
AUTOREFERAT

1. Imię i nazwisko oraz adres do korespondencji

Katarzyna Marcinkowska
Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy
Zakład Herbológii i Techniki Ochrony Roślin
Ul. Władysława Węgorka 20
60-318 Poznań
Tel.: 503-519-846
E-mail: k.marcinkowska@iorpib.poznan.pl

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

16 czerwiec 2015 r.

uzyskanie stopnia doktora nauk rolniczych z zakresu agronomii

Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy

Tytuł rozprawy doktorskiej: „Właściwości biologiczne i fizykochemiczne herbicydowych cieczy jonowych zawierających N-(fosfonometylo)glicynę”

02 marzec 2012 r.

Dyplom ukończenia studiów podyplomowych z zakresu ochrony roślin w integrowanej i ekologicznej produkcji roślinnej

Tytuł pracy: „Występowanie chwastów w pszenicy ozimej i programy ich zwalczania według integrowanej technologii uprawy”

Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy w Poznaniu

19 maj 2009 r.

Dyplom ukończenia studiów na kierunku chemia środowiska

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

12 maj 2009 r.

Uzyskanie stopnia magistra chemii

Tytuł pracy magisterskiej: „Utleniające odwodornienie n-butanu i 1-butenu na katalizatorach węglowych”

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy w Poznaniu

od 18 stycznia 2018 r. – stanowisko adiunkt,

Zakład Herbologii i Techniki Ochrony Roślin

od 1 sierpnia 2015 r. – stanowisko adiunkt,

Zakład Badania Środków Ochrony Roślin

od 1 stycznia 2014 r. – stanowisko asystent,

Zakład Badania Środków Ochrony Roślin

od 1 marca 2010 r. – stanowisko inżynier,

Zakład Badania Środków Ochrony Roślin

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.)

a) tytuł osiągnięcia naukowego

Ciecze jonowe jako nowa forma agrochemikaliów przeznaczonych do regulacji zachwaszczenia

b) Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego

[4b-1] Marcinkowska K., Praczyk T., Gawlak M., Niemczak M., Pernak J. **Efficacy of herbicidal ionic liquids and choline salt based on 2,4-D. Crop Prot.**, 2017, 98, 85–93

(IF₂₀₁₆ – 1,65; MNiSW₂₀₁₆ – 30 pkt.)

Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na opracowaniu koncepcji i założeń pracy, postawieniu hipotezy badawczej, przeglądzie literatury, zaplanowaniu badań całego zespołu, wyborze metod badawczych i wykonaniu doświadczeń dotyczących skuteczności chwastobójczej badanych związków. Ponadto dokonałam syntezy danych i zinterpretowałam wyniki wyciągając odpowiednie

wnioski z badań. Następnie przygotowałam tekst publikacji oraz po otrzymaniu recenzji opracowałam odpowiedzi na uwagi recenzentów. Byłam także autorem korespondencyjnym.

Mój udział procentowy szacuję na 65%.

- [4b-2] Marcinkowska K., Łacka A. **Effective dose of ionic liquids with glyphosate.** *Biometrical lett.*, 2019, DOI: 10.2478/bile-2019-0009
(MNiSW₂₀₁₆ – 12 pkt.)

Mój wkład w powstanie tego artykułu polegał na opracowaniu koncepcji pracy, przeglądzie literatury i wykonaniu części doświadczalnej dotyczącej skuteczności działania cieczy jonowych w zależności od dawki glifosatu. Ponadto dokonałam syntezy i interpretacji wyników, a następnie przygotowałam tekst manuskryptu oraz po otrzymaniu recenzji opracowałam odpowiedzi na uwagi recenzentów. Byłam także autorem korespondencyjnym.

Mój udział procentowy szacuję na 70%.

- [4b-3] Giszter R., Fryder M., Marcinkowska K., Sznajdrowska A. **Synthesis, surface properties and biological activity of long chain ammonium herbicidal ionic liquids.** *J. Braz. Chem. Soc.*, 2016, 10,1774–1781
(IF₂₀₁₆ – 1,20; MNiSW₂₀₁₆ – 20 pkt.)

Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na opracowaniu założeń pracy i postawieniu hipotez badawczych. Prowadziłam badania aktywności biologicznej testowanych HILs, dokonałam syntezy danych i interpretacji wyników zarówno dotyczących skuteczności działania związków jak i właściwości powierzchniowych. Uczestniczyłam w przeglądzie literatury, pisaniu pracy i graficznym przedstawieniu wyników. Ponadto przygotowałam wraz autorem korespondencyjnym odpowiedzi na uwagi recenzentów i dokonałam odpowiedniej korekty tekstu.

Mój udział procentowy szacuję na 45%.

- [4b-4] Pernak J., Czerniak K., Biedziak A., Marcinkowska K., Praczyk T., Erfurt K., Chrobok A. **Herbicidal ionic liquids derived from renewable sources.** *RSC Adv.*, 2016, 6, 52781–52789
(IF₂₀₁₆ – 3,11; MNiSW₂₀₁₆ – 30 pkt.)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współudziale w opracowaniu koncepcji publikacji, wyborze metod badawczych i wykonaniu badań aktywności

biologicznej. Następnie dokonałam syntezy wyników i ich interpretacji. Opracowałam graficznie dane ilustrujące skuteczność działania badanych związków oraz jej zależność od właściwości powierzchniowych. Ponadto dokonałam przeglądu piśmiennictwa oraz współuczestniczyłam w opracowaniu tekstu manuskryptu.

Mój udział procentowy szacuję na 35%.

- [4b-5] Marcinkowska K. **Pozostałości glifosatu w ziarnie i słomie oraz zdolność kiełkowania ziarna pszenicy jarej po zastosowaniu herbicydu w postaci cieczy jonowych w zabiegu przedźniwnym.** *Prog. Plant Prot.*, 2017, 57 (1):1427–4337 (MNiSW₂₀₁₆ – 12 pkt.)

Mój wkład w powstanie tego artykułu polegał na opracowaniu koncepcji i założeń pracy, postawieniu hipotezy badawczej, przeglądzie piśmiennictwa, zaplanowaniu metod badawczych i wykonaniu doświadczeń laboratoryjnych jak i polowych. Dokonałam odpowiedniej syntezy danych wraz z ich interpretacją. Następnie przygotowałam tekst manuskryptu oraz odpowiedzi na uwagi recenzentów.

Mój udział procentowy wynosi 100%

- [4b-6] Pernak J., Łęgosz B., Klejdysz T., Marcinkowska K., Rogowski J., Kurasiak-Popowska D., Stuper-Szablewska K. **Ammonium bio-ionic liquids based on camelina oil as potential novel agrochemicals.** *RSC Adv.*, 2018, 8, 28676–28683 (IF₂₀₁₆ – 2,94; MNiSW₂₀₁₆ – 30 pkt.)

Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na opracowaniu założeń pracy, wyborze metod badawczych i wykonaniu doświadczeń dotyczących aktywności biologicznej oraz graficznym przedstawieniu otrzymanych danych. Ponadto dokonałam syntezy danych i zinterpretowałam wyniki wyciągając odpowiednie wnioski z badań, następnie współuczestniczyłam w przygotowaniu tekstu manuskryptu oraz przygotowałam odpowiedzi na uwagi recenzentów.

Mój udział procentowy szacuję na 40%.

c) Patenty wchodzące w skład osiągnięcia naukowego

- [4c-1] Patent krajowy nr 231143 (2019). Pernak J., Niemczak M., Kuligowski J., Marcinkowska K., Gwiazdowski R., Praczyk T. **Fenoksyoctany benzetoniowe, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako herbicydy**. Polska, Właściciel: Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy

Mój wkład w powstanie tego patentu polegał na współudziale w opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu doświadczeń stanowiących przykładowe zastosowanie zsyntezowanych związków. Uczestniczyłam także w przygotowaniu opisu wniosku i zastrzeżeń patentowych.

Mój udział procentowy wynosi 20%.

- [4c-2] Patent krajowy nr 230786 (2018). Pernak J., Praczyk T., Czerniak K., Giszter R., Fryder M., Marcinkowska K. **Nowe 4-chloro-2-metylofenoksyoctan alkoksymetylo(2-hydroksyetylo)dietyloamoniowy i sposób jego wytwarzania oraz zastosowanie jako herbicydów**. Polska, Właściciel: Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy

Mój wkład w powstanie tego patentu polegał na współudziale w opracowaniu koncepcji i założeń oraz wyborze metod badawczych. Wykonałam doświadczenia z zakresu skuteczności działania nowych związków i przygotowałam opis przykładowego zastosowania. Ponadto uczestniczyłam w przygotowaniu opisu wniosku i zastrzeżeń patentowych.

Mój udział procentowy wynosi 16%.

- [4c-3] Patent krajowy nr 228020 (2018). Pernak J., Giszter R., Wilk T., Marcinkowska K., Praczyk T. **Nowe herbicydowe bisamoniowe sole z kationem alkilodiylo-bis(etanolodietylamoniowym) i z anionem 4-chloro-2-metylofenoksyoctowym albo 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako środki ochrony roślin**. Polska, Właściciel: Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy

Mój wkład w powstanie tego patentu polegał na współudziale w opracowaniu koncepcji badań. Odpowiedzialna byłam za wykonanie doświadczeń aktywności biologicznej zsyntezowanych bisamoniowych soli oraz przygotowanie opisu przykładowego zastosowania. Uczestniczyłam również w opracowaniu opisu wniosku i zastrzeżeń patentowych.

Mój udział procentowy wynosi 20%.

- [4c-4] Patent krajowy nr 223919 (2016). Pernak J., Giszter R., M. Niemczak, K. Marcinkowska, T. Praczyk. **Ciecze jonowe z kationem diallilodimetyloamoniowym i anionem herbicydowym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako środka chwastobójczego.** Polska, Właściciel: Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy

Mój wkład w powstanie tego patentu polegał na współudziale w opracowaniu koncepcji pracy. Odpowiedzialna byłam za wykonanie badań aktywności biologicznej zsyntezowanych cieczy jonowych oraz przygotowanie opisu przykładowego zastosowania. Uczestniczyłam także w opracowaniu opisu wniosku i zastrzeżeń patentowych.

Mój udział procentowy wynosi 20%.

- [4c-5] Patent krajowy nr 224026 (2016). Pernak J., Nawrocki A., Giszter R., Niemczak M., Marcinkowska K., Praczyk T., Olszewski R. **Nowe jednofunkcyjne [poli(diallilodimetyloamoniowe herbicydowe ciecze jonowe)], sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako herbicydy.** Polska, Właściciel: Przedsiębiorstwo Produkcyjno-Consultingowe ADOB sp. z o. o. sp. k.

Mój wkład w powstanie tego patentu polegał na współudziale w opracowaniu koncepcji pracy i hipotezy badawczej, a także wyborze metod badawczych. Ponadto wykonałam badania dotyczące skuteczności herbicydowej cieczy jonowych i przygotowałam opis przykładowego zastosowania. Współuczestniczyłam również w opisie przedmiotu wynalazku i zastrzeżeń patentowych.

Mój udział procentowy wynosi 30%.

- [4c-6] Patent krajowy nr 224025 (2016). Pernak J., Nawrocki A., Giszter R., Niemczak M., Marcinkowska K., Praczyk T., Olszewski R. **Nowe dwufunkcyjne [poli(diallilodimetylo-amoniowe herbicydowe ciecze jonowe)], sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako herbicydy.** Polska, Właściciel: Przedsiębiorstwo Produkcyjno-Consultingowe ADOB sp. z o. o. sp. k.

Mój wkład w powstanie tego patentu polegał na współudziale w opracowaniu koncepcji i założeń oraz wyborze metod badawczych. Wykonałam doświadczenia z zakresu skuteczności chwastobójczej i przygotowałam opis przykładowego zastosowania. Ponadto uczestniczyłam w przygotowaniu opisu wniosku i zastrzeżeń patentowych.

Mój udział procentowy wynosi 30%.

- [4c-7] Patent krajowy nr 228038 (2018). Pernak J., Chrobak A., Erfurt K., Czerniak K., Marcinkowska K., Praczyk T. **Ciecze jonowe z kationem N-[2-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glukopiranozyloksy)etylo]-N,N,N-alkilodimetyloamoniowym i (4-chloro-2-metylofenoksy)octowym oraz sposób ich otrzymywania.** Polska, Właściciel: Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy

Mój wkład w powstanie tego patentu polegał na współudziale w opracowaniu koncepcji i założeń oraz wyborze metod badawczych. Wykonałam doświadczenia z zakresu skuteczności działania nowych związków i przygotowałam opis przykładowego zastosowania. Ponadto uczestniczyłam w przygotowaniu opisu wniosku i zastrzeżeń patentowych.

Mój udział procentowy wynosi 16,6%.

- [4c-8] Patent krajowy nr 228489 (2018). Nawrocki A., Pernak J., Praczyk T., Olszewski R., Niemczak M., Marcinkowska K., Czerniak K. **Sole amoniowe o czynności herbicydowej.** Polska, Właściciel: Przedsiębiorstwo Produkcyjno-Consultingowe ADOB sp. z o. o. sp. k

Mój wkład w powstanie tego patentu polegał na współudziale w opracowaniu koncepcji i założeń pracy. Ponadto wykonałam badania skuteczności działania herbicydowych cieczy jonowych i przygotowałam opis przykładowego zastosowania. Uczestniczyłam także w przygotowaniu opisu wniosku i zastrzeżeń patentowych.

Mój udział procentowy wynosi 30%.

- [4c-9] Patent krajowy nr 228474 (2018). Pernak J., Markiewicz B., Praczyk T., Marcinkowska K., Gwiazdowski R., Kubiak K. **Protonowe ciecze jonowe tebukonazolu oraz sposób ich wytwarzania.** Polska, Właściciel: Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy

Mój wkład w powstanie tego patentu polegał na współudziale w opracowaniu koncepcji i założeń oraz wyborze metod badawczych. Wykonałam doświadczenia z zakresu aktywności biologicznej i przygotowałam opis przykładowego zastosowania. Ponadto uczestniczyłam w przygotowaniu opisu wniosku i zastrzeżeń patentowych.

Mój udział procentowy wynosi 15%.

- [4c-10] Patent krajowy nr 228473 (2018). Pernak J., Markiewicz B., Praczyk T., Marcinkowska K., Gwiazdowski R., Kubiak K. **Protonowe ciecze jonowe propikonazolu oraz sposób ich wytwarzania**. Polska, Właściciel: Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy

Mój wkład w powstanie tego patentu polegał na współudziale w opracowaniu koncepcji i założeń oraz wyborze metod badawczych. Wykonałam doświadczenia z zakresu aktywności biologicznej i przygotowałam opis przykładowego zastosowania. Ponadto uczestniczyłam w przygotowaniu opisu wniosku i zastrzeżeń patentowych.

Mój udział procentowy wynosi 15%.

- [4c-11] Patent krajowy nr 231598 (2019). Pernak J., Rzemieniecki T., Łączna M., Marcinkowska K., Gwiazdowski R., Praczyk T. **Dwufunkcyjne ciecze jonowe z kationem cyprokonazolu i anionem pochodzącym od fenoksykwasu, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako fungicydy i herbicydy**. Polska, Właściciel: Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy

Mój wkład w powstanie tego patentu polegał na współudziale w opracowaniu koncepcji i założeń oraz wyborze metod badawczych. Wykonałam doświadczenia z zakresu aktywności biologicznej i przygotowałam opis przykładowego zastosowania. Ponadto uczestniczyłam w przygotowaniu opisu wniosku i zastrzeżeń patentowych.

Mój udział procentowy wynosi 15%.

- [4c-12] Patent krajowy nr 226009 (2017). Pernak J., Markiewicz B., Praczyk T., Marcinkowska K., Gwiazdowski R., Kubiak K. **Protonowe ciecze jonowe tebukonazolu i propikonazolu z anionem dikamby oraz sposób ich wytwarzania**. Polska, Właściciel: Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy

Mój wkład w powstanie tego patentu polegał na współudziale w opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu doświadczeń stanowiących przykładowe zastosowanie protonowych cieczy jonowych z anionem dikamby. Mój wkład polegał także na przygotowaniu opisu wniosku i zastrzeżeń patentowych.

Mój udział procentowy wynosi 15%.

Oświadczenia współautorów, określające indywidualny wkład każdego z nich w powstanie publikacji lub patentu, są zamieszczone w **Załączniku nr 5**.

- d) omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Na prezentowane osiągnięcie naukowe składa się cykl 6 monotematycznych publikacji, z których 3 ukazały się w czasopismach chemicznych (*RSC Advances*, *Journal of the Brazilian Chemical Society*), 2 w czasopismach rolniczych (*Crop Protection*, *Progress Plant Protection*) i 1 publikacja w biometrycznym czasopiśmie (*Biometrical Letters*) oraz 12 patentów uzyskanych w Urzędzie Patentowym RP w latach 2016–2019. Ponieważ prowadzone przeze mnie badania mają charakter interdyscyplinarny, opisywane osiągnięcie naukowe jest częścią prac zbiorowych, z których każda zawiera wyodrębniony opis metod badawczych i uzyskanych wyników realizowanych przeze mnie badań biologicznych. W badaniach tych skoncentrowałam się na zagadnieniach związanych ze zwiększeniem biologicznej aktywności substancji czynnych herbicydów, zmniejszeniem ujemnych skutków stosowania tych środków oraz oceną skuteczności działania nowych proekologicznych adiuwantów jako dodatków zwiększających biologiczną aktywność herbicydów. Oprócz wykonywania badań biologicznych, wspólnie z naukowcami z Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej brałam aktywny udział w modelowaniu testowanych cieczy jonowych i planowaniu poszczególnych ich syntez.

WSTĘP

Na obecnym etapie rozwoju rolnictwa nie jest możliwe utrzymanie wysokiego poziomu produkcji rolniczej bez użycia chemicznych środków ochrony roślin. Dotyczy to zwłaszcza ochrony roślin uprawnych przed chwastami, które stanowią większe zagrożenie niż choroby i szkodniki. W skali świata potencjalne straty plonu dla 6 głównych roślin (pszenica, ryż, kukurydza, ziemniaki, soja, bawełna) wynoszą 69%. Największy udział w tych stratach mają chwasty, bo aż 34%, a w dalszej kolejności szkodniki - 19% i choroby - 16% (Oerke, 2006). W samych Stanach Zjednoczonych, roczne straty powodowane przez chwasty przekraczają kwotę 26 mld USD (Pimentel et al., 2000). Powyższe dane

jednoznacznie wskazują, że największym zagrożeniem dla roślin uprawnych są chwasty. Wynika stąd, że stosowane metody regulacji zachwaszczenia przynoszą więcej korzyści ekonomicznych w porównaniu do rezultatów uzyskiwanych w wyniku zwalczania szkodników, czy sprawców chorób.

Tymczasem przed rolnictwem stoi ważne zadanie istotnego wzrostu produkcji, w sytuacji zmniejszających się zasobów glebowych oraz dynamicznie wzrastającej liczby ludności na świecie. Produkcja rolnicza nie powinna jednak prowadzić do dalszej degradacji środowiska przyrodniczego. Istnieje więc pilna potrzeba ograniczania, a nawet wyeliminowania negatywnych skutków związanych ze stosowaniem pestycydów. Nowoczesne środki służące do ochrony roślin uprawnych przed organizmami szkodliwymi powinny cechować się nie tylko skutecznym działaniem, ale nade wszystko powinny być bezpieczne dla środowiska oraz zdrowia ludzi i zwierząt. Współczesna chemia może w dużym stopniu spełnić te oczekiwania. Należy jednak podkreślić, że głównymi czynnikami ograniczającymi wprowadzanie na rynek europejski nowych substancji czynnych pestycydów jest wysoki koszt związany z procedurą ich rejestracji i czas trwania tego procesu. Szacuje się, że od wynalezienia nowej molekuly do uzyskania pozwolenia na wprowadzenie jej na rynek upływa około 9 lat, a koszty z tym związane wynoszą ponad 200 mln € (European Crop Protection). Dlatego zespoły naukowców i przemysł fitofarmaceutyczny kładą duży nacisk na unowocześnienie stosowanych obecnie pestycydów. Interesującym kierunkiem badań w tym zakresie jest wykorzystanie unikalnych właściwości cieczy jonowych.

Pomimo, iż od pierwszej syntezy cieczy jonowych minął już wiek, to dopiero w ostatnich latach związki te znalazły się w ścisłym kręgu zainteresowań środowisk naukowych i przemysłowych. "Ciecze jonowe zaczynają opuszczać laboratoria naukowe i znajdują drogę do szerokiej gamy zastosowań przemysłowych" (Plechkovaa and Seddonab, 2008). Coraz częściej także mówi się o nich w kontekście zielonych technologii.

Ciecze jonowe to sole składające się z kationu organicznego oraz anionu organicznego lub nieorganicznego. Można otrzymać bardzo dużo kombinacji kation-anion, szacuje się, że istnieje aż 10^{18} możliwości (Holbrey and Seddon, 1999; Pernak, 2010).

CEL I ZAKRES BADAŃ

Celem moich badań było głównie ograniczenie ujemnych skutków związanych ze stosowaniem chemicznych środków chwastobójczych.

Realizując tę tematykę badawczą przyjęto cztery szczegółowe cele, a mianowicie:

- zwiększenie biologicznej aktywności substancji czynnych mających zastosowanie w preparatach chwastobójczych, co umożliwi skuteczną ochronę roślin uprawnych przed chwastami przy użyciu mniejszych dawek tych środków w porównaniu do obecnie rekomendowanych,
- polepszenie profilu ekotoksykologicznego herbicydów stosowanych na dużą skalę w regulacji zachwaszczenia,
- zastosowanie dwufunkcyjnych cieczy jonowych, w celu zmniejszenia liczby wykonywanych zabiegów ochrony roślin,
- wykorzystanie cieczy jonowych jako przyjaznych środowisku adiuwantów poprawiających skuteczność komercyjnych herbicydów sulfonilomocznikowych.

Podjęcie wyżej wymienionych zagadnień wymagało prowadzenia interdyscyplinarnych badań przez zespół składający się ze specjalistów z dziedziny agronomii, biologii i chemii.

Sformułowano hipotezę badawczą, że transformacja substancji czynnych herbicydów do postaci cieczy jonowych umożliwi uzyskanie nowych środków chwastobójczych cechujących się zmniejszonym ryzykiem niekorzystnego oddziaływania na ludzi i środowisko z zachowaniem wysokiej skuteczności ich działania.

W ramach zaplanowanych prac wykonałam badania w warunkach kontrolowanych w szklarni oraz badania polowe, które były zlokalizowane w Polowej Stacji Doświadczalnej Instytutu Ochrony Roślin – Państwowego Instytutu Badawczego w Winnej Górze (woj. wielkopolskie). W badaniach szklarniowych rośliny testowe (*Chenopodium album* L., *Centaurea cyanus* L., *Sinapis alba* L., *Brasica napus* L.) wysiewano do 0,5-litrowych plastikowych doniczek wypełnionych komercyjnym podłożem do uprawy roślin o odczynie lekko kwaśnym (pH 6,0) (Kronen, Cerkwica, Polska). Po wytworzeniu liścieni dokonano przerywki, pozostawiając po 5 roślin w każdej doniczce. Rośliny podlewano w razie potrzeby. Badane związki aplikowano w fazie 4-6 liści roślin (BBCH 14-16) za pomocą

opryskiwacza kabinowego (APORO, Poznań, Polska) zapewniającego precyzyjne dawkowanie badanych środków. Opryskiwacz wyposażony był w rozpylacz płaskostrumieniowy TeeJet® VP 110/02 (TeeJet Technologies, Wheaton, IL, USA) o wydatku 200 L cieczy roboczej w przeliczeniu na 1 ha, przy ciśnieniu roboczym 2,105 Pa. Po upływie 3 tygodni od zabiegu rośliny ścinano tuż nad powierzchnią podłoża i określano ich świeżą masę z dokładnością do 0,01 g. Przez cały okres doświadczenia w szklarni utrzymywano następujące warunki środowiskowe: temperatura 20 ± 2 °C, wilgotność powietrza 60%, fotoperiod 16/8 godzin (dzień/noc). Doświadczenia wykonywano w układzie całkowicie losowym, w 4 powtórzeniach. Skuteczność działania badanych związków obliczono na podstawie redukcji świeżej masy roślin w porównaniu do kontroli (rośliny opryskiwane samą wodą).

Doświadczenia polowe w warunkach naturalnego zachwaszczenia prowadzono na poletkach o powierzchni 16,5 m², w układzie bloków losowanych kompletnych, w 4 powtórzeniach. Badane środki stosowano za pomocą opryskiwacza plecakowego firmy APORO (Poznań, Polska) wyposażonego w rozpylacz płaskostrumieniowy TeeJet® DG110/02 VS (TeeJet Technologies, Wheaton, IL, USA) zapewniającym wydatek 200 L cieczy roboczej w przeliczeniu na 1 ha, przy ciśnieniu roboczym 2,105 Pa. Zabiegi wykonywano w fazie 4-6 liści chwastów. Po upływie 4 tygodni od zabiegu określano skuteczność zniszczenia chwastów metodą wizualną porównując stan roślin na każdym poletku zabiegowym z odpowiednim poletkiem kontrolnym (bez herbicydu). Badania polowe prowadzono zgodnie ze standardami EPPO (European and Mediterranean Plant Protection Organization).

WYNIKI I DYSKUSJA

Zwiększenie biologicznej aktywności substancji czynnych herbicydów

Badania nad zwiększeniem biologicznej aktywności herbicydów są prowadzone w świecie od wielu lat i na szeroką skalę. Dotyczą one przede wszystkim opracowania nowych form użytkowych preparatów chwastobójczych oraz nowych technik aplikacji. Pierwsze preparaty chwastobójcze były produkowane w formie WP (wetable powder) lub EC (emulsifiable concentrate), które następnie zastępowano formami SL [soluble

(liquid) concentrate], SE (suspo-emulsion) i OD (oil dispersion) (Praczyk i Skrzypczak, 2004). Te nowsze formy użytkowe zapewniają lepsze przenikanie substancji czynnej do tkanek roślinnych, co prowadzi do poprawy skuteczności zabiegu. Ponadto zwiększenie biologicznej aktywności substancji czynnej można osiągnąć przez zastosowanie odpowiednich dodatków wspomagających (adiuwantów), które mogą być włączone do formy użytkowej herbicydu lub być dodawane do zbiornika opryskiwacza podczas przygotowywania cieczy użytkowej.

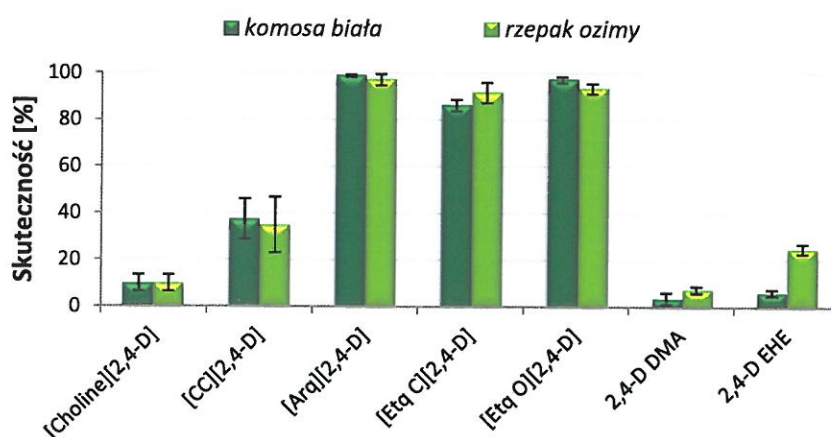
W prowadzonych przeze mnie badaniach przyjęto nowatorską w skali światowej koncepcję, według której zwiększenie biologicznej aktywności substancji czynnej herbicydów uzyskuje się nie przez dodatek środka wspomagającego, ale przez modyfikację tej substancji do formy cieczy jonowej. Ciecz jonowa, jak już wspomniano, jest organicznym związkiem chemicznym zbudowanym z kationu i anionu o temperaturze topnienia niższej niż temperatura wrzenia wody (Chiappe and Pieraccini, 2005; Pernak, 2003; Rakita, 2003; Wilkes, 2002; Holbrey and Rogers, 2002).

W herbicydowych cieczach jonowych kation posiada właściwości powierzchniowo czynne, a anion wykazuje działanie chwastobójcze. To właśnie grupa badaczy, w której pracach uczestniczę, wprowadziła do literatury światowej pojęcie herbicydowych cieczy jonowych (herbicidal ionic liquids) publikując oryginalną pracę badawczą pt. *Ionic liquids with herbicidal anions* (Pernak et al., 2011).

Przez odpowiedni dobór kationu możemy modelować związek w taki sposób, by otrzymać ciecz jonową o pożądanых właściwościach fizykochemicznych i odpowiedniej aktywności chwastobójczej. Na podstawie przeprowadzonych badań biologicznych stwierdziłam, że szczególnie dobre wyniki, które przekroczyły wielokrotnie te uzyskiwane po zastosowaniu preparatów komercyjnych, wykazywały ciecze jonowe zawierające kationy cocotrimetyloamoniowy [Arq], bis(2-hydroksyetylo)cocometyloammoniowy [Etq C], bis(2-hydroksyetylo)metylooleiloammoniowy [Etq O] [4b-1, 4b-2], di(uwodniony tallow)dimetyloamoniowy [Arq 2HT], didecyldimetyloamoniowy [DDA] [4b-2].

W badaniach polowych, które wykonałam w uprawie jęczmienia jarego związki zawierające 2,4-D oraz kationy [Arq], [Etq C] i [Etq O] wykazały ponad 90% skuteczność w stosunku do komosy białej i samosiewów rzepaku ozimego. Komercyjny preparat

zawierający 2,4-D w formie soli zadziałał na poziomie 5% a drugi produkt referencyjny zawierający estrową formę 2,4-D ograniczył występowanie komosy w 8%, a samosiewów rzepaku w 25% (Rys. 1). Warto podkreślić, że tak dobre rezultaty osiągnięto przy obniżonej, w porównaniu do zaleceń, dawce substancji czynnej do 400 g/ha. Szczegółowe wyniki tych badań przedstawiono w publikacji pt. *Efficacy of herbicidal ionic liquids and choline salt based on 2,4-D* [4b-1].



Rysunek 1. Skuteczność działania badanych związków w uprawie jęczmienia jarego (4 tygodnie po zabiegu)

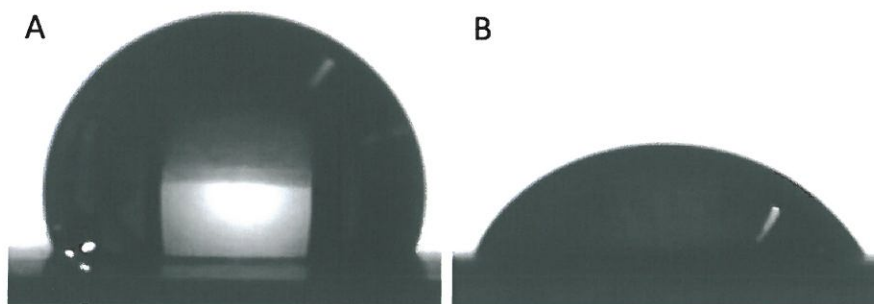
2,4-D DMA, EHE – komercyjne herbicydy zawierające 2,4-D w postaci soli dimetyloamoniowej (DMA) lub estru 2-etyloheksylowego (EHE)

W innych badaniach nad wpływem rodzaju kationu na właściwości herbicydowe cieczy jonowych zawierających aniony MCPA lub 2,4-D otrzymano wysoką skuteczność działania dla związków 4-chloro-2-metylofenoksyoctan benzetonium oraz 2,4-dichlorofenoksyoctan benzetonium. Dawki badanych związków obniżono o połowę względem dawek rekomendowanych i średnio uzyskano redukcję świeżej masy wyższą o 65% w porównaniu do komercyjnych herbicydów zawierających MCPA i 2,4-D. Sposób otrzymywania i zastosowanie benzetoniowych fenoksykwasów zgłoszono jako wynalazek do Urzędu Patentowego RP i w 2019 r. uzyskano patent o numerze 231143 [4c-1].

Ciekawą koncepcję w projektowaniu nowych związków chwastobójczych podjęto w badaniach nad homologami cieczy jonowych. W patencie o numerze 230786 przedstawiono sposób syntezy oraz przykładowe zastosowanie homologów 4-chloro-2-

metylofenoksyoctanu alkoksymetylo(2-hydroksyetylo)dietyloamoniowego [4c-2]. Zaobserwowano zdecydowany wzrost aktywności biologicznej dla związków zawierających podstawnik alkilowy o długości 12 i 14 atomów węgla. Dalsze wydłużanie długości łańcucha do C16 spowodowało spadek skuteczności działania. Najbardziej efektywne związki wykazały o 50% lepszą skuteczność dla komosy białej i o 36% w przypadku gorczycy białej w porównaniu z komercyjnym herbicydem zawierającym MCPA w postaci soli.

W publikacji pt. *Synthesis, surface properties and biological activity of long chain ammonium herbicidal ionic liquids* przedstawiłam wyniki badań związków zawierających podstawnik boczny o długości 14, 16 i 18 atomów węgla [4b-3]. Skuteczność tych związków nie była tak wysoka jak w przypadku HILs z nieco krótszymi łańcuchami, ale wykazano, że zachowują one aktywność biologiczną. Ponadto wykazują dobre właściwości powierzchniowe, takie jak napięcie powierzchniowe i kąt zwilżania (Rys. 2).



Rysunek 2. Zdjęcie obrazujące kroplę wody (A) oraz cieczy użytkowej zawierającą ciecz jonową o podstawniku $C_{14}H_{29}$ i z anionem MCPA.

Wykonałam również badania aktywności bisamoniowych soli należących do grupy związków określanych mianem gemini. Są to związki amfilowe, składające się z dwóch amfipatycznych polarnych cząsteczek związanych ze sobą poprzez łącznik pomiędzy hydrofilowymi grupami. Łącznik jest bardzo ważnym elementem struktury związków gemini, gdyż warunkuje ich niezwykle właściwości. Budowa związków gemini determinuje ich wykorzystanie jako środki powierzchniowo czynne, a dodatkowo dzięki swoim

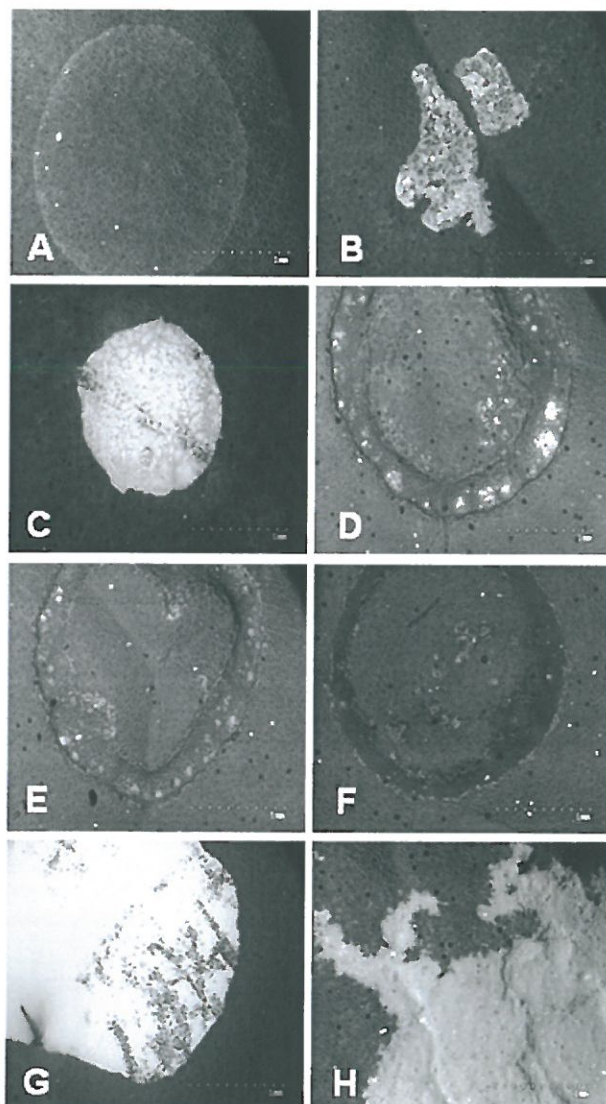
specyficznym właściwościom są stosowane jako środki dyspergujące oraz jako emulsyfikatory. Związki gemini znane są jako doskonałe preparaty zwilżające, posiadają również właściwości przeciwpienne, które wykorzystywane są w klejach, farbach, lakierach czy w środkach tworzących powłoki ochronne. Wiele z surfaktantów gemini ma właściwości antybakteryjne skierowane zarówno przeciwko bakteriom gram dodatnim jak i gram ujemnym, mają także zdolności grzybobójcze. Na właściwości soli diamoniowych wpływ ma zarówno kation jak i anion. Stosując w syntezie aniony herbicydowe otrzymuje się sole o działaniu chwastobójczym. Łączy się w ten sposób właściwości związków bisamoniowych z właściwościami herbicydowymi, co umożliwia powstanie soli o niskiej prężności par, wysokiej stabilności termicznej oraz dobrych właściwościach powierzchniowych. Rozwiązanie to było przedmiotem patentu o numerze 228020 [4c-3]. Duży wpływ na skuteczność działania tych preparatów miała, jak wyżej wspomniano, długość łącznika w kationie. Badane związki wykazywały wyższą aktywność chwastobójczą wobec komosy białej w porównaniu z komercyjnym herbicydem, natomiast wobec chabry bławatka uzyskano lepsze wyniki lub na poziomie standardu.

Kolejnym etapem badań nad zwiększaniem biologicznej aktywności substancji czynnych herbicydów przez ich transformację do postaci cieczy jonowych było zastosowanie kationów w postaci polimerów, co umożliwiło syntezę związków z większą liczbą anionów o działaniu chwastobójczym. Możemy mówić w tym przypadku o modelowaniu struktur chemicznych środków ochrony roślin w kierunku uzyskania preparatu o różnych mechanizmach działania na chwasty, co ma kluczowe znaczenie w strategii zapobiegania lub eliminacji zjawiska uodporniania się chwastów na herbicydy. Odporność chwastów na herbicydy jest obecnie kluczowym problemem w ochronie roślin uprawnych w skali światowej. Herbicydowa ciecz jonowa zawierająca kation diallilodimetyloamoniowy (DADMA) w połączeniu z (4-chloro-2-metylo-fenoksy)octanem wykazywała wysoką skuteczność działania w porównaniu z komercyjnym preparatem zawierającym MCPA w postaci soli dimetyloamoniowej. W patencie nr 223919 przedstawiono zastosowanie związku [DADMA][MCPA] i wykazano ponad dwukrotnie wyższą jego aktywność niż w przypadku środka referencyjnego [4c-4]. Taki monomer można przeprowadzić do postaci polimeru uzyskując jednofunkcyjne poli(diallilodimetyloamoniowe herbicydowe ciecze jonowe) [4c-5]. Ciekawszym

rozwiązaniem są także polimery, w których możemy przyłączyć dwa różne aniony herbicydowe, na przykład MCPA i MCPP. Dzięki takiemu rozwiązaniu otrzymujemy związek o szerszym spektrum działania na chwasty. Szczegóły dotyczące syntezy dwufunkcyjnych poli(diallilodimetyloamoniowych herbicydowych cieczy jonowych) i przykłady ich zastosowania przedstawiono w opisie patentu nr 224025 [4c-6].

Skuteczność działania herbicydu zależy między innymi od pobrania (absorpcji) odpowiedniej ilości substancji czynnej przez komórki roślinne, a następnie przetransportowania (translokacji) tejże substancji do miejsca działania, gdzie dochodzi do zakłócenia ważnych procesów życiowych poprzez specyficzne mechanizmy działania herbicydu (National Wildlife Refuge System, 2019). Ilość wnikażącej do tkanek roślinnych substancji czynnej herbicydów stosowanych dolistnie jest uzależniona między innymi od formy depozytu, który tworzy się na powierzchni liści po odparowaniu rozpuszczalnika. Kropla cieczy użytkowej osadza się na powierzchni liścia i wysycha w czasie od kilku minut do kilku godzin, w zależności od właściwości cieczy użytkowej, budowy powierzchni liścia oraz warunków środowiskowych (Xu et al., 2011). Jeśli ciecz użytkowa zawiera surfaktant o niskim napięciu powierzchniowym (poniżej CMC), to kropla takiego roztworu tworzy często bardzo rozległe depozyty (Faers and Pontzen, 2008).

W celu wyjaśnienia wysokiej skuteczności działania herbicydowych cieczy jonowych wykonałam badania dotyczące postaci depozytu, który powstaje po ich aplikacji na powierzchni liści. Przedmiotem tych badań były ciecze jonowe z anionem 2,4-D oraz inne formy użytkowe tego herbicydu. Kroplę badanego roztworu o objętości 2 μ l naniesiono na liście rzepaku ozimego. Po odparowaniu rozpuszczalnika pobrano fragment liścia z depozytem substancji czynnej o powierzchni około 1 cm², który następnie przymocowywano dwustronną taśmą węglową do metalowego stolika. Stolik wraz próbką umieszczano w komorze mikroskopu i schładzano do -20 °C. Zdjęcia wykonano wykorzystując Skaningowy Mikroskop Elektronowy S3000N firmy Hitachi w warunkach niskiej próżni (50 Pa) przy użyciu detektora elektronów wstecznie rozproszonych BSE.



Rysunek 3. Depozyty różnych form 2,4-D na powierzchni liścia rzepaku ozimego: A – woda (kontrola); B – [Choline][2,4-D]; C–F herbicydowe ciecze jonowe ([CC][2,4-D]; [Arq][2,4-D]; [Etq C][2,4-D]; [Etq O][2,4-D]; G – 2,4-D w postaci soli (komercyjny herbicyd); H – 2,4-D w postaci estru (komercyjny herbicyd)

Wyniki tych badań zamieszczono w publikacji pt. *Efficacy of herbicidal ionic liquids and choline salt based on 2,4-D* [4b-1]. Najlepszą formą depozytu z punktu widzenia przenikania substancji czynnej do tkanek roślinnych jest tzw. „coffee-ring”. Ma to miejsce w sytuacji, gdy rozpuszczona substancja czynna jest przenoszona na obrzeża kropli tworząc swoisty pierścień, w którym znajdują się jej zatężone pozostałości (Bukovac et al., 1995; Deegan et al., 1997; Deegan et al., 2000). W realizowanych przeze mnie

badaniach takie formy depozytów tworzyły ciecze jonowe z kationami [Etq O], [Etq C] oraz [Arq] (Rys. 3).

Polepszenie profilu ekotoksykologicznego herbicydów stosowanych na dużą skalę w regulacji zachwaszczenia

Realizując ideę polepszenia profilu ekotoksykologicznego herbicydów z grupy pochodnych kwasów fenoksyoctowych, do syntez herbicydowych cieczy jonowych włączono kationy pochodzenia naturalnego. Między innymi badano ciecze jonowe, których prekursorem potencjalnie biodegradowalnego i nietoksycznego kationu był podstawowy związek energetyczny dla większości organizmów, a mianowicie D-glukoza). Skuteczność badanych związków była uzależniona od rodzaju kationu jak i gatunku zwalczanej rośliny. Wyniki badań przedstawiono w publikacji pt.: *Herbicidal ionic liquids derived from renewable sources* [4b-4] oraz w opisie patentu nr 228038 [4c-7].

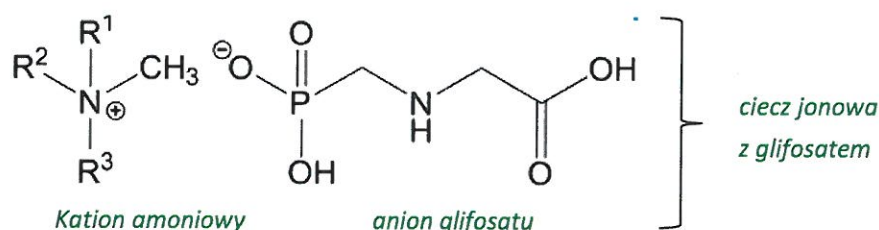
Przedmiotem moich badań była także skuteczność działania cieczy jonowych zawierających esterquaty z krótkimi i długimi łańcuchami alkilowymi oraz anionem (4-chloro-2-metylofenoksy)octowym (MCPA), 2,4-dichlorofenoksyoctowym (2,4-D) i 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowym (dikamba). Wyniki tych badań zostały wykorzystane w przygotowywanej przeze mnie części tekstu opisu patentu nr 228489 [4c-8]. Warto podkreślić, że związki te można stosować w niższych dawkach w porównaniu do aktualnych zaleceń dotyczących aplikacji herbicydów zawierających MCPA, 2,4-D lub dikambę, co jest jednoznaczne z ograniczaniem zanieczyszczenia środowiska. Istotą wspomnianego patentu jest to, że wskazuje nową drogę syntezy cieczy jonowych z powszechnie dostępnych, niedrogich i bezpiecznych dla środowiska substratów, w celu uzyskania skutecznych i mniej szkodliwych herbicydów.

Ważnym elementem moich badań nad polepszeniem profilu ekotoksykologicznego herbicydów był udział w planowaniu syntez oraz ocena biologicznej aktywności nowych form glifosatu (*N*-fosfonometylo)glicyna). Badania te są na tyle istotne, że herbicyd ten jest najpowszechniej stosowanym środkiem chwastobójczym w świecie. W ostatnim czasie toczy się dyskusja na temat jego szkodliwości dla zdrowia ludzi i środowiska. Należy jednak zwrócić uwagę, że o toksyczności preparatów zawierających glifosat decydują

w dużym stopniu stosowane dodatki wspomagające biologiczną aktywność substancji czynnej.

Glifosat jest związkiem o niskiej toksyczności dla ludzi i zwierząt (Tomlin, 2009), jednak preparaty komercyjne zawierające tę substancję czynną posiadają w swym składzie różne dodatki wspomagające jej działanie, między innymi aminy tłuszczowe, które powodują drastyczne pogorszenie profilu ekotoksykologicznego. Celem moich badań było uzyskanie herbicydowych cieczy jonowych, które zapewnią odpowiedni poziom skuteczności działania na chwasty, a jednocześnie nie będą zawierały toksycznych dodatków.

Warto wspomnieć, że niektóre wyniki badań nad glifosatem zostały opublikowane w Stanach Zjednoczonych w dwóch artykułach w czasopiśmie *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* (Choudhary et al., 2017; Pernak et al., 2014). Publikacje te były efektem wspólnie prowadzonych badań przez pracowników czterech ośrodków naukowych (Instytutu Ochrony Roślin – PIB, Politechniki Poznańskiej, Uniwersytetu w Alabamie w USA oraz Uniwersytetu w Montrealu w Kanadzie), a profesor R.G. Rogers będący współautorem tych artykułów jest światowej rangi autorytetem w dziedzinie cieczy jonowych.

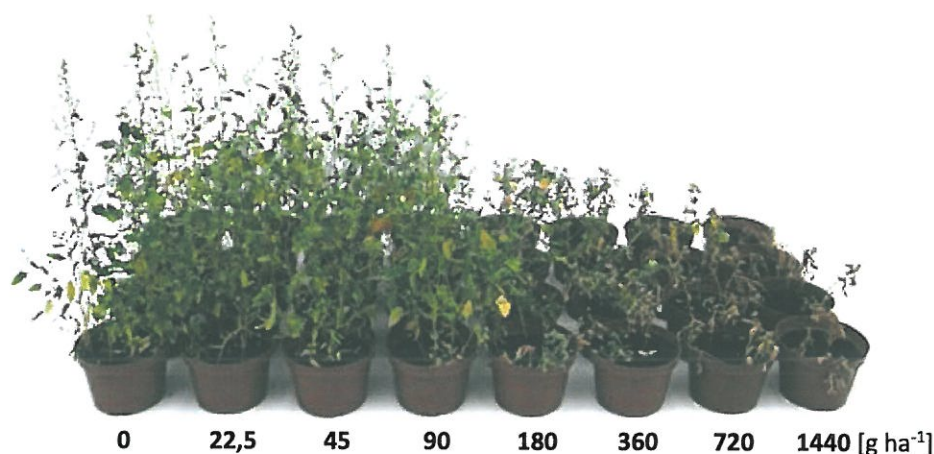


Rysunek 4. Wzór strukturalny herbicydowej cieczy jonowej zawierającej glifosat.

Syntezy cieczy jonowych zawierających glifosat przebiegają z wysokimi wydajnościami, a zsyntezowane związki charakteryzują się wysoką czystością oraz stabilnością termiczną. Wzór strukturalny cieczy jonowej z anionem glifosatu przedstawiono na rysunku 4. Stosując odpowiedni kation do syntezy otrzymuje się ciecz jonową, które posiadają pożądane właściwości fizykochemiczne oraz powierzchniowo

czynne, a ich toksyczność oraz skuteczność działania jest uzależniona w dużym stopniu od rodzaju kationu.

Realizowane przeze mnie badania pod kątem określenia efektywnej dawki (ED_{50}) cieczy jonowych zawierających glifosat potwierdziły istotny wpływ rodzaju kationu na ich aktywność biologiczną [4b-2]. W przypadku zwalczania komosy białej najniższą efektywną dawką cechowały się ciecze z kationami didecyldimethylammonium [DDA] oraz di(hydrogenated tallow)dimethylammonium [Arq 2HT] (Rys. 5).



Rysunek 5. Efekty zwalczania komosy białej przez [Arq 2HT][Glif] w zależności od dawki glifosatu.

Uzyskane wyniki badań pokazują, że transformacja glifosatu do postaci cieczy jonowej może stanowić interesujące rozwiązanie w opracowywaniu nowych form użytkowych tego herbicydu.

W 2017 roku opublikowałam pracę na temat pozostałości glifosatu w ziarnie i słomie oraz zdolności kiełkowania ziarna pszenicy jarej po zastosowaniu tego herbicydu w postaci cieczy jonowych w zabiegu przedźniwnym [4b-5]. W literaturze można spotkać doniesienia na temat negatywnego wpływu tego zabiegu na jakość ziarna, zwłaszcza na zdolność kiełkowania (Yenish and Young, 2000; Jaskulski and Jaskulska, 2011). W badaniach prowadzonych przez Beig i wsp. (2003) wykazano, że zabieg przedźniwny zmniejszył zdolność kiełkowania ziarna pszenicy. Na podstawie przeprowadzonych przeze mnie dwuletnich badań nie stwierdzono jednak negatywnego wpływu badanych

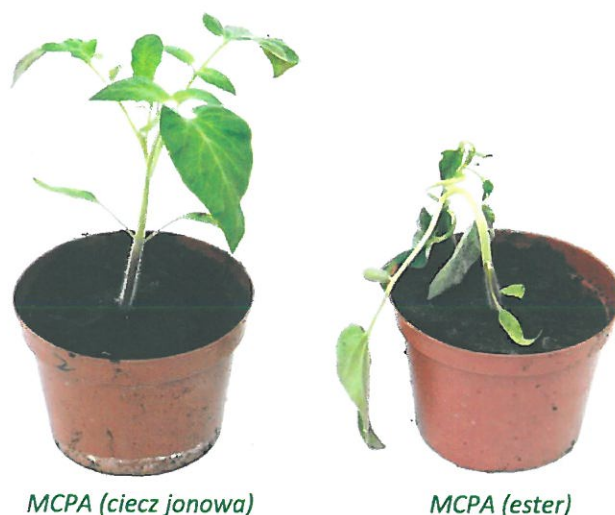
herbicydowych cieczy jonowych na energię i zdolność kiełkowania ziarna pszenicy jarej. Nie stwierdzono również zanieczyszczeń ziarna pozostałościami glifosatu i jego głównego metabolitu AMPA.

Wśród licznych unikalnych i wielofunkcyjnych właściwości cieczy jonowych takich jak stabilność termiczna w szerokim zakresie temperatur, właściwości antyelektrostatyczne, bakterio- i grzybobójcze, posiadają one niską prężność par (Earle et al., 2006). Dzięki tym cechom cieczy jonowych możliwe jest radykalne zmniejszenie lotności substancji czynnych herbicydów.

Powszechnie stosowane w światowym rolnictwie herbicydy z grupy fenoksy kwasów (2,4-D, MCPA, dikamba), a zwłaszcza ich formy estrowe, cechują się silnym parowaniem, co może skutkować uszkodzeniem roślin nie będących celem zabiegu, a przenoszone przez wiatr cząstki herbicydu mogą powodować uszkodzenia roślin rosnących nawet w znacznym oddaleniu od miejsca zabiegu. Duża lotność tych herbicydów stanowi także ryzyko szkodliwego oddziaływania na ludzi, a zwłaszcza na osoby zatrudnione przy produkcji, dystrybucji i ich stosowaniu. Transformacja herbicydów zawierających pochodne fenoksy kwasów do postaci cieczy jonowych całkowicie rozwiązuje problem ich lotności.

W celu potwierdzenia, że badane przeze mnie herbicydowe ciecze jonowe praktycznie nie parują, wykonałam eksperyment polegający na umieszczeniu w eksykatorach roślin pomidora (roślina bardzo wrażliwa na pary MCPA). Następnie na dnie każdego z nich umieściłam szalkę Petriego z 20 ml roztworu MCPA w postaci cieczy jonowej bądź w formie estru 2-etyloheksylowego.

W obu wariantach stężenie MCPA w roztworze wynosiło 2000 ppm. Kontrolę stanowiły rośliny nie poddane działaniu herbicydu. Po 24 godzinnej ekspozycji na działanie par MCPA stwierdziłam silne objawy uszkodzeń pomidora w eksykatorze z roztworem estru 2-etyloheksylowego MCPA oraz brak objawów działania herbicydu w obecności roztworu MCPA w postaci cieczy jonowej, co obrazuje zdjęcie (Rys. 6).



Rysunek 6. Reakcja roślin pomidora na różne formy MCPA po 24 godzinach ekspozycji na działanie ich par

Dwufunkcyjne ciecze jonowe

Innym interesującym kierunkiem badań, w których uczestniczę, są ciecze jonowe posiadające funkcje zarówno środka chwastobójczego jak i grzybobójczego. Uważam, iż jest to koncepcja warta uwagi, ponieważ w przypadku wystąpienia w danej uprawie zachwaszczenia oraz patogenicznych grzybów powyżej progów szkodliwości należy wykonać zabiegi ochroniarskie przy użyciu herbicydu i fungicydu. Dwufunkcyjne ciecze jonowe umożliwiają wykonanie jednej aplikacji dzięki której uzyskujemy dwojaki efekt, a mianowicie ochrona roślin uprawnych przed negatywnymi skutkami zachwaszczenia oraz poprawę zdrowotności plantacji. Ponadto ograniczamy liczbę zabiegów aplikując środek nie wykazujący lotności (aspekt proekologiczny) oraz zmniejszamy koszty ochrony roślin (aspekt ekonomiczny). Badania dotyczące dwufunkcyjnych cieczy jonowych zbudowanych z kationu: tebukonazolu, propikonazolu lub cyprokonazolu oraz anionu: MCPA, MCPP, 2,4-D lub dikamby zostały opisane w czterech patentach o następujących numerach: 228474 [4c-9], 228473 [4c-10], 231598 [4c-11], 226009 [4c-12]. Z uwagi na obecność fungicydu w kationie oraz herbicydu w anionie, związki te skutecznie ograniczały wzrost grzybów chorobotwórczych (*Fusarium culmorum*, *Microdochium*

vulgare, *Botrytis cinerea*, *Sclerotinia sclerotiorum*) oraz skutecznie zwalczały chwasty (*Chenopodium album*, *Sinapis alba*).

Ocena działania dwufunkcyjnych cieczy jonowych potwierdziła, że niektóre spośród zsyntezowanych soli mogą stanowić ciekawe rozwiązanie w ochronie roślin, tym bardziej, iż ich skuteczność jest często wyższa w porównaniu z pestycydami dostępnymi na rynku. Dodatkowo poprzez pewne modyfikacje struktury chemicznej kationu można poprawić ich biodegradację, co czyni je bezpieczniejszą alternatywą dla powszechnie stosowanych środków ochrony roślin.

Ciecze jonowych jako adiuwanty poprawiające skuteczność działania herbicydów

W obszarze moich zainteresowań oprócz herbicydowych cieczy jonowych i dwufunkcyjnych związków znalazły się również ciecze jonowe wykorzystywane jako adiuwanty. W badaniach szklarniowych oceniłam skuteczność działania siedmiu nowych cieczy jonowych, w których źródłem anionu był olej z lnianki (*Camelina sativa*). Natomiast źródłem kationów były następujące związki: cholina oraz chlorek benzalkoniowy, didecyldimetyloamoniowy, di(hydrogenated tallow)dimetyloamoniowy, oleilo-metylobis(2-hydroksyetylo)amoniowy, tetradecylotrimetyloamoniowy i tetrametyloamoniowy. Badane sole stosowano jako dodatek do cieczy użytkowej zawierającej nikosulfuron (Henik 50 SG). Wyniki badań zamieszczono w publikacji pt. *Ammonium bio-ionic liquids based on camelina oil as potential novel agrochemicals* [4b-6]. Stwierdziłam wysoką aktywność herbicydu w połączeniu z badanymi związkami w zwalczaniu zarówno chwastów dwu- jak i jednoliściennych. Skuteczność działania nowych adiuwantów była istotnie wyższa w porównaniu do samego herbicydu i plasowała się na poziomie komercyjnego adiuwantu zawierającego metylowany olej rzepakowy (Actirob 842 EC). Warto nadmienić, że badane ciecze jonowe zastosowano w ilości 0,4% v/v, a produkt referencyjny w stężeniu 0,7% v/v.

Wyniki kolejnych badań dotyczących pięciu cieczy jonowych pochodzenia naturalnego (*bio-ionic liquids*, BILs) opisałam w publikacji pt. *Bio-ionic liquids as adjuvants for sulfonylurea herbicides* (Marcinkowska et al., 2018). Był to pierwszy w świecie artykuł na temat wykorzystania cieczy jonowych jako adiuwantów. Testowane związki były zbudowane z kationu choliny oraz anionów kwasów pelargonowego (I), stearyniowego (II)

i oleinowego (III), a także dwóch anionów kwasów tłuszczowych wyizolowanych z oleju rzepakowego (IV) i kokosowego (V). Stosowano je jako adiuwanty wspomagające działanie herbicydów sulfonilomocznikowych (metsulfuron metylu, jodosulfuron metylosodowy, tribenuronu metylu). Aktywność chwastobójcza herbicydów w połączeniu z badanymi związkami była istotnie wyższa w porównaniu do samego herbicydu. Związki te wykazywały skuteczność na poziomie komercyjnego adiuwantu zawierającego metylowany olej rzepakowy.

Podsumowanie

Badania, które wykonałam w warunkach szklarniowych i polowych dowodzą, że w wyniku transformacji MCPA, 2,4-D, mekopropu, dikamby, a także glifosatu do postaci cieczy jonowych możliwe jest zwiększenie biologicznej aktywności tych substancji czynnych. Ponadto w wyniku takiej transformacji uzyskuje się środki o bardzo niskiej prężności par (praktycznie brak parowania), co czyni je bardziej bezpiecznymi w stosowaniu. Herbicydowe ciecze jonowe stosowane w warunkach polowych nie powodowały objawów uszkodzeń na roślinach uprawnych (jęczmień jary, pszenica ozima). Właściwości fizykochemiczne oraz skuteczność działania tych związków jest w dużym stopniu uzależniona od rodzaju kationu zastosowanego w procesie syntezy.

Uzyskane wyniki badań nad zastosowaniem cieczy jonowych jako nowych agrochemikaliów, oprócz wysokich walorów naukowych, mają także wartość ściśle utylitarną. Potwierdzeniem tego faktu jest zainteresowanie tymi badaniami ze strony przemysłu. W 2015 roku opracowano wspólne zgłoszenie patentowe z przedsiębiorstwem Produkcyjno-Consultingowym ADOB sp. z o. o. sp. k. na wynalazek pod tytułem *Sole amoniowe o czynności herbicydowej*, a w 2018 roku Urząd Patentowy RP przyznał patent nr 228489 [4c-8]. Przedmiotem tego wynalazku jest sposób otrzymywania soli amoniowych zawierających anion herbicydu z grupy fenoksykwasów oraz ich zastosowanie jako środki o działaniu chwastobójczym. W dwóch innych patentach opracowanych wspólnie z firmą ADOB [224025 – 4c-6 i 224026 – 4c-5] opisano sposób otrzymywania oraz zastosowanie jako herbicydy nowych jedno- i dwufunkcyjnych poli(diallilodimetyloamoniowych herbicydowych cieczy jonowych).

Wspólne działanie zespołu naukowców, w ramach którego prowadzę badania oraz przemysłu są dobrym prognostykiem do wdrożenia do praktyki rolniczej pestycydów w postaci cieczy jonowych, które można określić mianem agrochemikaliów nowej generacji.

LITERATURA:

- Beig M.N., Darwent A.L., Harker K.N., O'Donovan J.T. 2003. Preharvest application of glyphosate after emergence and seeding growth of field pea (*Pisum sativum*). *Weed Tech.*, 4, 655–665
- Bukovac M.J., Leon J.M., Cooper J.A., Whitmoyer R.E., Reichard D.L., Brazee R.D. 1995. Spray droplet: Plant surface interaction and deposit formation as related to surfactants and spray volume. In: "Proceedings of the 4th International Symposium of Adjuvants for Agrochemicals, International Society for Agrochemical Adjuvants (ISAA)", Melbourne, Australia, 177–185
- Chiappe C., Pieraccini D. 2005. Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity. *J. Phys. Org. Chem.*, 18, 275–297
- Choudhary H., Pernak J., Shamshina J. L., Niemczak M., Giszter R., Chrzanowski Ł., Praczyk T., Marcinkowska K., Cojocar O.A., Rogers R.D. 2017. Two Herbicides in a Single Compound: Double Salt Herbicidal Ionic Liquids Exemplified with Glyphosate, Dicamba, and MCPA. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 5, 6261–6273
- Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A. 1997. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*. 389, 827–829
- Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A. 2000. Contact line deposits in an evaporating drop. *Phys. Rev. E.*, 62, 756–765
- Earle M.J., Esperança J.M., Gilea M.A., Lopes J.N., Rebelo L.P., Magee J.W., Seddon K.R., Widegren J.A. 2006. The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature*, 16, 439, 831–834
- European Crop Protection Association (ECPA) <http://www.ecpa.eu/regulatory-policy-topics/registration-and-placement-pesticides-eu-market>

- Faers M.A., Pontzen R., 2008. Factors influencing the association between active ingredient and adjuvant in the leaf deposit of adjuvant-containing suspoemulsion formulations. *Pest Management Science*, 64, 820–833
- Holbrey J.D., Rogers R.D., 2002. Cation Symmetry. p. 49–50. In: "Ionic liquids in synthesis" (P. Wasserscheid, T. Welton, eds.). Wiley-VCH, Weinheim, 355 pp.
- Holbrey J.D., Seddon K.R. 1999. Ionic Liquids. *Clean Prod. Proc.* 1, 223–236
- Jaskulski D., Jaskulska I. 2011. Wpływ glifosatu stosowanego przed zbiorem na kiełkowanie ziarna i wschody samosiewów pszenicy ozimej. *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin*. 51, 927–931
- Łozowicka B., Hrynko I., Rutkowska E., Jankowska M., Kaczyński P., Janowicz T. 2012. Pozostałości środków ochrony roślin w owocach i warzywach z północno-wschodniej Polski (2008–2011). *Prog. Plant Protection/Post. Ochr. Roślin*, 52, 423–430
- Marcinkowska K., Praczyk T., Łęgosz B., Biedziak A., Pernak J. Bio-ionic liquids as adjuvants for sulfonylurea herbicides. *Weed Sci.* 2018, 63 (3): 404–414
- National Wildlife Refuge System, <http://www.fws.gov>
- Oerke E.C. 2006. Crop losses to pests. *J. Agric. Sci.*, 144, 31–43
- Pernak J. 2003. Ciecze jonowe. Związki na miarę XXI wieku., *Przem. Chem.*, 82, 521–524
- Pernak J. 2010. Ciecze jonowe jako związki wielofunkcyjne. *Przem. Chem.*, 89, 1499–1503
- Pernak J., Syguda A., Janiszewska D., Materna K., Praczyk T. 2011. Ionic liquids with herbicidal anions. *Tetrahedron*, 67, 26, 4838–4844
- Pernak J., Niemczak M., Giszter R., Shamshina J.L., Gurau G., Cojocaru O. A., Praczyk T., Marcinkowska K., Rogers R.D. 2014. Glyphosate-based herbicidal ionic liquids with increased efficacy. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2, 12, 2845–2851
- Pimentel D., Lach L., Zuniga R., Marrison D. 2000. Environmental and economic costs of nonindigenous species in the United States. *BioScience*, 50, 53–65
- Plechkovaa N.V., Seddonab K.R. 2008. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chem. Soc. Rev.*, 37, 123–150
- Praczyk T., Skrzypczak G. 2004. Klasyfikacja herbicydów. s. 121–128. W: „Herbicydy” (M. Krupa, A. Wąchalska-Ćwiąkała, red.) Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Poznań, 274 ss.

- Rakita P.E. 2003. Challenges to the Commercial Production of Ionic Liquids. p. 32–40. In: "Ionic Liquids as Green Solvents, Progress and Prospects" (R.D. Rogers, K.R. Seddon, eds.). American Chemical Society, Washington, 856 pp.
- Tomlin C.D.S. 2009. Glyphosate. p. 589–593. In: "The pesticide manual: A World compendium" (C.D.S. Tomlin, eds.), 9th ed., BCPC Publication, Hapshire, UK, xxii + 1457 pp.
- Ustawa o bezpieczeństwie żywności i żywienia. 2006. Dziennik Ustaw Nr 171, poz. 1225: 1–85
- Yenish J.P., Young F.L. 2000. Effect of preharvest glyphosate application on seed and seedling quality of spring wheat (*Triticum aestivum*). *Weed Tech.*, 14, 212–217
- Xu L., Zhu H., Ozkan H.E., Bagley W.E., Krause C.R. 2011. Droplet evaporation and spread on waxy and hairy leaves associated with type and concentration of adjuvants. *Pest Manag. Sci.*, 67, 842–851

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych

W 2009 roku ukończyłam studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu na kierunku chemii środowisku. W Instytucie Ochrony Roślin – Państwowym Instytucie Badawczym pracuję od 2010 roku. Od początku mojej działalności naukowej głównym przedmiotem moich zainteresowań było ograniczanie ryzyka związanego ze stosowaniem chemicznych środków przeznaczonych do ochrony roślin przed chwastami, a zwłaszcza zmniejszanie negatywnych skutków oddziaływania herbicydów na środowisko przyrodnicze oraz na zdrowie człowieka. W badaniach nad tym zagadnieniem prowadzone są modyfikacje chemiczne substancji biologicznie czynnych herbicydów do postaci cieczy jonowych, z wykorzystaniem różnych kationów, w tym także pochodzenia naturalnego. Będąc z wykształcenia chemikiem, a jednocześnie pogłębiając wiedzę z dziedziny biologii chwastów i czynników determinujących ich szkodliwość dla roślin uprawnych, starałam się umiejętnie planować i konsekwentnie realizować swoje badania. Mój warsztat badawczy obejmuje zarówno nowoczesne metody analityczne (np. chromatografia cieczowa), jak i wykonywanie testów biologicznych w ściśle kontrolowanych warunkach szklarniowych oraz badania polowe z zastosowaniem

standardów opracowanych przez European and Mediterranean Plant Protection Organization. W celu podnoszenia tych umiejętności uczestniczyłam w wielu kursach i szkoleniach między innymi na temat współczesnej chromatografii cieczowej, oznaczania mikotoksyn metodą HPLC, wyznaczania niepewności pomiarów, wybranych problemów stosowania chemicznych środków ochrony roślin, zasad Dobrej Praktyki Eksperymentalnej czy sztuki autoprezentacji i wystąpień publicznych.

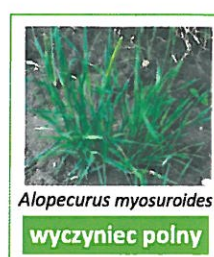
Krótko po podjęciu pracy w Instytucie kontynuowałam swoją edukację w ramach studiów podyplomowych w zakresie ochrony roślin, a także studiów doktoranckich, prowadząc jednocześnie badania naukowe, które były podstawą do opracowania rozprawy doktorskiej. Stopień doktora nauk rolniczych uzyskałam w 2015 roku przedstawiając dysertację pt. *Właściwości biologiczne i fizykochemiczne herbicydowych cieczy jonowych zawierających N-(fosfonometylo)glicynę*. Praca doktorska została wyróżniona przez Radę Naukową oraz nagrodzona przez Dyrektora Instytutu Ochrony Roślin.

Od 2011 roku aktywnie uczestniczę w realizacji tematów statutowych Instytutu dotyczących oceny biologicznej aktywności herbicydowych cieczy jonowych oraz występowania mikotoksyn w ziarnie zbóż i nasionach rzepaku (wykaz publikacji – zał. 6, pkt IIA). Jestem także wykonawcą kilku projektów finansowanych ze źródeł zewnętrznych. Wykonywałam badania między innymi w ramach projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki pt. *Synteza i ocena skuteczności działania nowych cieczy jonowych z herbicydem w anionie* (NN 310784040) oraz grantu finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju pt. *Znane fenoksyoctany, nowa odłona* (PBS 2/A1/9/2013).

W latach 2013 – 2017 byłam jednym z wykonawców projektu pt. *Unowocześnienie technologii uprawy konwencjonalnych odmian soi (Glycine max) w warunkach Polski* (PBS 2/A8/25/2013). Projekt był finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, a jego realizacją zajmowało się konsorcjum naukowo-przemysłowe (Instytut Ochrony Roślin jako lider oraz UP Poznań, Politechnika Poznańska, DANKO, Top Farms Głubczyce i Kombinat Rolny Kietrz). Mój udział w projekcie polegał na opracowaniu metodyk i realizacji badań w zakresie ochrony konwencjonalnych odmian soi przed zachwaszczeniem.

Innym obszarem moich badań jest problem odporności chwastów na herbicydy. Jest to jedno z najważniejszych wyzwań w ochronie roślin przed chwastami. W skali światowej potwierdzono to zjawisko u 250 gatunków chwastów (145 gatunków dwuliściennych i 105 jednoliściennych). Biotypy chwastów odpornych stwierdzono w 86 roślinach uprawnych w 66 krajach, w tym także w Polsce (www.weedscience.com). W związku z tym, że skala zjawiska w Polsce nie jest rozpoznana Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy opracował projekt pod tytułem *Strategia przeciwdziałania uodpornianiu się chwastów na herbicydy jako istotny czynnik zapewnienia zrównoważonego rozwoju agroekosystemu* i w 2017 roku uzyskał w Narodowym Centrum Badań i Rozwoju finansowanie tego projektu w ramach III konkursu programu BIOSTRATEG „Środowisko naturalne, rolnictwo i leśnictwo” (BIOSTRATEG III/397445/1/NCBR/2017). Jestem jednym z głównych autorów i wykonawców tego projektu. Brałam czynny udział w tworzeniu dużego zespołu badawczego, który projekt ten obecnie realizuje. Jest to konsorcjum składające się z 10 jednostek naukowych (Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy jako Lider, UP Lublin, UP Poznań, UP Wrocław, UR Kraków, SGGW, UTP Bydgoszcz, ZUT Szczecin, IUNG Oddział we Wrocławiu, Politechnika Poznańska), 3 firm prywatnych (BASF, Bayer, Syngenta) oraz Centrum Doradztwa Rolniczego.

Celem projektu jest opracowanie i przygotowanie do wdrożenia holistycznej strategii mającej na celu zmniejszenie ryzyka rozprzestrzeniania się biotypów chwastów odpornych na herbicydy oraz sposobów ich zwalczania, jeśli takowe wystąpiły. Przedmiotem badań są 4 gatunki chwastów występujących głównie w uprawie zbóż, a mianowicie: miotła zbożowa (*Apera spica-venti*), wyczyniec polny (*Alopecurus myosuroides*), mak polny (*Papaver rhoeas*), chaber bławatek (*Centaurea cyanus*).



Aktualnie mój udział w projekcie polega głównie na koordynowaniu badań wykonywanych przez poszczególnych konsorcjantów (menadżer projektu), ale także na wykonywaniu testów biologicznych w celu identyfikacji biotypów odpornych i opracowywaniu strategii antyodpornościowej. Jestem także osobą wyznaczoną do kontaktów z NCBR.

Rokrocznie pełnię rolę opiekuna praktykantów i stażystów w Zakładzie Badania Środków Ochrony Roślin oraz Zakładzie Herbologii i Techniki Ochrony Roślin. Będąc w latach 2013–2014 oraz 2015–2016 na stanowisku asystenta zostałam najwyżej ocenionym pracownikiem Instytutu na tym stanowisku. Dwukrotnie otrzymywałam nagrodę dla najlepszych doktorantów IOR–PIB. Ponadto otrzymywałam wielokrotnie dotacje celowe na prowadzenie badań, przyznawane młodym pracownikom Instytutu. Nawiązałam także współpracę z innymi jednostkami naukowymi. Od kilku lat, na zaproszenie uczelni, prowadzę kilka wykładów w semestrze dla studentów Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej oraz Wydziału Rolnictwa i Bioinżynierii Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu.

O znaczeniu moich badań świadczą liczne publikacje zamieszczone w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym oraz zgłoszenia patentowe i uzyskane patenty. W ciągu 8 lat pracy w Instytucie opublikowałam wraz ze współpracownikami 31 oryginalnych prac w wydawnictwach indeksowanych przez Journal Citation Reports, których sumaryczny Impact Factor wynosi 66,27. Ponadto jestem współautorką 39 patentów oraz 17 zgłoszeń patentowych. Posiadam w swym dorobku także 73 doniesienia konferencyjne.

Wyrazem uznania dla moich badań był także fakt, że w 2014 roku zostałam laureatką konkursu na stypendium Miasta Poznania przyznawane młodym, wyróżniającym się badaczom z poznańskiego ośrodka naukowego oraz na stypendium przyznawane przez Wojewódzki Urząd Pracy w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki. W 2016 roku zostałam nagrodzona odznaką honorową „Zasłużony Dla Rolnictwa” przyznawaną przez Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi.

6. Dorobek naukowy w liczbach/ Wybrane wskaźniki bibliometryczne dorobku publikacyjnego

L.p.	Parametr	Liczba	Punkty wg MNiSW	Impact Factor
1	Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego	6	134	8,9
2	Publikacje nie wchodzące w skład osiągnięcia naukowego	24	631	57,37
		$\Sigma = 31$	$\Sigma \text{ pkt} = 795$	$\Sigma \text{ IF} = 66,27$
3	Publikacje po doktoracie	18	485	41,37
4	Publikacje przed doktoratem	12	310	24,9
5	Patenty wchodzące w skład osiągnięcia naukowego	12		
6	Patenty nie wchodzące w skład osiągnięcia naukowego	27		
7	Zgłoszenia patentowe	17		
8	Postery i referaty na konferencjach międzynarodowych	5		
9	Referaty na konferencjach krajowych	14		
10	Postery na konferencjach krajowych	53		

Katarzyna Marcinkowska

 Podpis Wnioskodawcy