jest umieszczenie kwasu chlorogenowego, który nie jest zaliczany do flawonoidów;

Na str. 66 jest w kilku miejscach: do listnego, powinno być: dolistnego; dodatkowo bardziej trafne byłoby używanie określenia dolistne dokarmianie a nie dolistne nawożenie;

Na str. 114 w podpisie Rys. 51 i 52 jest: chromatograf, powinno być: chromatogram;

Na str. 121 jest: różnicowego kolorymetru skaningowego DSC-3, powinno być: różnicowego kalorymetru skaningowego DSC-3;

Na str. 141 należałoby użyć zapisu o odczynie obojętnym, a nie o odczynie pH obojętnym, bowiem w przypadku pH (ilościowej skali kwasowości i zasadowości) należy podać konkretną wartość.

Pragnę zaznaczyć, że zmieszczone w recenzji uwagi, głównie o charakterze redakcyjnym, w niczym nie umniejszają wysokiej wartości merytorycznej recenzowanej pracy.

#### 5. Podsumowanie

W ramach programu „Doktorat Wdrożeniowy” opracowano nowy dedykowany do płynnego nawozu azotowego RSM 32 inhibitor ureazy, który działa w zasadowym środowisku nawozu saletrzano-mocznikowego, prowadząc do zahamowania aktywności

ureazy. Jego działanie na ureazę potwierdzono dla wymaganego zakresu inhibicji przy stężeniu 12 mM w roztworze płynnego nawozu RSM 32. Związek ten cechuje się prawie dwukrotnie większą rozpuszczalnością w wodzie (8,3 g/l) niż komercyjny inhibitor ureazy NBPT (4,3 g/l). Poza tym odznacza się bardzo dobrą rozpuszczalnością w roztworze saletrzano-mocznikowym. Ważnym aspektem prowadzonych badań jest fakt, że nowy inhibitor ureazy nie wykazuje negatywnego wpływu na testowane rośliny uprawne. W związku z powyższym zdecydowano o ochronie prawnej wynalazku w formie patentu. W dniu 28.08.2024 r. zgłoszono do Urzędu Patentowego wniosek o udzielenie patentu.

W podsumowaniu należy stwierdzić, że przeprowadzone przez mgr. inż. Mateusza Marczewskiego obszerne i na wysokim poziomie badania oraz przygotowana w oparciu o uzyskane wyniki rozprawa doktorska zasługuje na duże uznanie. Badania zostały wykonane poprawnie pod względem metodycznym. Zamieszczone w niej rezultaty badań mają charakter poznawczy i aplikacyjny oraz wnoszą nowe wartości i mogą zostać wykorzystane w praktyce.

Doktorant musiał wnieść bardzo duży wkład pracy w przeprowadzenie eksperymentu oraz opracowanie uzyskanych rezultatów badań. Należy podkreślić, że dysertacja została przygotowana starannie i napisana poprawnym językiem, z wykorzystaniem właściwej terminologii. Wyniki są dobrze opracowane i czytelnie zaprezentowane w tabelach i na rysunkach. Sposób interpretacji otrzymanych rezultatów badań wskazuje na bardzo dobre przygotowanie merytoryczne mgr. inż. Mateusza Marczewskiego. Forma opracowania dysertacji świadczy o umiejętności zarówno poprawnego projektowania i prowadzenia prac badawczych, jak również umiejętności interpretacji wyników przez Doktoranta. Dysertacja tworzy spójną i logiczną całość, a kompleksowe podejście do podjętego tematu badawczego zasługuje na uznanie.

Rozprawa doktorska mgr. inż. Mateusza Marczewskiego jest oryginalną pracą badawczą, wnoszącą duży wkład w badania dotyczące zwiększenia efektywności nawożenia azotem w efekcie dodatku inhibitora ureazy do powszechnie wykorzystywanego w produkcji roślinnej roztworu saletrzano-mocznikowego (RSM 32). Zamieszczone w recenzji uwagi o charakterze pozamerytorycznym i porządkowym nie obniżają mojej bardzo wysokiej oceny rozprawy doktorskiej mgr. inż. Mateusza Marczewskiego.

## 6. Wniosek końcowy

Na podstawie przeprowadzonej oceny formalnej, metodycznej i merytorycznej rozprawy doktorskiej mgr. inż. Mateusza Marczewskiego nt. „Zastosowanie inhibitorów ureazy do redukcji emisji amoniaku z nawozu RSM<sup>®</sup> wykonanej pod kierunkiem prof. dr. hab. Łukasza Berlickiego, stwierdzam, że praca stanowi oryginalne osiągnięcie naukowe i wnosi do dyscypliny nauki chemiczne wiele nowych aspektów poznawczych i użytkowych.

Doktorant udowodnił, że potrafi rozwiązywać problemy naukowe i posiada teoretyczną wiedzę w zakresie otrzymywania i testowania inhibitorów ureazy, a także ich nawozowego stosowania w produkcji roślinnej. Pokazał, że biegle posługuje się szerokim wachlarzem metod badawczych oraz ma umiejętność interpretacji otrzymanych wyników badań.

Recenzowana praca spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz.U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zmianami) i stanowi oryginalne rozwiązanie problemu badawczego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemiczne.

Biorąc powyższe pod uwagę wnioskuję do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Pana mgr. inż. Mateusza Marczewskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie biorąc pod uwagę aktualność podjętej problematyki badawczej, nowatorskość i szeroki zakres wykonanych badań oraz wysoką wartość naukową i praktyczną rozprawy doktorskiej mgr. inż. Mateusza Marczewskiego wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Politechniki Wrocławskiej o wyróżnienie rozprawy doktorskiej stosowną nagrodą.

*Marzena S. Brodowska*

Lublin, dnia 23.12.2024 r.

dr hab. Marzena S. Brodowska, prof. uczelni