

prof. dr hab. inż. Maciej Balawejder
Instytut Technologii Żywności i Żywienia
Kolegium Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Rzeszowskiego

Rzeszów 15.11.2022

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr inż. **Lidii Mielcarz-Skalskiej**

pt. „Zastosowanie nanocząstek w nawożeniu roślin uprawnych”

Podstawą formalną przygotowania niniejszej recenzji jest Uchwała Nr 80/2021 Rady ds. Stopni Naukowych Politechniki Łódzkiej z dnia 6 lipca 2021 r. oraz pismo Dziekan Wydziału Biotechnologii i Nauk o Żywności PŁ dr hab. inż. Anny Diowks, prof. uczelni z dnia 26 września 2022 r.

Uzasadnienie podjęcia tematu badawczego

Rozwój cywilizacyjny wiąże się z poszukiwaniem nowych produktów o właściwościach nieznanych w naturze. Daje to przede wszystkim badaczom ogromne możliwości, ale również może stanowić trudne do zdefiniowania zagrożenie poprzez wprowadzenie do przyrody nowych elementów o właściwościach trudnych do przewidzenia. Nanotechnologia, to interdyscyplinarna dziedzina nauki zajmująca się wytwarzaniem materiałów oraz badaniem ich właściwości o ściśle określonych rozmiarach, większych od atomowych, jednak ciągle mniejszych od tradycyjnie stosowanych. Materiały takie dzięki osiągnięciu nanorozmiarów, poprzez efekty kwantowe, istotnie zmieniają swoje właściwości. Zastosowanie takich materiałów w rolnictwie jest niezwykle innowacyjne, dlatego uważam tematykę recenzowanej dysertacji za aktualną i w pełni uzasadnioną.

Formalna ocena pracy

Opiniowana praca przygotowana jest w klasycznym układzie z podziałem na rozdziały i podrozdziały. Całość opracowania obejmuje 205 stron, w tym 89 rysunków (głównie wykresy) i 13 tabel. Jak przyjęto w opracowaniach naukowych, tego typu dysertacja rozpoczyna się od syntetycznego streszczenia oraz wstępu, a następnie Autorka prezentuje przegląd aktualnej

literatury tematu. Rozdział ten liczy 42 stron. Następnie przedstawiono cel i zakres pracy, materiały i metody (16 strony), wyniki badań (112) i dyskusję (22 strony) oraz podsumowanie i wnioski. W dysertacji zamieszczono adekwatny spis literatury (177 pozycji).

Podsumowując, dysertacja spełnia formalne wymagania stawiane tego typu opracowaniom.

Merytoryczna ocena pracy

Autorka w pierwszym rozdziale dysertacji przedstawia czytelnikowi, jak ważne jest nowoczesne rolnictwo, którego wytwórcza działalność musi wyżywić coraz większą ludzką populację. Zarysowuje również potencjalne zastosowanie nanotechnologii, szczególnie nanocząstek w procesie nawożenia, które może być realizowane zgodnie z zasadami zrównoważonego rolnictwa. Doktorantka definiuje również co to są nanocząstki i jakie mają właściwości w porównaniu do standardowych form/wymiarów ich odpowiedników. W części tej można też znaleźć podstawowe informacje na temat miko- i makroelementów stosowanych w rolnictwie. Szczególnie ciekawe są informacje pokazujące różnicę w użyciu tych składników w standardowej formie oraz jako nanomateriały. Przedstawiono również informacje na temat stosowanych w praktyce rolniczej nanonawozów oraz przedstawiono ich wpływ na rośliny jak i użyteczność w produkcji roślinnej.

Dalsza część przeglądu literatury dotyczy właściwości nanocząstek, które znalazły zastosowanie w części badawczej dysertacji. Podano niezbędne informacje na temat żelaza w formie *ang.* nano zero valent iron nZVI oraz tlenku cynku w formie nanoZnO. Przedstawiono podstawowe informacje o właściwościach chemicznych oraz biologicznych tych substancji. Rozdział ten jest niezwykle ważny, ponieważ pozwala zrozumieć procesy zachodzące w uprawianych roślinach, opisywanych w dalszych rozdziałach części eksperymentalnej dysertacji.

Cześć literaturowa zakończona jest rozdziałami opisującymi skutki wystąpienia stresu oksydacyjnego w roślinach oraz obecności w komórkach reaktywnych form tlenu. Po lekturze całości opracowania uważam, że umieszczenie tych rozdziałów było jak najbardziej zasadne. Uwagę zwraca ogromny wysiłek włożony w przegląd literatury. Ostatnia zacytowana w tej części pracy pozycja literatury oznaczona jest numerem 98, a większość cytowanych prac to pozycje obcojęzyczne z ostatnich lat.

Po przeglądzie literatury zdefiniowano cel i zakres pracy. Następnie Autorka płynnie przechodzi do prezentowania części badawczej, rozpoczynając od przedstawienia materiałów i



metod. Rozdział ten rozpoczyna się od zdefiniowania stosowanych materiałów i odczynników, skupiając główną uwagę na użytych nanomateriałach. Podano jedynie charakterystykę nanocząstek zamieszczoną na opakowaniu przez producenta. Moim zdaniem można to było rozszerzyć o analizy Dynamic Light Scattering (DLS), dzięki którym można poznać rozkład wielkości cząstek. Można było również wykonać zdjęcia nanomateriału z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego, co również dałoby pogląd na rozkład wielkości cząstek. Takie analizy są ważne z naukowego punktu widzenia, jednak rolnik z pewnością takich badań nie będzie wykonywał, więc brak tego typu wyników nie obniża użytecznego wymiaru badań. Szeroko zdefiniowano również rośliny wykorzystane w pracach badawczych oraz podano w formie tabelarycznej schemat przeprowadzonych prac badawczych z ich użyciem.

W rozdziale dotyczącym opisu stosowanych metod podano w jaki sposób scharakteryzowano glebę. Uzyskane w ten sposób informacje są wystarczające aby prześledzić wpływ zastosowanych dodatków (nawozów) na glebę, ale zabrakło dwóch podstawowych parametrów. Jeden, to skład granulometryczny pozwalający sklasyfikować glebę zgodnie z aktualną klasyfikacją Polskiego Towarzystwa Gleboznawczego oraz pomiaru pH gleby w 1M KCl. Brak tych parametrów jednak nie wpływa znacząco na uzyskane wyniki. W części tej podano również lakonicznie w podrozdziale 5.6.1.3, że analizy (wszystkie ?) były prowadzone po 6 tygodniach (od czego, poboru prób? wysiania roślin?). Domyślam się, że to okres wzrostu roślin. Rośliny w różnych fazach wykazują różny skład mineralny, dlatego uważam, iż faza rozwojowa badanych obiektów powinna być zdefiniowana poprzez odpowiedni wskaźnik, np. BBCH. Wydaje się, że zasadnym byłoby analizować rośliny w tej samej fazie rozwojowej. Jednak stały czas wzrostu roślin w tych samych warunkach klimatycznych pokazuje skuteczność zastosowanego nawożenia, więc można uznać to podejście za poprawne. Pozostałe zastosowane metodyki nie budzą zastrzeżeń.

Najobszerniejszą częścią dysertacji jest rozdział prezentujący wyniki badań. Wyniki podawane są w sposób usystematyzowany, co ułatwia ich interpretację. Rozpoczęto od scharakteryzowania gleby. Podano zawartość węgla organicznego oraz pozostałych pierwiastków, które pozwalają oszacować jej zasobność. Podane dane przypuszczalnie dotyczą gleby, na której nie uprawiano roślin. Nie jest to dla mnie jasne w świetle tego, co można przeczytać w podrozdziale 5.6.1.3. Wydaje się, że po początkowym zdefiniowaniu składu

gleby, wiele informacji można by było uzyskać z analizy po procesie uprawy roślin (np. bilans pobranych składników). Dalsza część dysertacji skupiona jest na wpływie zastosowanych wariantów nawozowych na materiał roślinny. Rozsądnie, zamieszczone wyniki to analiza porównawcza, w której punktem odniesienia jest dobrze zdefiniowana próba kontrolna. Wyniki analiz podano dla części podziemnej i nadziemnej badanych roślin. Początkowo zastosowano dodatek jednego z materiałów o różnych deklarowanych rozmiarach ziaren. Szczególną uwagę zwraca to, że dodatki nanomateriałów w niektórych przypadkach wywołały drastyczne różnice w składzie mineralnym zebranych roślin, co potwierdza ich wysoką aktywność. Analizę wyników i wnioskowanie utrudnia jednak brak dwóch danych, tj. fazy rozwojowej roślin oraz zawartości suchej masy materiału roślinnego. Informacje te są częściowo dostępne w podrozdziale „Parametry biometryczne”, gdzie można oszacować zależność czasową stosowanego nawożenia na wielkość plonu roślin, ale nie jest to informacja pełna.

Na podstawie uzyskanych wyników z wstępnych prac, Doktorantka zaproponowała kombinacje najbardziej aktywnych dodatków i najkorzystniejszych ich dawek, tj. $\text{nanooZnO} < 100 \text{ nm}$, nanoFER 25 w czystej postaci oraz ich mieszanek z makroelementami. Wyniki tych prac podano porównując parametry roślin uprawianych przy użyciu dozowania samych nanocząstek, kompozycji makroelementów z nanomateriałami oraz czystych makroelementów.

W dysertacji przeprowadzono również analizę kosztochłonności zaproponowanych schematów nawożenia, uwzględniając zakup komponentów standardowych nawozów oraz nanocząstek. Poza niefortunnym tytułem rozdziału (Kosztorys), wnioskowanie jest poprawne. Doktorantka stwierdza, że jedynie wytwarzanie proponowanych do użycia nanocząstek niskim kosztem może skutkować opłacalnością ich stosowania jako komponentów nawozowych.

Następny rozdział dysertacji to dyskusja wyników. Doktorantka przeprowadza wnikliwą analizę uzyskanych wyników w świetle dostępnej literatury przedmiotu. Podsumowując poszczególne etapy prac badawczych stwierdza, że są one zgodne z obserwacjami innych badaczy, którzy prowadzili swoje prace na innych, podobnych obiektach. Po lekturze całego opracowania muszę stwierdzić, że z powodu bardzo duże ilości zaprezentowanych wyników lepszym rozwiązaniem byłoby połączyć rozdziałów opisujących wyniki i dyskusję w jeden. W znacznym stopniu ułatwiłoby to czytelnikowi analizę i interpretację wyników w świetle prac innych autorów.

Ostatni rozdział to wnioski, w którym Doktorantka syntetycznie przedstawia przemyślenia co do wykazanego wpływu zastosowanych dodatków na glebę oraz rośliny.



Zaproponowane wnioski są prawidłowe i potwierdzają, że cały układ doświadczenia (z drobnymi wskazanymi wyjątkami) był prawidłowy.

Rozprawa napisana jest poprawnie i jej przyjęcie nie budzi wątpliwości, ale proszę bym Autorkę o ustosunkowanie się do następujących uwag:

1. Co autorka rozumie przez stwierdzenie, zamieszczone w rozdziale 3.2, że nanocząstki mają większą reaktywność w porównaniu z formami cząsteczkowymi oraz dodatkowo oddziaływania międzyatomowe w ich przypadku są dużo silniejsze.
2. W jaki sposób można stosować fosfor w formie cząsteczkowej do nawożenia jak to zaproponowano w podrozdziale 3.3.1.2?
3. Jak to możliwe, że zwiększona podaż wapnia, jak to zasugerowano w podrozdziale 3.3.1.3 wpływa na zwiększenie udziału rozpuszczalnych form fosforu?
4. Co Doktorantka rozumie przez stwierdzenie zamieszczone w rozdziale 3.4, nanocząstki żelaza nZVI ulegają przemianom chemicznym na skutek warunków redukujących?
5. Na wielu wykresach (np. nr 9, 10, 11, 12 itd.), prezentujących zawartość poszczególnych składników mineralnych w frakcjach gleby czy zawartość chlorofilu a i b (np. nr 19), w podpisie zamieszczono informację o wykonanej analizie statystycznej. Proszę podać w jaki sposób można te analizę odczytać.

Pozostałe uwagi merytoryczne znajdują się w tekście recenzji i proszę również Doktorantkę o ustosunkowanie się do nich.

Z obowiązku recenzenta muszę zwrócić także uwagę na pojawiające się w pracy błędy literowe, stylistyczne oraz interpunkcyjne. Nie są one liczne jak na tak duże opracowanie. W tym miejscu należy również zauważyć, że cała dysertacja jest przygotowana niezwykle estetycznie i z dużą dbałością o szatę graficzną.

Wniosek końcowy

Pani mgr inż. Lidia Mielcarz-Skalska zapoznała się z literaturą przedmiotu badań i na tej postawie poprawnie sformułowała cel i zakres prac badawczych. W sposób usystematyzowany przeprowadziła zaproponowane eksperymenty oraz logicznie przedstawiła i zinterpretowała ich wyniki. Przygotowując ocenianą dysertację wykazała wysokie predyspozycje do pracy naukowej i niezwykłą dojrzałość. Wskazać należy również, że wyniki

zawarte w dysertacji mają nie tylko wysoką wartość poznawczą, ale również użyteczną co więcej dołączona ocena kosztów wprowadzenia do praktyki rolniczej proponowanych rozwiązań. Uwagę zwraca również ponadprzeciętna liczba wykonanych i przedstawionych analiz.

W mojej opinii przedstawiona do oceny praca pt. „Zastosowanie nanocząstek w nawożeniu roślin uprawnych” spełnia wymagania formalne i merytoryczne stawiane rozprawom będącym podstawą do ubiegania się o stopień naukowy doktora.

Wnioskuje do Rady ds. Stopni Naukowych Politechniki Łódzkiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Lidii Mielcarz-Skalskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Marek Solwejski