

Prof. dr hab. Zenon Woźnica
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu
Katedra Agronomii
ul. Dojazd 11
60-632 Poznań

Poznań, dn. 11 czerwca 2016 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Olgi Kalitowskiej pt. „**Wpływ zawartości miedzi i cynku w glebie na degradację wybranych substancji czynnych herbicydów**”

Przedstawiona do recenzji praca została wykonana pod kierunkiem naukowym prof. dr hab. Mariusza Kucharskiego w Zakładzie Herbologii i Technik Uprawy Roli we Wrocławiu należącym do Instytutu Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa – PIB w Puławach

Uwagi ogólne

Stosowane metody odchwaszczania, a szczególnie szeroko upowszechniona metoda chemiczna, powinny gwarantować przede wszystkim wysoką skuteczność chwastobójczą, duże bezpieczeństwo dla chronionych roślin oraz wysoką opłacalność gospodarowania. Pod tym względem oczekiwania producentów rolnych w stosunku do środków chwastobójczych ciągle wzrastają. Z drugiej strony presja społeczna, powodowana troską o zdrowie człowieka i środowisko, wymusza wprowadzanie do praktyki rolniczej środków ochrony o coraz większym stopniu bezpieczeństwa dla wykonujących zabiegi, chronionej rośliny uprawnej, uzyskiwanych plonów, roślin następnych oraz szeroko pojętego środowiska. Uzasadnione jest zatem dążenie, aby stosowane herbicydy po spełnieniu funkcji odchwaszczającej, szybko znikwały ze środowiska w wyniku ich przemian do obojętnych metabolitów. W praktyce proces degradacji herbicydów jest uzależniony od wielu współdziałających czynników związanych z chemizmem stosowanych substancji aktywnych oraz czynnikami siedliska, w tym od działalności człowieka zarówno w rolnictwie jak i poza nim. Poznanie czynników warunkujących zachowanie się herbicydów w glebie w strategii ograniczania negatywnego wpływu herbicydów na środowisko jest więc szczególnie ważne. W tym kontekście wybór tematu pracy doktorskiej przez Panią mgr Olę Kalitowską, a także zakres przeprowadzonych przez nią badań zasługują na uznanie. Oceniana praca doktorska dotyczy bowiem badań nad degradacją w glebie trzech powszechnie stosowanych herbicydów – metazachloru, chlorotoluronu oraz bromoksynilu w zależności od mało poznanego pod tym względem stopnia skażenia gleb miedzią i cynkiem. Badania prowadzono w warunkach kontrolowanych na glebach zróżnicowanych pod względem właściwości fizykochemicznych oraz stopniem skażenia badanymi pierwiastkami. Uzyskane wyniki mają zarówno znaczenie poznawcze jak i praktyczne, jako że w sąsiedztwie zakładów przemysłowych, w tym hut miedzi,

proceeds the agricultural activity, in connection with which the knowledge of the rate and degree of degradation of herbicides in these areas is extremely important.

Ocena poprawności struktury rozprawy

Pod względem formalnym praca jest zredagowana poprawnie i zawiera w swoim układzie wszystkie elementy charakterystyczne dla opracowania opartego na eksperymentach tzn. wstęp wprowadzający w realizowane zagadnienie badawcze wraz ze sformułowaną hipotezą badawczą oraz celem badań, a następnie przegląd literatury związanej z tematem, metodykę badań, omówienie wyników połączone z ich dyskusją, wnioski, streszczenie oraz spis cytowanych źródeł literaturowych. Rozprawa obejmuje łącznie 92 strony maszynopisu. Materiał metodyczny oraz wynikowy z prowadzonych eksperymentów Doktorantka przedstawiła w sposób przejrzysty i komunikatywny w 22 tabelach oraz na 17 rysunkach i 3 fotografiach. Dobór piśmiennictwa jest właściwy, a duża liczba cytowanych prac (łącznie 123 pozycje, w większości anglojęzyczne) znajduje uzasadnienie w obszerności i wielowątkowości podjętej problematyki badawczej. Układ pracy, poza nielicznymi wyjątkami, cechuje zwartość, logiczne powiązanie omawianych zagadnień, zgodność treści z tytułem, a rozdziałów z ich nazwami. W większości rozdziałów zostały wyodrębnione podrozdziały, co korzystnie wpłynęło na przejrzystość pracy i czytelnik jest w stanie bez większych trudności śledzić tok rozumowania Autorki.

Ocena merytoryczna rozprawy

W krótkim, blisko dwustronnicowym „Wstępie” pracy Autorka podaje informacje niezbędne do wprowadzenia czytelnika w tematykę badań, formułując hipotezę badawczą oraz cel pracy. Hipoteza badawcza zakłada, że ksenobiotyki, a wśród nich metale ciężkie, mogą zmieniać właściwości fizykochemiczne i aktywność biologiczną gleby, co może wpływać na działanie wprowadzonych do gleby herbicydów poprzez modyfikację przebiegu i szybkości ich rozkładu. Wydaje się, że wprowadzenie do hipotezy sformułowania „może wpływać na działanie wprowadzonych do gleby herbicydów” jest zbyt szerokie. Hipoteza badawcza, zgodnie z definicją wymaga bowiem potwierdzenia, a przecież Autorka nie badała działania biologicznego wprowadzonych do gleby herbicydów, a jedynie tempo ich rozkładu.

Autorka uzasadniając celowość podjęcia badań stwierdza, że „Brak jest jednak danych na temat wpływu metali ciężkich, w tym miedzi i cynku, na rozkład wielu substancji czynnych...” Nie wspomina jednak o pracach własnych wykonanych na ten temat (np. pracy pt. „Clopyralid dissipation in the soil contaminated with heavy metals” opublikowanej w J. of Ecological Engineering w 2015 r. – autorzy Kucharski M. i Kalitowska O.), w których stwierdzono, że w

glebie zanieczyszczonej cynkiem i miedzią degradacja badanego herbicydu była wolniejsza. W pracy tej cytuje się również inne źródła literaturowe (niewymienione w przedstawionej do oceny dysertacji) wskazujące, że metale ciężkie spowalniają degradację wielu herbicydów. Zatem istnieją już pewne naukowe przesłanki na podjęty temat badawczy.

Uwagę w pracy zwraca obszerny rozdział „**Przegląd literatury**”. W rozdziale tym, opartym na licznych źródłach krajowych i zagranicznych, Autorka szeroko wprowadza w zagadnienie metali ciężkich, ze szczególnym uwzględnieniem miedzi i cynku, wskazując m.in. na antropogeniczne źródła zanieczyszczenia gleb tymi metalami, ich zachowanie się w glebie, znaczenie dla roślin uprawnych, ale także na szkodliwość dla organizmów żywych, łącznie z mikroorganizmami. Następnie Doktorantka szczegółowo wprowadza czytelnika w chemiczną walkę z chwastami z wykorzystaniem herbicydów, przedstawiając historię ich rozwoju, klasyfikację, korzyści i zagrożenia wynikające z ich stosowania, zachowanie się w środowisku, łącznie ze sposobami degradacji oraz umiejscowieniem herbicydów w integrowanej ochronie przed chwastami. Rozdział ten, będący swoistym kompendium wiedzy związanej z prowadzonymi badaniami, jest opracowany poprawnie i poza nielicznymi potknięciami natury stylistycznej oceniam bardzo pozytywnie. Za dyskusyjne przyjmuję jednak sformułowanie na str. 12, przyjęte ze źródła literaturowego (Kabata-Pendias 2010) mówiące, że: „Szacuje się, że czas połowicznego rozpadu dla miedzi wynosi 310 – 1500 lat, a dla cynku 70 – 510 lat...”. Czy metale te ulegają rozpadowi tak jak ich odpowiedniki radioaktywne? Poza tym rozdział ten w stosunku do całości pracy wydaje się zbyt obszerny, gdyż łącznie ze wstępem uzasadniającym cel podjęcia pracy, zajmuje ponad 1/3 objętości rozprawy (34 z 92 stron ogółem). W celu zachowania odpowiednich proporcji w przeglądzie literaturowym można zrezygnować z wielu informacji niezwiązanych bezpośrednio z tematem pracy (np. z rysu historycznego rozwoju herbicydów, klasyfikacji herbicydów, wnikanie herbicydów dolistnych do chwastów itp.), a inne informacje podać w sposób bardziej zwięzły, mniej podręcznikowy.

„**Metodyka badań**” jest przedstawiona wystarczająco szczegółowo, co pozwala w pełni zapoznać się z warunkami prowadzenia eksperymentów oraz oceną formalną uzyskanych wyników. Przedstawiona charakterystyka badanych herbicydów (zdaniem Autorki „dokładna” – str. 39) jest moim zdaniem zbyt skromna. Uważam, że ze względu na charakter badań powinny być w niej uwzględnione tak istotne informacje, jak np. dotychczasowe ustalenia czasu połowicznego rozpadu badanych herbicydów, a także informacje pomocne dla przewidywania ich zachowania się w środowisku glebowym, jak np. rozpuszczalność w wodzie, wskaźnik sorpcji glebowej (DT_{50}) itp. Zbędne jest podawanie w oddzielnych wierszach informacji symbolowej zgodnie z klasyfikacją Herbicide Resistance Action Committee (HRAC), a następnie informacji opisowej mechanizmu działania. Informacje te są z sobą ściśle związane i należy je połączyć. W

metodyce (str. 36) Autorka podaje, że skażono część gleby GN1 i GN2 roztworami wodnymi soli cynku i miedzi. Tymczasem z tabeli 5 na tej samej stronie wynika, że to gleby GS1 i GS2 zostały skażone roztworami tych soli. Jaką informację ma przyjąć czytelnik?

W kontekście zamierzonego skażenia gleb miedzią i cynkiem, opisanego w metodyce badań, nasuwa się pytanie czy zastosowanie do tego celu siarczanu miedzi jak związku bakterio- i grzybobójczego (używanego w ochronie roślin do tego celu), nie wpłynęło ujemnie na mikroflorę glebową odpowiedzialną za degradację wielu ksenobiotyków, w tym badanych herbicydów? Podobne biobójcze i biostatyczne działanie wykazuje również zastosowany w badaniach do zamierzonego skażenia gleb siarczan cynku. W warunkach naturalnych miedź i cynk występują w glebie w innych formach niż wodnorozpuszczalne siarczany (np. w formie tlenkowej, czy związanej z węglanami), w związku z czym skład gatunkowy i aktywność mikroflory glebowej w obecności takich form może być zupełnie odmienna niż w obecności wprowadzonych do badanych gleb soli tych metali o właściwościach silnie biobójczych i biostatycznych.

Na str. 41 Autorka podaje, że „Całe doświadczenie zostało założone w dwóch seriach w trzech powtórzeniach wg schematu...”. Czy rzeczywiście (zgodnie z przedstawionym dalej schematem) w doświadczeniu badano jednocześnie, tzn. w tym samym doświadczeniu zachowanie się trzech herbicydów na różnych glebach, o różnej zawartości miedzi i cynku? Gdyby tak było, byłoby to doświadczenie wieloczynnikowe, w związku z czym w opisie wyników badań należałoby oczekiwać przedstawienia współdziałania badanych czynników. Czy może były to trzy niezależne doświadczenia zakładane w różnym czasie, każde z innym herbicydem?

Metodyka szczegółowa dotycząca badań pozostałości poszczególnych herbicydów, a także metodyka oznaczania aktywności biologicznej gleby mierzonej ilością wytwarzanych dehydrogenaz w jednej z badanych gleb o różnym stopniu zawartości miedzi i cynku jest wyczerpująca i pod względem formalnym nie budzi zastrzeżeń. Za poprawny uznać należy również dobór metod statystycznych wykorzystywanych do oceny formalnej uzyskanych wyników. Niedopatrzieniem chyba jest błędne określenie siarczynu sodu jako Na_2SO_4 – str. 51. A może w badaniach użyto właśnie siarczan sodu (Na_2SO_4)?

W rozdziale „Wyniki i dyskusja” Autorka przedstawiła uzyskane wyniki w formie rysunków i tabel, dokonała ich interpretacji oraz ustosunkowała się do nich w formie dyskusji opartej na przemyśleniach własnych oraz wynikach innych autorów w licznych cytowanych źródłach.

Zakres przeprowadzonych przez Doktorantkę prac badawczych zmierzających do wyjaśnienia wpływu miedzi i cynku na rozkład ważnych i często stosowanych w praktyce rolniczej herbicydów o zróżnicowanym mechanizmie działania pozwolił zebrać obfity materiał empiryczny, dzięki czemu recenzowana praca wnosi wiele nowych informacji poznawczych, przydatnych dla prognozowania kierunku tempa rozkładu badanych herbicydów na terenach skażonych miedzią i

cynkiem. Do szczególnych osiągnięć Autorki rozprawy doktorskiej, przedstawionych w rozdziałach „Wyniki” i podsumowanych w rozdziale „Wnioski” zaliczam:

- wykazanie, że obecność miedzi i cynku w glebie lekkiej (piasek gliniasty) wpływała na przyspieszony rozkład metazachloru. Autorka tłumaczy to tym, że jony metali ciężkich zajmują miejsce w kompleksie sorpcyjnym, co powoduje zwiększoną obecność tego herbicydu w roztworze glebowym, a w nim, zgodnie z sugestiami literaturowymi, dostęp metazachloru dla rozkładających go mikroorganizmów jest łatwiejszy;
- wykazanie podobnego jak w przypadku metazachloru wpływu miedzi i cynku w glebach na dynamikę rozkładu chlorotoluronu i bromoksynilu, aczkolwiek w przypadku gleb cięższych obecność tych metali w początkowym okresie spowalniała rozkład tych herbicydów;
- wykazanie, że aplikacja badanych herbicydów powodowała przejściowe zahamowanie aktywności biologicznej w badanych glebach, niezależnie od ich skażenia miedzią i cynkiem.

Uzyskane wyniki uznać należy z tego względu za bardzo interesujące, zarówno z punktu widzenia poznawczego jak i praktycznego, gdyż odnoszą się do aktualnych problemów związanych z działalnością rolniczą, w tym z chemicznym zwalczaniem chwastów, na terenach przemysłowych skażonych badanymi metalami. W kontekście uzyskanych wyników za dyskusyjne uznać należy jednak rezultaty dotychczasowych badań na ten temat (w tym wcześniejsze badania Autorki i wsp. opublikowane w 2015 r.) wskazujące na spowalniający, a nie na przyspieszający wpływ skażenia gleb miedzią i cynkiem na rozkład chlopyralidu. Czym można tłumaczyć tak przeciwstawne wyniki w stosunku do przedstawionych w rozprawie doktorskiej?

Wniosek końcowy

Reasumując stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Olgi Kalitowskiej zawiera oryginalne wyniki i została przygotowana w oparciu o wnikliwą analizę licznych, wykonanych przez Doktorantkę, prac eksperymentalnych. Oceniana rozprawa, pomimo wyżej przedstawionych uwag, całkowicie spełnia wymogi pracy doktorskiej. Ze względu na aktualną tematykę i uzyskane wyniki, stanowi ona ważny wkład Doktorantki w rozwój agronomii jako dyscypliny naukowej. W związku z powyższym przedkładam Radzie Naukowej Instytutu Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa – Państwowego Instytutu Badawczego w Puławach wniosek o dopuszczenie mgr inż. Olgi Kalitowskiej do dalszego toku przewodu doktorskiego.



prof. dr hab. Zenon Woźnica