

Prof. dr hab. Grzegorz Skrzypczak
Katedra Agronomii
Wydział Rolnictwa i Bioinżynierii
Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu

Recenzja

rozprawy doktorskiej Pani mgr Ewy Jakubiak pt.: „Biologiczna aktywność cieczy jonowych zawierających anion 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy”

Przedstawiona do recenzji praca doktorska została wykonana pod kierunkiem naukowym prof. dr hab. Tadeusza Praczyka w Instytucie Ochrony Roślin – Państwowym Instytucie Badawczym w Poznaniu.

Uwagi ogólne

Przesłana do oceny praca doktorska swoim obszarem tematycznym obejmuje zagadnienia charakterystyki i oceny właściwości fizykochemicznych różnych form substancji czynnej MCPA i ponadto szeroko ocenianej i analizowanej biologii, występowania i zwalczania chwastów w uprawie pszenicy ozimej przy użyciu tej substancji aktywnej występującej w formie herbicydowych cieczy jonowych. Niechemiczne metody regulacji zachwaszczenia w uprawie tej ważnej gospodarczo rośliny nie rozwiązują problemu ochrony plantacji przed tą grupą agrofagów z uwagi na czaso- i kosztochłonność oraz niewystarczającą skuteczność. Zatem w praktyce rolniczej na plantacjach towarowych stosuje się nowoczesne herbicydy. Jednak według badań wielu autorów środki chwastobójcze mogą wywoływać ujemne skutki w środowisku glebowym, mogą ograniczać następstwo roślin w zmianowaniach, przyczyniają się do kompensacji chwastów i selekcji biotypów odpornych na wcześniej skuteczne przeciw nim herbicydy oraz mogą oddziaływać na organizmy niebędące celem stosowania preparatów. Biorąc, zatem powyższe pod uwagę należy stwierdzić, że Doktorantka podjęła badania w ważnym i stosunkowo nowym dziale herbologii związanym z nowym spojrzeniem na formułacje szeroko stosowanych form herbicydów pochodnych fenoksytłuszczowych, a uzyskane wyniki są istotne zarówno, jako badania podstawowe pogłębiające wiedzę o procesach zachodzących podczas formułowania oraz oddziaływania na organizmy roślinne, jakimi są chwasty, a także mogą mieć znaczenie w praktycznym ich wykorzystaniu przy tworzeniu i produkcji nowych formułacji tej grupy herbicydów. Chociaż, co należy podkreślić, Autorka opracowania poprzez swoje badania nie starała się poszukiwać sformułowań, aby wykazać użyteczność opracowania pod kątem gotowych rozwiązań dla przemysłu chemicznego związanego z produkcją środków ochrony roślin.

Ocena poprawności struktury rozprawy

Forma rozprawy doktorskiej mgr Ewy Jakubiak spełnia przyjęte wymagania stawiane eksperymentalnym pracom doktorskim. Treść rozprawy stanowiąca 135 stron została podzielona na następujące rozdziały: wstęp i cel pracy, następnie opisany został aktualny stan wiedzy związany z tematyką pracy, przedstawiono materiały i metody badań, opisane zostały warunki środowiskowe badań polowych, omówiono wyniki badań, przeprowadzono dyskusję uzyskanych wyników, sformułowano wnioski, zamieszczono spis piśmiennictwa i krótkie streszczenie w języku angielskim, objaśnienie zastosowanych skrótów oraz zamieszczono wykaz tabel i rysunków wraz z aneksem opisu widm MRJ. Większość rozdziałów głównych posiada podrozdziały, które jeszcze uszczegółowiono mniejszymi podrozdziałami. W całej pracy zamieszczono 36 tabel i aż 81 rysunków.

Ocena merytoryczna rozprawy

Krótki, 1,5-stronnicowy „**Wstęp i cel pracy**” zawiera informacje niezbędne do streszczenia i wprowadzenia czytelnika w problematykę pracy. Autorka wskazała, jaka jest historia herbicydów z grupy fenoksykwasów oraz jakie cechy pozwalają im istnieć na rynku ponad 70 lat. By przejść do nowego spojrzenia na zastosowanie metody chemicznej i regulacji prawnych, które dyrektywami i rozporządzeniami Parlamentu i Rady Europejskiej nakazują wprowadzenie do obrotu i stosowania substancji niemających istotnego wpływu na funkcjonowanie ekosystemu rolniczego oraz o niskim ryzyku i zagrożeniu dla środowiska i osób je stosujących.

„**Cel pracy**”. Autorka przejrzyście sformułowała cel podjętych badań, stwierdzając, że głównym celem Jej badań była (a nie jak przedstawiono w pracy „jest”) *„ocena biologicznej aktywności herbicydowych cieczy jonowych z anionem MCPA oraz analiza ich właściwości fizykochemicznych”*. Herbicydowe ciecze jonowe jako związki potencjalnie mniej szkodliwe dla środowiska i zdrowia człowieka (wpisują się w dyrektywę UE) przy założeniu hipotezy badawczej Autorki, mogą charakteryzować się lepszymi właściwościami fizykochemicznymi oraz większą aktywnością biologiczną niż obecnie dostępne formy MPCA, co może dać możliwość zastosowania niższych dawek tych formacji herbicydów. Dla mniej zorientowanego czytelnika pewną trudnością w zrozumieniu zagadnienia może być odniesienie się w celu pracy do anionu, a w hipotezie roboczej do rodzaju kationu cieczy jonowej!

Prawie 15-stronnicowy rozdział pt. „**Aktualny stan wiedzy**” dość szczegółowo wprowadza w problematykę pracy. Autorka na podstawie aktualnej literatury (włącznie z pracami z roku opracowania dysertacji) przedstawiła dotychczasowy stan wiedzy z zakresu prowadzonych badań i określiła istotę przyjętego w badaniach problemu. W pierwszej części przeglądu literatury Autorka omówiła historię metody chemicznej w eliminowaniu chwastów z siedlisk segetalnych by przejść do problemu zjawiska odporności gatunków chwastów na herbicydy oraz zasad integrowanej ochrony roślin. Tutaj zwróciła uwagę na badania związane

z optymalizacją stosowania pestycydów, a w szczególności zwalczania chwastów. Zagadnieniem szerzej omawianym przez Doktorantkę był problem stosowania obniżonych dawek herbicydów i różnych aspektów badań dotyczących tego zagadnienia. Szkoda, że Autorka nie cytowała szerzej badań z tym związanych, a będących wynikiem naukowych dociekań tzw. „szkoły poznańskiej”. Natomiast zrobiła to w powiązaniu z zagadnieniem stosowania adiutantów, w którym to akapicie wykazała różnorodność zagadnień i badań oraz szeroko cytowała literaturę z tego zakresu. Ponadto, co wynikało z badań prowadzonych przez Doktorantkę, zwróciła uwagę na selektywność herbicydów i ich lotność. Dużą część przeglądu literatury Autorka poświęciła formulacji MCPA oraz zagadnieniom tzw. zielonej chemii (green chemistry) by przejść do omówienia właściwości cieczy jonowych, w tym herbicydowych cieczy jonowych (HIL's).

W rozdziale tym niektóre problemy były omawiane szczegółowo i wynikały z tego pewne powtórzenia cytowanych badań np. Kudsk (1989) str. 13 i 14. Na stronie 15 Autorka podała, że do adiutantów modyfikujących zalicza się surfaktanty – nie każdy z takim podziałem się zgadza uważając, że jest to grupa adiutantów aktywujących. Zastanawiającym jest również przyjęty przez Doktorantkę system (zasady) cytowania literatury (patrz np. str. 13, 14, 15 i in.). Można to zrobić alfabetycznie, wg roku wydania czy biorąc pod uwagę inne dane bibliograficzne – ale zawsze wg przyjętego systemu.

Jakkolwiek, wskazując na te problemy uważam, że Doktorantka w tak ujętym przeglądzie literatury wystarczająco przedstawiła zakres wiedzy i informacji do przeanalizowania uzyskanych wyników swoich badań i dalszej ich interpretacji.

„Materiały i metody” – ta część pracy zawiera dane na temat użytego materiału roślinnego, warunków doświadczeń oraz zastosowanych testów i metod, które zostały tak dobrane by umożliwiły odpowiedź na postawiony cel pracy. Opisy metodyczne są szczegółowe i wystarczające, przez co praca stanowi materiał źródłowy. Wskazać należy, że w tej części pracy można było niektóre opisy uszczegółowić. Przykładem jest opis porównania lotności różnych form MCPA nazywanych badaniami modelowymi! (str. 33). Jak porównywano i co obserwowano (pomiar, skala?). Z wyników badań dowiadujemy się dopiero, że były to obserwacje morfologiczne i opisowe, a nie mierzalne. Na tej samej stronie lepiej podać „200 litrów roztworu niż wody”.

Autorka wykonała obliczenia statystyczne zachowując kolejność analiz statystycznych – jak normalność rozkładu danych, jednorodność wariancji i ocenę różnic między obiektami. Analizę wariancji przeprowadziła dla doświadczeń jednoczynnikowych, dwu – i trójczynnikowych. Dla analizy wielozmiennej zastosowała Doktorantka analizę skupień w oparciu o odległość euklidesową i pełne wiązanie. Osobną metodę tzw. krzywych efektywności dawki zastosowano dla określenia zależności pomiędzy dawką substancji czynnej, a świeżą masą roślin. Pozwoliło to określić tzw. dawki efektywne – ED50 i ED90 szczegółowo opisane w pracy na str. 35-36.

W rozdziale **„Wyniki badań”** zawarta została dokumentacja przeprowadzonych doświadczeń w postaci tabel i rysunków. Należy pokreślić, że dokumentacja jest dokładna i

rzetelna z wykorzystaniem ocen statystycznych. Do ważnych osiągnięć Doktorantki należy zaliczyć:

- wielowymiarową analizę właściwości fizyko-chemicznych badanych cieczy jonowych,
- badania modelowe dotyczące stopnia pokrycia opryskiwanych powierzchni przez stosowane formułacje herbicydów oraz analizę ich depozytów,
- całościową analizę zwalczania poszczególnych gatunków chwastów i zróżnicowania wyników (zarówno w badaniach szklarniowych jak i polowych),
- wykazanie, które z badanych cieczy jonowych charakteryzują się cechami herbicydowych cieczy jonowych z określeniem ich skuteczności działania,
- stwierdzenie braku pozostałości cieczy jonowych z anionem MCPA w ocenianych płodach rolnych.

Jakkolwiek do tej części pracy nasuwają się pewne pytania i uwagi dotyczące opisów, analiz i sformułowań Autorki. W preambule tego rozdziału nie wymieniono analizowanych cech z badań szklarniowych i polowych, a wspomniano tylko o wynikach badań laboratoryjnych. Na stronie 42 niezręcznie podano, że najwyższą temperaturę zeszklenia odnotowano dla [Arquad....], lepiej preparatu lub związku! Na stronie 43 napisano, że „*krople się odbijały od powierzchni liści przy stosowaniu preparatu w formie soli sodowo-potasowej MCPA*” – czy to mierzono? Tak samo stwierdzenie, że „*kąt zwilżania dla kropli woda-etanol wynosił zaledwie 77 stopni*”, a może aż 77 stopni? Rysunki 24-27 i 28-31 analizowałoby się sprawniej przy ustawieniu doniczek od 100 do 400 g/ha (od lewej do prawej strony) ponieważ tak przedstawiano wyniki w tabelach. Na rys. 32 należy wstawić miano (%). Zastanawiającym jest porównanie dawek efektywnych różnych form MCPA w odniesieniu do wrażliwości komosy białej i gorczycy białej (tab. 17 i 19). ED50 dla obu gatunków jest zbliżone analizując różne formułacje. Natomiast ED90 wskazuje na 2-10-krotnie wyższe dawki dla różnych form MCPA w odniesieniu do komosy białej i aż 60-krotnie wyższe dawki dla formułacji MCPA-sól. Czy Doktorantka potrafi to wytłumaczyć i skąd taka wysoka wartość (21949,409 g)?

W opisach wyników badań polowych Autorka używała specyficznego języka uważając zapewne, że czytający pracę znają język fachowy herbologów. Na str. 70 jest podane, że „*założono doświadczenie na fitotoksyczność*”, a powinno być „*dla oceny działania fitotoksycznego*”. Na stronie 72 lepiej napisać w porównaniu do „*zwalczania tobołków polnych*”. Podobnie na str. 73 jest opis „*w porównaniu do soli czy do działania estru*” może lepiej „*w porównaniu do zastosowanej formułacji w postaci soli lub estru*”. W tabeli na str. 74 w odniesieniu do zwalczania maku polnego w roku 2008 jest błędne oznaczenie grup jednorodnych (wynik o niższej wartości wskazuje lepsze działanie!). Ostatnie zdanie na str. 75? Strona 77 – „*można powiedzieć*” czy lepiej „*stwierdzić, wskazać itp.*”). Podobnie na str. 78 „*w przypadku dawki*” to nie przypadek lecz świadome zastosowanie! Uważam, że na rysunkach zbędne są oznaczenia grup jednorodnych przy braku istotnych różnic w uzyskanych wynikach (rysunki od str. 81). Autorka w rozdziale tym powinna wykazać więcej staranności edytorskiej (miana, nawiasy, spacje, przecinki itp.). Rozdział mógł także zawierać syntezę ogólnej skuteczności chwastobójczej i poziomu plonowania niezależnie od lat.

Podsumowując ten rozdział pracy wobec dużej ilości analizowanych danych (rodzaje badań, poszczególne serie, lata i wielość badanych cech) pozytywnie odbieram opisy i

prezentacje uzyskanych wyników pozwalających (poza opisanymi wyżej) na sprawne ich śledzenie i zrozumienie.

W rozdziale „**Dyskusja wyników**” (liczącym 6 strony) Doktorantka potrafiła przeanalizować wyniki badań własnych oraz porównała je z danymi innych autorów, dostępnymi w literaturze krajowej i światowej. Autorka omawiając wyniki kolejnych doświadczeń w syntetyczny, zwięzły sposób starała się wyjaśnić podłoże obserwowanych zjawisk i występujące między nimi powiązania. W rozdziale tym znalazły się również mało precyzyjne opisy np. str. 99 „w wykonanych w ramach niniejszej pracy badaniach pomiarach...”). Na str. 100 u dołu (podmiot i orzeczenie) „po zatrzymaniu lub po odparowaniu” – czego? W rozdziale tym pominięto całkowicie omówienie kwestii dawek efektywnych?

Konkludując ten rozdział Doktorantka stwierdziła, że *„herbicydowe ciecze jonowe stwarzają możliwość zmniejszenia toksyczności środków w porównaniu do porównywanych substancji czynnych (tutaj MCPA), a dzięki swoim unikalnym właściwościom fizykochemicznym umożliwiają ograniczenie zużycia substancji biologicznie czynnych”*. Ważne i bardzo praktyczne podsumowanie.

Autorka zamieściła w rozprawie rozdział „**Wnioski**”, który zawiera 8 wniosków wynikających z uzyskanych wyników przeprowadzonych badań własnych. Wnioski są logicznie przemyślane jednak można przekazać sugestię dla Autorki, aby przemyślała ich treść pod kątem sformułowań i redakcji. Np. wniosek pierwszy (1) – nie odnosi się do wyników skuteczności działania w stosunku do maruny nadmorskiej i fiołka polnego. Wniosek trzeci (3) niezręczne określenie „cechowały się związki”? Podobnie wniosek piąty (5) – wyrażenie „co znalazło potwierdzenie”? Wniosek szósty (6) – nieprecyzyjny – ciecze jonowe, a wymienia się tylko jeden związek oraz co oznacza stwierdzenie „praktycznie nielotne”? We wniosku ósmym (8) należało odnieść się także do komercyjnych form MCPA. A na koniec należy stwierdzić, że wiele czasu i pracy Autorka przeznaczyła na przeprowadzenie eksperymentów polowych i nie zamieściła wnioskowania w odniesieniu do poziomu uzyskanych plonów i elementów struktury plonów.

Opracowanie zamyka w tej części rozdział „**Piśmiennictwo**” zawierający 222 pozycje literatury polsko- i anglojęzycznej z bardzo zróżnicowanych periodyków i monografii, zarówno z dziedziny chemii jak i agronomii. Szeroki wykaz piśmiennictwa świadczy o tym, że Autorka orientuje się w zakresie problematyki badawczej będącej obiektem Jej zainteresowań i potrafi je dobrze wykorzystać do interpretacji własnych wyników. Chociaż szkoda, że Autorka nie dotrzymała rygoru staranności i nie dopełniła sprawdzenia opisu wszystkich pozycji cytowanej literatury. Przykłady: pozycja 2 i 3 – poprawność pisowni po kropkach, poz. 6 – strony, poz. 7, 17, 20, 52, 68, 75, 99, 100, 103, 115, 119, 121, 144, 157, 167, 190, 191 i 208 – pisownia z małych liter, poz. 11, 16, 19, 22, 129 i in. – interpunkcja, poz. 28 – bez kursywy, poz. 30 – niższych dawek – czego?, poz. 67, 92, 113, 124, 125, 126 – zbędne dwa tytuły.

Ocena strony edytorskiej rozprawy i inne uwagi

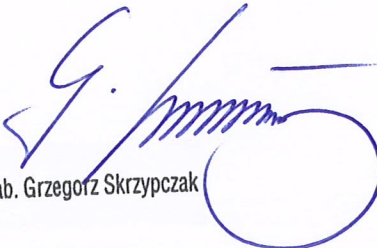
Sposób przedstawienia całej pracy, a w szczególności przegląd piśmiennictwa, opis warunków środowiskowych, zwięzła dyskusja z danymi literaturowymi są również ważne, co zawartość merytoryczna. Cała rozprawa jest napisana poprawnym językiem polskim. Doceniam dbałość Autorki odnoszącą się do graficznego przedstawiania wyników – aż 81 rysunków (niektóre w postaci zdjęć). Inne uwagi edytorskie przedstawiłem w treści omawianych rozdziałów pracy.

Wniosek końcowy

Pracę doktorską mgr Ewy Jakubiak przedstawioną do recenzji oceniam, jako dobre opracowanie naukowe. Uważam, że zaprezentowane w pracy wyniki badań mają charakter użyteczny i wnoszą duży wkład w poznanie nowych formacji z grupy kwasów fenoksytyluszczowych. Sformułowany przez Doktorantkę cel rozprawy został zrealizowany.

Reasumując, stwierdzam, że przedstawiona przez Panią mgr Ewę Jakubiak rozprawa doktorska spełnia warunki określone w Ustawie „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2003 roku i wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Ochrony Roślin – Państwowego Instytutu Badawczego o dopuszczenie Kandydatki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Poznań, 15 lutego 2016 r.


Prof. dr hab. Grzegorz Skrzypczak