

**Dr inż. Monika Tabak**

**Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej**

**Wydział Rolniczo-Ekonomiczny**

**Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kollątaja w Krakowie**

**Załącznik 3**

**Autoreferat przedstawiający opis dorobku i osiągnięć naukowych,  
w języku polskim**

**Załącznik 3**

**Autoreferat przedstawiający opis dorobku i osiągnięć naukowych,  
w języku polskim**

**1. Imię i nazwisko: Monika Tabak**

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

**a) Tytuł magistra inżyniera biotechnologii w zakresie biotechnologii stosowanej**

Miejsce uzyskania: Akademia Rolnicza im. Hugona Kołłątaja w Krakowie, Międzywydziałowe Studium Biotechnologii

Data uzyskania: 19 czerwca 2007 r. (studia ukończone z wyróżnieniem)

Tytuł pracy magisterskiej: Przemiany związków azotu i fosforu oraz zmiany aktywności mikrobiologicznej gleby po zastosowaniu odpadowych materiałów organicznych

Promotor: prof. dr hab. inż. Barbara Filipek-Mazur

**b) Przygotowanie pedagogiczne, Studium Pedagogiczne dla Absolwentów Szkół Wyższych**

Miejsce uzyskania: Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Centrum Pedagogiki i Psychologii

Data uzyskania: 2011 r.

**c) Stopień doktora nauk rolniczych w zakresie agronomii, w specjalności chemia rolna, ochrona środowiska**

Miejsce uzyskania: Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie, Wydział Rolniczo-Ekonomiczny

Data uzyskania: 28 września 2011 r. (wyróżnienie rozprawy doktorskiej)

Tytuł pracy doktorskiej: Wpływ nawożenia materiałami organicznymi na plonowanie kukurydzy oraz właściwości chemiczne i biologiczne gleby

Promotor: prof. dr hab. inż. Barbara Filipek-Mazur

Recenzenci: prof. dr hab. inż. Florian Gambuś, prof. dr hab. inż. Stanisław Baran

**d) 3-tygodniowy intensywny kurs szkoleniowy „Entrepreneurial soft skills and train the trainer program for PhDs and young scientists”**

Miejsce uzyskania: The University of Alberta, Kanada

Data uzyskania: listopad 2015 r.

Kurs „train-the-trainer course” odbył się w ramach projektu „Organizacja i przeprowadzenie dwutygodniowych kursów wyjazdowych dla 500 doktorantów i młodych naukowców z zakresu przedsiębiorczości oraz umiejętności miękkich niezbędnych do współpracy z gospodarką pn. TransFormation.doc” zrealizowanego w ramach projektu systemowego nr: POIG.01.01.03-00-001/08 „Wsparcie systemu zarządzania badaniami naukowymi oraz ich wynikami”, finansowanego ze środków Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007-2013.

**3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych**

10.2011-09.2012: **starszy technik**, Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej, Wydział Rolniczo-Ekonomiczny, Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie

10.2011-05.2014: **asystent naukowo-dydaktyczny**, Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej, Wydział Rolniczo-Ekonomiczny, Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie

Od 05.2014: **adiunkt naukowo-dydaktyczny**, Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej, Wydział Rolniczo-Ekonomiczny, Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie

**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. 2017 r. poz. 1789)**

**a) tytuł osiągnięcia naukowego:**

**Plonotwórcza i środowiskowa rola siarki siarczanowej oraz możliwości wykorzystania pulpy siarkowej do poprawy zasobności gleb w siarkę przyswajalną**

**b) publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego:**

Publikacje	IF	Punkty <sup>1</sup>
<b>b.1.</b> Filipek-Mazur B., <b>Tabak M.</b> , Gorczyca O. 2017. Siarka w glebach województwa małopolskiego – ocena zasobności i modelowanie zawartości pierwiastka w glebach. Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie, 17, 2(58), 51-68.	–	10
<b>b.2.</b> Lepiarczyk A., Filipek-Mazur B., <b>Tabak M.</b> , Joniec A. 2013. Wpływ nawożenia azotem i siarką na plonowanie i skład chemiczny ziarna kukurydzy. Część I. Wielkość i komponenty plonu ziarna kukurydzy. Fragmenta Agronomica, 30(3), 115-122.	–	5
<b>b.3.</b> Filipek-Mazur B., Lepiarczyk A., <b>Tabak M.</b> 2013. Wpływ nawożenia azotem i siarką na plonowanie oraz skład chemiczny ziarna kukurydzy. Część II. Zawartość azotu i siarki. Fragmenta Agronomica, 30(4), 29-35.	–	5
<b>b.4.</b> <b>Tabak M.</b> , Lepiarczyk A., Filipek-Mazur B., Bachara P. Ammonium nitrate enriched with sulfur influences wheat yield and soil properties. Plant, Soil and Environment, 65(4), 211-217. DOI: 10.17221/44/2019-PSE.	1,421	25
<b>b.5.</b> Filipek-Mazur B., <b>Tabak M.</b> , Koncewicz-Baran M., Bobowiec A. 2019. Mineral fertilizers with iron influence spring rape, maize and soil properties. Archives of Agronomy and Soil Science, DOI: 10.1080/03650340.2019.1571268.	2,254	25
<b>b.6.</b> Bobowiec A., <b>Tabak M.</b> 2018. The effect of waste sulfur obtained during biogas desulfurization on the availability of selected trace elements in soil. Geology, Geophysics & Environment, 44(4), 345-355. DOI: 10.7494/geol.2018.44.4.345.	–	14
<b>b.7.</b> <b>Tabak M.</b> , Filipek-Mazur B. 2018. Effect of the fertilizer application method on soil abundance in available sulfur. Agricultural Engineering, 22(4), 81-88. DOI: 10.1515/agriceng-2018-0039.	–	10

<sup>1</sup> liczba punktów według wykazów czasopism punktowanych publikowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, zgodnie z rokiem opublikowania pracy

Sumaryczny IF prac, zgodnie z rokiem opublikowania, wynosi **3,675**. Suma punktów według wykazów czasopism punktowanych publikowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego wynosi **94**. Opis mojego udziału, w tym procentowego, w wykonaniu powyższych prac zawiera załącznik 4, p. I.B. Prace i oświadczenia wszystkich

współautorów, określające indywidualny wkład każdego z nich w ich powstanie, stanowią załącznik 5 wniosku.

### **c) omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania**

#### **Wprowadzenie**

Niedobór siarki jest powszechnym zjawiskiem w wykorzystywanych rolniczo glebach w Europie (Matejko i in. 2009, Scherer 2009). W polskich glebach ornych niedobór siarki stwierdzany jest powszechnie, od wielu lat. Zgodnie z wynikami badań monitoringowych prowadzonych w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska, w 1995 roku średnia zawartość siarki przyswajalnej w glebach ornych w Polsce wyniosła  $13,8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , a mediana  $12,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Monitoring...). W kolejnych latach wartości podanych parametrów ulegały zmniejszeniu, osiągając w 2015 roku odpowiednio  $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  i  $8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . W 2015 roku aż 92% gleb cechowało się niską zawartością siarki siarczanowej.

Jedną z najważniejszych przyczyn niedoboru siarki w glebach jest ograniczenie emisji do atmosfery związków siarki ze źródeł antropogenicznych, głównie z procesów spalania (Vega i in. 2018). Znaczna emisja ditlenku siarki do atmosfery przekładała się na silną depozycję siarki na powierzchnię gleb. W Polsce całkowita emisja dwutlenku siarki w 1980 roku przekraczała 4000 Gg, w 1990 roku wyniosła 3210 Gg, w 2000 roku – 1511 Gg, w 2010 roku – 866 Gg, a w 2016 roku – 582 Gg (Ochrona środowiska 2008, Ochrona środowiska 2018, Raport 2007). Obecnie depozycja siarki na powierzchnię gleb wynosi z reguły od kilku do około dwudziestu kilogramów na hektar rocznie (Jakubus 2008 na podstawie różnych źródeł, Kaczor i Zuzńska 2009 za Klikocką 2005). Zgodnie z przewidywaniami, taka tendencja utrzyma się w krajach Unii Europejskiej przynajmniej do 2050 roku (Engardt i in. 2017). Taki sam trend zmian obserwuje się obecnie w Ameryce Północnej. Wyjątek stanowi Azja, gdzie do środowiska emitowane są duże dawki ditlenku siarki (Klimont i in. 2013, Smith i in. 2011). Jednak i tam podejmuje się obecnie działania mające na celu ograniczenie emisji siarki (Klimont i in. 2013, Smith i in. 2011), a przez to ochronę środowiska (w tym zwłaszcza zmniejszenie jego zakwaszenia). Kolejną przyczyną niedoboru siarki w glebach jest jej odprowadzanie z plonami roślin. Zapotrzebowanie roślin krzyżowych na siarkę wynosi  $40\text{-}80 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ , roślin motylkowych i buraków cukrowych  $30\text{-}40 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ , a kukurydzy i zbóż do około  $25 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$  (Szulc 2008 na podstawie różnych

źródła). Siarczany ulegają również wymyciu w głąb profilu glebowego, a roczne straty wynoszą z reguły od kilku do kilkudziesięciu  $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$  (Jakubus 2008 na podstawie różnych źródeł). Deficyt siarki w glebach pogłębia się także na skutek ograniczania wykorzystania nawozów naturalnych oraz nawozów mineralnych zawierających siarkę jako balast (np.: superfosfatu prostego) i pestycydów zawierających siarkę (Kaczor i Zuzańska 2009).

Fizjologiczne znaczenie siarki wynika przede wszystkim z jej udziału w budowie białek. Siarka jest składnikiem aminokwasów (metioniny, cysteiny, cystyny) budujących łańcuchy polipeptydowe, występuje także w mostkach siarczkowych niezbędnych do stworzenia odpowiedniej struktury białek. Związki organiczne zawierające siarkę (np.: glutation, ferredoksyna, fitochelatyny, koenzymA, tiamina, biotyna) biorą udział m.in. w procesach oddychania, fotosyntezy, biologicznego wiązania azotu czy detoksykacji metali ciężkich (Kopcewicz i Lewak 2002). Nawożenie siarką jest ważne dla uzyskania plonu o odpowiedniej wielkości (Barczak i Nowak 2010, Inal i in. 2003) i jakości, a korzystne działanie tego pierwiastka uwidacznia się zwłaszcza na terenach o niskiej zasobności w siarkę. Wykazano wpływ nawożenia siarką między innymi na zawartość białka, glutenu i aminokwasów siarczkowych w ziarnie pszenicy oraz na parametry wypiekowe (Järvan i in. 2008), zawartość tłuszczu w nasionach rzepaku (Barczak i in. 2019), cukru i skrobi w bulwach ziemniaka (Sharma i in. 2011), substancji aromatycznych w cebuli (Thangasamy i in. 2013). Niedobór siarki przekłada się na obniżenie efektywności wykorzystania azotu przez rośliny (Fotyma 2003, Podleśna i in. 2017). Optymalne nawożenie siarką prowadzi do ograniczenia gromadzenia azotu mineralnego w tkankach roślin, do zwiększenia zawartości białka i udziału zawartości azotu białkowego w zawartości azotu ogółem (Barczak i Nowak 2010). Prawidłowe zaopatrzenie w siarkę jest ważne dla zapewnienia optymalnej aktywności enzymów zawierających siarkę i biorących udział w biosyntezie białka (Jakubus 2008). Nawożenie siarką prowadzi do zwiększenia zawartości tego pierwiastka w biomacie (Barczak i in. 2011, Inal i in. 2003, Jankowski i in. 2015, Kulczycki 2003), wpływa także na zawartość innych pierwiastków. Zwraca się na przykład uwagę na dodatnią korelację pomiędzy pobraniem żelaza przez rośliny a ich zaopatrzeniem w siarkę (Rahman i in. 2011, Sharma i in. 2016). Oba pierwiastki są składnikami białek żelazowo-siarczkowych, funkcjonujących między innymi w łańcuchu oddechowym (Balk and Pilon 2011).

Obecnie podstawowym źródłem siarki dla roślin są nawozy mineralne wzbogacone w ten składnik. Na rynku dostępne są stałe i płynne nawozy mineralne, głównie zawierające siarkę siarczanową. Źródłem siarki mogą również materiały odpadowe zasobne w ten

pierwiastek – nie tylko bezpośrednio dostępną dla roślin formę siarczanową, ale również formę organiczną i formę elementarną (pierwiastkową).

Jednym z odpadów o potencjalnej możliwości przyrodniczego (w tym rolniczego) wykorzystania jest pulpa siarkowa, która powstaje w procesie odsiarczania biogazu (otrzymywanego podczas fermentacji odpadów organicznych) (Żarczyński i in. 2015). W Polsce odsiarczanie biogazu przeprowadza się między innymi metodą Biosulfex, opartą na zastosowaniu żelaza i ligandu organicznego EDTA. Ta metoda należy do najczęściej wykorzystywanych do oczyszczania gazu pochodzącego z fermentacji osadów ściekowych (Kociołek-Balawejder i Wilk 2011). Pulpa siarkowa zawiera elementarną formę siarki. Pulpa nie jest wymieniona w rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie procesu odzysku R10 (Rozporządzenie 2015), dlatego niemożliwe jest bezpośrednio jej wykorzystanie do poprawy właściwości gleby. Może jednak stanowić dodatek wzbogacający inne materiały w siarkę, a powstały produkt – po spełnieniu wymagań prawnych – może uzyskać status nawozu lub środka poprawiającego właściwości gleby. Obecnie pulpa siarkowa jest odpadem, którego utylizacja stanowi koszt dla oczyszczalni ścieków. Jeśli odpad nie jest przekazywany firmom zewnętrznym, bywa gromadzony na terenie oczyszczalni. Warto zaznaczyć, że odpadowa pulpa siarkowa jest odpadem o bardzo dużej zawartości siarki (z reguły około 80-90% w suchej masie), ładunek pierwiastka gromadzony w postaci odpadu jest więc znaczny. Jedną z oczyszczalni wytwarzających przedmiotowy odpad jest Oczyszczalnia Ścieków „Czajka” należąca do przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji w Warszawie S.A. Zakład jest obecnie jedną z największych i najnowocześniejszych oczyszczalni ścieków w Polsce. Odpad siarkowy wytwarzany jest w zakładzie od 2012 roku. W latach 2012-2016 roczna produkcja pulpy w zakładzie wynosiła od kilku do prawie 50 ton, łącznie osiągając w podanym okresie 135 ton (dane niepublikowane). Podsumowując, możliwość rolniczego zagospodarowania pulpy przełożyłaby się na poprawę rachunku ekonomicznego zakładów, pozwoliłaby też na powrót siarki (cennej, biorąc pod uwagę jej niedobór w glebach) do środowiska.

Siarka pierwiastkowa ulega biochemicznemu utlenieniu do formy siarczanowej. Intensywność procesu utleniania zależy między innymi od wartości pH środowiska, ważne są także temperatura i wilgotność (optymalne parametry: pH 6,0-7,0, 20-30°C, wilgotność około 60%) (Hoffman i in. 2014). Proces prowadzony jest przez drobnoustroje z gatunku *Acidithiobacillus thiooxidans*, a także przez inne mikroorganizmy wyposażone w odpowiedni układ enzymatyczny. Stopniowe uwalnianie siarki siarczanowej może być korzystne w warunkach nawożenia gleb podatnych na wymywanie siarczanów (Klikocka i Sachajko 2011). Utlenianiu siarki towarzyszy zmniejszenie wartości pH środowiska (Yang i in. 2010),

w rezultacie zmianie ulega dostępność innych pierwiastków. Ten mechanizm wykorzystywany może być do poprawy zasobności gleb w składniki pokarmowe, niesie jednak również ryzyko zanieczyszczenia środowiska pierwiastkami śladowymi (obecnymi w glebie lub wprowadzanymi razem z nawozem czy materiałem odpadowym) i niekorzystnie oddziałuje na dostępność makroelementów oraz na biologiczne właściwości gleb. Ograniczaniu zakwaszania służy wapnowanie; regulacja odczynu gleby ma również korzystny wpływ na aktywność drobnoustrojów utleniających siarkę.

Przyrodnicze wykorzystanie odpadów wpisuje się w szeroko promowany obecnie trend gospodarki o obiegu zamkniętym i tworzenia technologii bezodpadowych. Zastosowanie dodatków zwiększających efektywność stosowania odpadów stanowi dodatkową wartość – w literaturze wskazuje się na przykład na możliwość mieszania pulpy siarkowej i mączki fosforytowej (Jazaeri i in. 2016, Stanisławska-Głubiak i in. 2012).

### **Cel i zakres badań**

W ramach przeprowadzonych badań zrealizowano 3 cele badawcze (odpowiadające 3 etapom prowadzenia badań).

- Etap I: celem badań było określenie siły i kierunku zależności między zawartością siarki ogółem i siarki siarczanowej a wartością pH gleb, zawartością części spławialnych, węgla organicznego i azotu ogółem w glebach; celem badań było ponadto wykorzystanie tych zależności do opracowania modeli zawartości siarki w glebach o zróżnicowanym użytkowaniu.

Materiał badawczy stanowiły próbki gleb pól uprawnych, łąkowych i leśnych pobrane z terenu województwa małopolskiego. W badaniach oceniono zasobność gleb w siarkę ogółem i siarkę siarczanową oraz określono korelacje z innymi właściwościami gleb.

- Etap II: badania przeprowadzono w celu określenia wpływu nawożenia nawozami mineralnymi zawierającymi siarkę siarczanową na wielkość i strukturę plonu roślin, skład chemiczny tego plonu i ilość pobranych składników oraz na wartość pH gleby.

Założony cel zrealizowano w warunkach doświadczenia wazonowego i doświadczeń polowych. Oceniono wpływ nawożenia siarką siarczanową stosowaną jako uzupełnienie nawozów azotowych, w tym wzbogaconych w mikroelement (żelazo).



- Etap III: celem badań było określenie możliwości wykorzystania odpadowej pulpy siarkowej (zawierającej siarkę pierwiastkową) jako źródła siarki przyswajalnej.

W ramach tego etapu określono efektywność utleniania siarki elementarnej do siarczanowej w glebach o zróżnicowanych właściwościach (kategorii agronomicznej, wartości pH). Określono także wpływ aplikacji pulpy siarkowej na zakwaszenie gleby i dostępność pierwiastków śladowych. Ponadto, na przykładzie mieszaniny pulpy i mączki fosforytowej, przeanalizowano efekty mieszania pulpy z innym materiałem.

## Opis wyników badań

### Etap I

W pracy **b.1** przedstawiono wyniki badań właściwości 100 próbek gleb o zróżnicowanym użytkowaniu (pole uprawne, łąka, las) pochodzących z terenu województwa małopolskiego. Oznaczono następujące właściwości gleb: skład granulometryczny, wartość  $pH_{KCl}$  oraz zawartość węgla organicznego, azotu ogółem, siarki ogółem i siarki siarczanowej; wykorzystano metody analityczne standardowo stosowane w laboratoriach chemiczno-rolniczych. Gleby województwa małopolskiego zawierały średnio 401 mg siarki ogółem i 38,9 mg siarki siarczanowej w 1 kg s.m., przy przedziałach zawartości odpowiednio 74-1425 mg i 5,0-172,5 mg  $\cdot$  kg<sup>-1</sup> s.m. Ocenę zasobności gleb w siarkę wykonano w oparciu o wytyczne podane przez Kabatę-Pendias i in. (1995). Zdecydowana większość analizowanych próbek gleb cechowała się niską i średnią zawartością obu form siarki. Około 1/3 wszystkich analizowanych próbek charakteryzowała się wysoką lub bardzo wysoką zawartością siarki siarczanowej.

Opisując właściwości gleb, próbki podzielono na grupy w oparciu o trzy kryteria: kategorię agronomiczną gleby, odczyn gleby oraz sposób użytkowania stanowiska. Uzyskane wyniki opracowano statystycznie, podając wartości: średniej arytmetycznej, zakresu (jako wartości minimum i maksimum), odchylenia standardowego (SD) i współczynnika zmienności (CV). Przeprowadzono także jednoczynnikową analizę wariancji, a istotność zróżnicowania wartości średnich (obliczonych dla poszczególnych sposobów użytkowania) określono, stosując test Duncana, przy poziomie istotności  $\alpha \leq 0,05$ . Drugim etapem statystycznej analizy wyników było obliczenie wartości współczynnika korelacji prostej ( $r$ ) między badanymi parametrami, w celu określenia siły i kierunku zależności między właściwościami gleb; następnie wyznaczono równania regresji prostej między zawartością siarki a wybranymi właściwościami gleb. W ostatnim etapie analizy statystycznej opracowano

modele regresji liniowej wielorakiej dla zawartości siarki ogółem i siarczanowej w glebach. Do statystycznego opracowania wyników wykorzystano program Statistica 10 (StatSoft, Inc.), którego wersję wykorzystywano również opracowując wyniki pozostałych badań opisanych w autoreferacie.

Należy podkreślić, że ważną częścią pracy było wykonanie oceny zasobności gleb w siarkę w zależności od kierunku użytkowania tych gleb. Uwzględnienie w badaniach trzech kierunków użytkowania (pole uprawne, łąka, las) nie jest często spotykaną praktyką, a umożliwia całościową ocenę właściwości gleb danego rejonu. W pracy przedstawiono charakterystykę gleb konkretnego regionu – województwa małopolskiego – co również stanowi o wartości artykułu. W literaturze naukowej stosunkowo niewiele jest opracowań poświęconych konkretnym rejonom geograficznym lub administracyjnym. Poza opracowaniem statystycznym, uzyskane wyniki opracowano również graficznie, przygotowując mapy zasobności gleb województwa małopolskiego w siarkę. Do sporządzenia map wykorzystano program Surfer 8 (Golden Software, Inc.).

Wykazano, że gleby pól uprawnych cechowały się istotnie mniejszą zawartością siarki ogółem od gleb leśnych i łąkowych, stwierdzono też zróżnicowanie zawartości siarki ogółem w zależności od kategorii agronomicznej gleb. Jednocześnie nie wykazano istotnych statystycznie zmian zawartości siarki siarczanowej w glebach w zależności od kategorii agronomicznej i sposobu użytkowania tych gleb, zawartość siarki przyswajalnej zależała natomiast od zakwaszenia gleb (średnia zawartość siarki siarczanowej w glebach zasadowych była istotnie statystycznie większa od zawartości oznaczonej w glebach bardzo kwaśnych i kwaśnych). W zależności od sposobu grupowania próbek, zawartość siarki siarczanowej stanowiła średnio 8-13% zawartości siarki ogółem. Prawie 2/3 analizowanych próbek gleb cechowała się wartością stosunku zawartości węgla organicznego do siarki ogółem wskazującą na możliwość wystąpienia względnego niedoboru siarki.

W kolejnym etapie analizy zebranych wyników, w celu określenia siły i kierunku zależności między właściwościami gleb, obliczono wartości współczynnika korelacji prostej ( $r$ ) między badanymi parametrami (w ramach zbiorów danych otrzymanych dla gleb ornych, łąkowych i leśnych). Wyznaczono także równania regresji prostej dla zależności między zawartością siarki a wybranymi właściwościami gleb. W odniesieniu do wszystkich badanych siedlisk stwierdzono bardzo istotną dodatnią korelację między zawartością węgla organicznego i azotu ogółem w glebach (wartości współczynnika korelacji od 0,911 do 0,970). Wartość współczynnika korelacji między zawartością siarki ogółem i siarki siarczanowej wynosiła 0,604 w glebach pól uprawnych, 0,671 w glebach leśnych i 0,779

w glebach łąkowych (wszystkie wartości istotne statystycznie). W glebach leśnych i łąkowych wykazano bardzo silne korelacje pomiędzy zawartością siarki ogółem i siarki siarczanowej a zawartością węgla organicznego i azotu ogółem (od 0,645 do 0,886, przy czym większe wartości stwierdzono w przypadku gleb leśnych); takich zależności nie stwierdzono w odniesieniu do gleb pól uprawnych. Zawartość siarki ogółem w glebach leśnych była istotnie dodatnio skorelowana z zawartością części spławialnych ( $r = 0,563$ ). Ponadto w glebach łąkowych i glebach pól uprawnych zawartość siarki siarczanowej była istotnie ujemnie skorelowana ze stężeniem jonów wodorowych (odpowiednio  $-0,358$  i  $-0,361$ ).

Ostatnim etapem statystycznego opracowania uzyskanych wyników było opracowanie modeli regresji liniowej wielorakiej dla zawartości siarki ogółem i siarczanowej w glebach (zmiennie do modelu dobierano metodą krokową postępującą). Do budowy modelu zawartości siarki ogółem w glebach wykorzystano zawartość węgla organicznego, azotu ogółem, części spławialnych oraz stężenie jonów wodorowych, a do budowy modelu zawartości siarki siarczanowej w glebach – również zawartość siarki ogółem. Łącznie opracowano sześć modeli – po trzy (uwzględniono sposób użytkowania terenu) dla zawartości każdej badanej formy siarki. Modele zawartości siarki ogółem w glebach wyjaśniały badane zależności w 8-69%, a modele zawartości siarki siarczanowej w 43-90%. Najlepiej zmienność badanych parametrów wyjaśniały modele dla gleb leśnych, w mniejszym stopniu dla gleb łąkowych, a w najmniejszym stopniu dla gleb pól uprawnych. Zasobność gleb pól uprawnych w składniki pokarmowe jest w znacznym stopniu determinowana stosowanym nawożeniem, dlatego wpływ naturalnych czynników na zawartość składników pokarmowych był mniej widoczny.

## Etap II

W pracach **b.2** i **b.3** przedstawiono wyniki trzyletniego doświadczenia polowego, w ramach którego analizowano działanie dwóch nawozów azotowo-siarkowych: nawozu A (saletrosiarczanu amonu zawierającego 26% N w formie azotanowej i amonowej oraz 13% S w formie siarczanowej) oraz nawozu B (zawierającego 10% N w postaci amonowej oraz 14% S w postaci siarczanowej). Jako odniesienie zastosowano obiekt bez nawożenia oraz z nawożeniem saletrą amonową zawierającą 34% N. Każdy z nawozów zastosowano w dwóch dawkach, odpowiadających  $120 \text{ kg N} \cdot \text{ha}^{-1}$  i  $160 \text{ kg N} \cdot \text{ha}^{-1}$ . W całym okresie prowadzenia doświadczenia rośliną testową była kukurydza zbierana w fazie pełnej dojrzałości ziarna. Oznaczenia wielkości i struktury plonu rośliny testowej oraz zawartości

azotu i siarki w ziarnie wykonano standardowymi metodami. Badania prowadzono we współpracy z Zakładami Azotowymi w Tarnowie-Mościcach S.A. – obecnie Grupą Azoty S.A., czyli spółką wchodzącą w skład grupy kapitałowej Grupa Azoty, należącej do największych europejskich producentów nawozów mineralnych. Efektem przeprowadzonych badań było wprowadzenie na rynek nowego nawozu azotowo-siarkowego Saletrosanu® 26 (saletrosiarczanu amonu zawierającego 26% N i 13% S), jednego z czołowych nawozów producenta pod względem wartości sprzedaży. Obecnie nawóz sprzedawany jest również w innych, poza Polską, krajach Unii Europejskiej.

Wielkość i komponenty plonu kukurydzy przedstawiono w pracy **b.2**. Największy średni z trzech lat plon ziarna kukurydzy ( $13,6 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$ ) zebrano z gleby nawożonej nawozem A (saletrosiarczanem amonu zawierającym 26% N i 13% S) w dawce odpowiadającej  $160 \text{ kg N} \cdot \text{ha}^{-1}$ . Istotnie mniejszy był plon roślin nawożonych saletrą amonową w dawce  $120 \text{ N} \cdot \text{ha}^{-1}$  oraz nawozem B w dawce  $160 \text{ kg N} \cdot \text{ha}^{-1}$ , a także roślin nienawożonych. Dla żadnego z nawozów nie stwierdzono istotnego zróżnicowania wielkości plonu ziarna w zależności od dawki tego nawozu. Ziarno roślin nawożonych saletrą amonową i nawozem A w dawce  $120 \text{ N} \cdot \text{ha}^{-1}$  cechowało się istotnie najmniejszą wilgotnością (odpowiednio 28,5% i 28,2%). Jedynie nawożenie nawozem A w dawce  $120 \text{ N} \cdot \text{ha}^{-1}$  nie wpłynęło istotnie na liczbę kolb zebranych z jednostki powierzchni, a nawozem B (w tej samej dawce) – na masę tysiąca ziaren. Zastosowanie pozostałych rodzajów nawożenia istotnie dodatnio oddziaływało na strukturę plonu kukurydzy, jedynie liczba ziaren w kolbie nie zależała istotnie od zastosowanego nawożenia. Wielkość i struktura plonu kukurydzy zależały nie tylko od zastosowanego nawożenia, ale także od roku badań, a więc warunków pogodowych.

Analizę wyników przeprowadzonych badań dotyczących nawożenia kukurydzy siarką siarczanową kontynuowano w pracy **b.3**. Spośród zastosowanych nawozów, w największym stopniu gromadzeniu zarówno azotu, jak i siarki w ziarnie kukurydzy sprzyjało nawożenie nawozem A. Średnia z trzech lat badań zawartość azotu w ziarnie wynosiła  $13,2 \text{ g}$  oraz  $13,1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  s.m. dla dawek odpowiednio  $120 \text{ kg}$  i  $160 \text{ kg N} \cdot \text{ha}^{-1}$  (konsekwencją dużej zawartości azotu była duża zawartość białka ogółem w ziarnie kukurydzy). Zawartość siarki wynosiła odpowiednio  $0,86 \text{ g}$  i  $0,87 \text{ g S} \cdot \text{kg}^{-1}$  s.m. Duża zawartość azotu i siarki w ziarnie, a jednocześnie korzystne plonotwórcze działanie nawozu, skutkowały dużym pobraniem pierwiastków z gleby nawożonej nawozem A. Największe sumaryczne ilości azotu i siarki zostały pobrane przez ziarno roślin nawożonych nawozem A w dawce  $120 \text{ kg N} \cdot \text{ha}^{-1}$ , wynosiły odpowiednio  $396,9 \text{ kg N} \cdot \text{ha}^{-1}$  i  $26,5 \text{ kg S} \cdot \text{ha}^{-1}$ . Zróżnicowanie składu chemicznego roślin wynikające z aplikacji dwóch dawek poszczególnych nawozów było małe.

Kolejne doświadczenie polowe również dotyczyło wpływu nawożenia saletrosiarczanem amonu na wielkość i jakość plonu roślin, ponadto określono wpływ nawożenia na właściwości gleby. W badaniach analizowano działanie nawozu o nowej formule, zawierającego 30% N i 6% S, w porównaniu do działania dostępnego na rynku nawozu zawierającego 26% N i 13% S, a także w porównaniu do działania saletry amonowej. Jako odniesienie zastosowano również obiekt bez nawożenia. Doświadczenie polowe prowadzono przez trzy sezony wegetacyjne, w każdym sezonie rośliną testową była pszenica ozima. Oznaczenia wielkości i jakości plonu rośliny testowej oraz wartości pH i zawartości azotu i siarki w glebie wykonano standardowymi metodami.

Największy średni z trzech lat plon ziarna pszenicy ( $8,27 \text{ Mg} \cdot \text{ha}^{-1}$ ) uzyskano po zastosowaniu  $200 \text{ kg N} \cdot \text{ha}^{-1}$  i  $40 \text{ kg S} \cdot \text{ha}^{-1}$  w formie mieszanki saletry amonowej i siarczanu amonu o zawartości 30% N i 16% S (**b.4**). Z reguły nie wykazano istotnego zróżnicowania wielkości plonu w zależności od rodzaju i dawki nawozu zawierającego siarkę. Średnią (dla trzech lat badań) największą zawartość białka (13,9-14,3%) i glutenu (28,3-28,9%) w ziarnie pszenicy odnotowano po zastosowaniu  $250 \text{ kg N}$  na 1 ha, niezależnie od użytego nawozu. Wskaźnik sedymentacyjny Zeleny'ego przyjmował największe wartości ( $45,0\text{-}45,3 \text{ cm}^3$ ) po zastosowaniu obu saletrosiarczanów w dawce  $250 \text{ kg N}$  i  $50 \text{ kg S}$  na 1 ha. Zwiększanie dawki azotu prowadziło do zwiększania zawartości białka i glutenu oraz wartości wskaźnika sedymentacji Zeleny'ego i liczby opadania w ziarnie pszenicy ozimej. Nawożenie saletrosiarczanem amonu o zawartości 30% N i 6% S prowadziło do uzyskania większej zawartości siarki w ziarnie roślin niż zastosowanie saletrosiarczanu zawierającego 26% N i 13% S. Zawartość siarki w ziarnie ulegała zwiększeniu wraz ze zwiększaniem dawek nawozów. Dodatek siarczanu amonu intensyfikował zakwaszające działanie saletry amonowej. Najmniejszą średnią z trzech lat badań wartością pH cechowała się gleba nawożona dawką  $250 \text{ kg N} \cdot \text{ha}^{-1}$  i  $50 \text{ kg S} \cdot \text{ha}^{-1}$  w postaci mieszanki saletry amonowej i siarczanu amonu o zawartości 30% N i 6% S. Zawartość siarki siarczanowej w glebie nawożonej mieszaninami saletry amonowej i siarczanu amonu była z reguły istotnie większa niż zawartość oznaczona w glebie kontrolnej i nawożonej saletrą amonową.

W celu określenia zależności pomiędzy analizowanymi parametrami i rodzajami zastosowanego nawożenia, wyniki opracowano statystycznie, wykonując analizę głównych składowych (PCA – principal component analysis). Wykazano silną dodatnią korelację między dawką siarki stosowanej w nawozach a zawartością siarki siarczanowej w glebie, a także między dawką azotu a wielkością i jakością plonu ziarna pszenicy. Wielkość plonu ziarna pszenicy była silnie dodatnio skorelowana z zawartością siarki w ziarnie. Ponadto

wykazano wpływ roku prowadzenia badań (a więc warunków atmosferycznych) na wartości analizowanych parametrów. Ta obserwacja potwierdza zasadność prowadzenia kilkuletnich doświadczeń nawozowych w celu oceny efektów zastosowanego nawożenia, tym samym potwierdzając wartość badań opisywanych w niniejszym autoreferacie.

W pracy **b.5** ponownie przeanalizowano plonotwórcze działanie siarki siarczanowej, określono także wpływ tej formy siarki na zakwaszenie gleby. Jako źródło siarki siarczanowej ponownie wykorzystano nawóz azotowo-siarkowy zawierający 26% N w formie azotanowej i amonowej oraz 13% S w formie siarczanowej. Odniesienie stanowiły obiekty z zastosowaniem chemicznie czystych soli NPK oraz NPK+S, a także nawozu azotowego zawierającego 27% N w formie azotanowej i amonowej. Dodatkowym elementem badań była analiza działania nawozów wzbogaconych w żelazo, dlatego w schemacie badań uwzględniono również obiekty z użyciem tego pierwiastka w formie schelatowanej (NPK+Fe) oraz w formie siarczanowej, jako dodatek do obu badanych nawozów mineralnych. Badania prowadzono w warunkach trzyletniego eksperymentu wazonowego, w którym rośliną testową w pierwszym roku był rzepak jary, natomiast w dwóch kolejnych latach – kukurydza. W badaniach wykorzystano standardowe metody analityczne.

Nawóz azotowo-siarkowy wzbogacony w żelazo cechował się najlepszym działaniem plonotwórczym, zarówno bezpośrednim, jak i następczym. Jednocześnie potwierdzono korzystne plonotwórcze działanie siarki zastosowanej w pozostałych obiektach. Sumaryczny plon roślin nawożonych siarką był około 2 razy większy od plonu roślin nawożonych bez dodatku siarki. Wykazano także wpływ aplikacji siarki na ilość żelaza pobranego przez rośliny, a najwięcej tego mikroelementu pobrały rośliny nawożone nawozem azotowo-siarkowym wzbogaconym w żelazo. W przeprowadzonych badaniach potwierdzono zakwaszające działanie siarki. Gleba nawożona solami mineralnymi i nawozami z dodatkiem siarki cechowała się istotnie najmniejszą wartością pH. Zwiększenie zakwaszenia gleby prawdopodobnie przyczyniło się do poprawy dostępności żelaza w glebie.

### Etap III

Ostatni etap badań dotyczył możliwości wykorzystania materiału odpadowego o dużej zawartości siarki do poprawy zasobności gleb w ten pierwiastek. Wyniki badań przedstawiono w pracach **b.6** i **b.7**. W badaniach inkubacyjnych jako źródło siarki wykorzystano pulpę siarkową będącą produktem ubocznym procesu odsiarczania biogazu metodą Biosulfex (biogaz uzyskiwany jest w wyniku fermentacji metanowej osadu ściekowego). Dawki siarki ustalono w oparciu o zawartość przyswajalnych form siarki

w glebach przed rozpoczęciem doświadczeń oraz wytyczne dotyczące granicznych zawartości siarki w glebach. Zawartość suchej masy w pulpie wynosiła 54,7%, a zawartość siarki w suchej masie odpadu wynosiła 92%. Pulpa siarkowa jest materiałem zawierającym siarkę w formie elementarnej (pierwiastkowej).

W pracy **b.6** przedstawiono wyniki badań dotyczących wpływu aplikacji pulpy siarkowej na wartość pH gleby, zawartość siarki siarczanowej oraz dostępność pierwiastków śladowych. Doświadczenie inkubacyjne założono na glebie należącej do kategorii agronomicznej gleb średnich. Doświadczenie prowadzono w dwóch seriach: w ramach pierwszej glebę zwapnowano przed dodaniem pulpy (zastosowano dawkę wapna odpowiadającą 1 Hh), w drugiej serii wykorzystano glebę o nieuregulowanym odczynie (odczyn gleby był kwaśny). Dawki pulpy wynosiły 10 mg, 20 mg, 30 mg i 60 mg S · kg<sup>-1</sup> s.m. gleby. Jako odniesienie zastosowano glebę bez dodatków oraz z dodatkiem siarczanu amonu w dawce odpowiadającej 20 mg S · kg<sup>-1</sup> s.m. gleby. Inkubację prowadzono w temperaturze 25 ± 2°C, utrzymując wilgotność gleby na poziomie 60% jej maksymalnej pojemności wodnej. Analizy materiału glebowego przeprowadzono w dniu aplikacji odpadu i po 150 dniach inkubacji, standardowo wykorzystywanymi metodami.

Po 150 dniach inkubacji, w ramach każdej serii doświadczenia istotnie najmniejszymi wartościami pH cechowały się próbki gleby z dodatkiem największej dawki pulpy siarkowej i siarczanu amonu. Nie stwierdzono istotnego zróżnicowania wartości pH gleby pozostałych obiektów (w ramach każdej serii). Wapnowanie ograniczyło zakwaszające działanie siarki. Największą zawartością siarki siarczanowej cechowała się gleba z dodatkiem pulpy siarkowej w największej dawce – w glebie niewapnowanej zawartość siarki siarczanowej uległa zwiększeniu o 40,3 mg, a w glebie wapnowanej o 53,4 mg · kg<sup>-1</sup> s.m. Zabieg wapnowania przyspieszył proces utleniania siarki pierwiastkowej w glebie. Po zakończeniu inkubacji wykazano, że w glebie niewapnowanej utlenieniu uległo 14,3%, 31,8%, 38,4% i 61,3% siarki, natomiast w glebie wapnowanej 100%, 73,9%, 90,6% oraz 98,0% (wprowadzonej odpowiednio w dawkach 10 mg, 20 mg, 30 mg i 60 mg S · kg<sup>-1</sup> s.m.). Zawartość siarki siarczanowej w glebie po zakończeniu inkubacji, zwłaszcza po aplikacji większych dawek pulpy, była podwyższona antropogenicznie. Wykazano, że odpadowa pulpa siarkowa może stanowić źródło siarki przyswajalnej dla roślin, zwłaszcza w glebach o uregulowanym odczynie.

W przeprowadzonym doświadczeniu inkubacyjnym określono także wpływ procesu utleniania siarki pierwiastkowej na dostępność wybranych pierwiastków śladowych. Przyswajalne formy mikroelementów wyekstrahowano przy użyciu roztworu CaCl<sub>2</sub> o stężeniu

$0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . W glebie obu serii stwierdzono zwiększanie zawartości przyswajalnych form cynku, manganu i kadmu wraz ze zwiększaniem dawki pulpy siarkowej, przy czym wapnowanie ograniczyło dostępność pierwiastków. Zawartość przyswajalnych form pozostałych analizowanych pierwiastków (Pb, Cu, Ni, Cr) w glebie była śladowa niezależnie od obiektu i serii doświadczenia.

W pracy **b.7** przedstawiono wyniki kolejnego doświadczenia inkubacyjnego, w którym badano wpływ aplikacji pulpy siarkowej na właściwości gleb. Badania prowadzono na dwóch glebach różniących się kategorią agronomiczną (średniej i ciężkiej). Do każdej gleby pulpę siarkową wprowadzono w dwóch dawkach. Ponadto do każdej gleby wprowadzono mieszaninę pulpy i mączki fosforytowej, również w dwóch dawkach. Dawki pierwiastków wprowadzone do gleby średniej wynosiły 20 mg S i 40 mg S oraz 40 mg P i 80 mg P, w przeliczeniu na 1 kg s.m. Do gleby ciężkiej wprowadzono 30 mg S i 60 mg S oraz 60 mg P i 120 mg P, w przeliczeniu na 1 kg s.m. Odniesienie stanowiły gleby bez dodatków. Analizy laboratoryjne (oznaczenie wartości pH gleb oraz zawartości przyswajalnych form siarki i fosforu) wykonano standardowymi metodami, w dniu wprowadzenia odpadu siarkowego i mączki fosforytowej (po ich aplikacji) oraz po 15, 30, 60 i 90 dniach inkubacji.

W trakcie inkubacji stwierdzono zmniejszenie wartości pH obu gleb (silniejsze w odniesieniu do gleby średniej), niezależnie od badanego obiektu. Gleby z dodatkiem podwójnej dawki pulpy cechowały się z reguły najmniejszymi wartościami pH, jednak zróżnicowanie pomiędzy obiektami nie było znaczne. Zawartość siarki przyswajalnej w glebach z dodatkiem pulpy ulegała zwiększeniu w trakcie prowadzenia doświadczenia. Najwięcej siarki przyswajalnej stwierdzono w glebach z dodatkiem pulpy siarkowej i mączki fosforytowej, zwłaszcza gdy stosowano podwójną dawkę siarki i fosforu. Po zakończeniu doświadczenia zasobność gleby średniej w siarkę przyswajalną po wprowadzeniu pulpy uległa zwiększeniu aż do zawartości podwyższonej antropogenicznie ( $45,6\text{-}67,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ ), co wynikało z dawki wprowadzonej pulpy i stosunkowo wysokiej zasobności gleby średniej przed złożeniem doświadczenia. Zasobność gleby ciężkiej po wzbogaceniu w siarkę była przynajmniej średnia ( $32,0\text{-}59,7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ ). W całym okresie prowadzenia doświadczenia największą zawartością fosforu przyswajalnego cechowały się gleby z dodatkiem mączki fosforytowej zastosowanej w podwójnej dawce. Aplikacja pojedynczej dawki mączki z reguły nie prowadziła do zwiększenia zasobności gleby w fosfor, pomimo jednoczesnego wprowadzenia siarki.



## Wnioski

1. Wśród badanych gleb województwa małopolskiego przeważają utwory o niskiej i średniej zasobności w siarkę ogółem i siarkę siarczanową. Zawartości siarki ogółem, siarki siarczanowej, węgla organicznego i azotu ogółem w glebach są z reguły istotnie dodatnio skorelowane. Opracowane na podstawie wymienionych parametrów modele zawartości siarki ogółem w glebach wyjaśniają badane zależności w 8-69%, a modele zawartości siarki siarczanowej w 43-90%. Zmienność zawartości siarki najlepiej wyjaśniają modele dla gleb leśnych, w mniejszym stopniu dla gleb łąkowych, a w najmniejszym dla gleb pól uprawnych. Zasobność gleb pól uprawnych w składniki pokarmowe jest w znacznym stopniu determinowana stosowanym nawożeniem, dlatego wpływ naturalnych czynników na zawartość składników pokarmowych jest mniej widoczny.
2. Zastosowanie nawozu zawierającego 26% N w formie azotanowej i amonowej oraz 13% S w formie siarczanowej powoduje często lepsze efekty produkcyjne niż zastosowanie nawożenia mineralnego bez siarki oraz nawozu zawierającego 10% N w postaci amonowej oraz 14% S w postaci siarczanowej. Nawożenie nawozem zawierającym 26% N i 13% S prowadzi do uzyskania największej zawartości azotu i siarki w ziarnie kukurydzy oraz do pobrania największych ilości składników z ziarnem roślin. Brak potwierdzenia konieczności zwiększania dawki nawozu azotowo-siarkowego z 120 kg do 160 kg N · ha<sup>-1</sup> dla uzyskania zwiększenia wielkości plonu ziarna i kukurydzy oraz zawartości azotu i siarki w ziarnie.
3. W uprawie pszenicy ozimej stosowanie saletrosiarczanu amonu o zawartości 30% N i 6% S korzystniej oddziałuje na wielkość plonu ziarna i zawartość siarki w tym ziarnie niż stosowanie takiego samego nawozu o zawartości 26% N i 13% S. Zawartość siarki w ziarnie pszenicy ozimej ulega zwiększeniu wraz ze zwiększaniem dawek azotu i siarki w nawozach. Zwiększanie dawki azotu prowadzi ponadto do zwiększania zawartości białka i glutenu oraz wartości wskaźnika sedymentacji Zeleny'ego w ziarnie pszenicy (przy czym na wartość wskaźnika sedymentacji korzystnie oddziałuje uzupełniające nawożenie siarką, zwłaszcza w warunkach stosowania dużych dawek azotu).
4. Zastosowanie nawozu azotowo-siarkowego prowadzi do zwiększenia zakwaszenia gleby i poprawy zasobności gleby w siarkę. Wzbogacenie nawozu azotowo-siarkowego w żelazo skutkuje zwiększeniem zasobności gleby w przyswajalne formy żelaza; poprawa zasobności gleby w żelazo wynika też częściowo z zakwaszającego działania nawozu.

5. Aplikacja odpadowej pulpy siarkowej prowadzi do zmniejszenia wartości pH gleb. Pulpa siarkowa stanowi źródło siarki siarczanowej, a zawartość siarczanów ulega zwiększeniu proporcjonalnemu do dawki odpadu. Zabieg wapnowania przyspiesza tempo utleniania siarki pierwiastkowej do siarczanowej, jednocześnie ogranicza niekorzystne zakwaszające działanie odpadu.
6. Zmiany właściwości gleby po aplikacji odpadu siarkowego obejmują zwiększenie dostępności pierwiastków śladowych (cynku, manganu, kadmu), wykonanie zabiegu wapnowania ogranicza to zjawisko. Zastosowanie podwójnej dawki mączki fosforytowej prowadzi do zwiększenia zasobności gleb w fosfor. Wykorzystanie mączki fosforytowej jako dodatku do odpadowej siarki może być ważnym elementem technologicznym wytwarzania nawozów w oparciu o przedmiotowy odpad. Zaproponowany dodatek pozytywnie wpływa na wartość użytkową materiału.

W przyszłości planowana jest kontynuacja przedstawionych badań. Wskazane jest przeprowadzenie oceny działania pulpy siarkowej w warunkach doświadczenia polowego, prowadzonego w czasie kilku sezonów wegetacyjnych. Zasadne będzie także opracowanie procedury granulacji pulpy (jako samodzielnego materiału oraz w połączeniu z innymi substancjami), co znacznie ułatwi jej aplikację i spowolni przemiany zachodzące w glebie, zmniejszając ryzyko strat składników na drodze wymywania. Jest to ważne w kontekście opracowania w przyszłości formuły i technologii stosowania dostępnego w handlu nawozu opartego o pulpę siarkową. Jeden z aspektów planowanych badań będzie także dotyczył wpływu żelaza znajdującego się w pulpie na plonowanie roślin. W procesie odsiarczania jako katalizator wykorzystywany jest chelat żelaza, dlatego odpad (pulpa siarkowa) może cechować się stosunkowo dużą zawartością tego mikroelementu.

#### **Literatura**

- [1] Balk J., Pilon M. 2011. Ancient and essential: the assembly of iron – sulfur clusters in plants. *Trends in Plant Science*, 16, 218-226.
- [2] Barczak B., Murawska B., Spychaj-Fabisiak E. 2011. Zawartość siarki i azotu w ziarnie kukurydzy w zależności od typu gleby i zastosowanego nawożenia. *Fragmenta Agronomica*, 28(1), 7-14.
- [3] Barczak B., Nowak K. 2010. Oddziaływanie dawki i formy siarki na plonowanie oraz zawartość i plon białka ziarna owsa odmiany Komes. *Fragmenta Agronomica*, 27(1), 14-20.
- [4] Barczak B., Skinder Z., Piotrowski R. 2019. Content and yield of oil in spring rape seeds in conditions of nitrogen and sulphur fertilization. *Journal of Central European Agriculture*, 20(1), 222-237.
- [5] Engardt M., Simpson D., Schwikowski M., Granat L. 2017. Deposition of sulphur and nitrogen in Europe 1900-2050. Model calculations and comparison to historical observations. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 69, 1328945.
- [6] Fotyma E. 2003. Wpływ nawożenia siarką na wykorzystanie azotu z nawozów mineralnych przez rośliny uprawy polowej. *Nawozy i Nawożenie*, 4(17), 117-136.

- [7] Hoffmann J., Skut J., Zmuda J. 2014. Badanie zawartości wybranych form fosforu w częściowo rozłożonych fosforytach wzbogaconych w siarkę. *Proceedings of ECOpole*, 8(2), 513-518.
- [8] Inal A., Günes A., Alpaslan M., Adak M.S., Taban S., Eraslan F. 2003. Diagnosis of sulfur deficiency and effects of sulfur on yield and yield components of wheat grown in Central Anatolia, Turkey. *Journal of Plant Nutrition*, 26(7), 1483-1498.
- [9] Jakubus M. 2008. Siarka w środowisku. Wydawnictwo Akademii Rolniczej im. Augusta Cieszkowskiego, Poznań.
- [10] Jankowski K.J., Kijewski Ł., Groth D., Skwierawska M., Budzyński W.S. 2015. The effect of sulfur fertilization on macronutrient concentrations in the post-harvest biomass of rapeseed (*Brassica napus* L. ssp. *oleifera* Metzg). *Journal of Elementology*, 20(3), 585-597.
- [11] Järvan M., Edesi L., Adamson A., Lukme L., Akk A. 2008. The effect of sulphur fertilization on yield, quality of protein and baking properties of winter wheat. *Agronomy Research*, 6(2), 459-469.
- [12] Jazaeri M., Akhgar A., Sarcheshmehpour M., Mohammadi A.H. 2016. Bioresource efficacy of phosphate rock, sulfur, and *Thiobacillus* inoculum in improving soil phosphorus availability. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 47(11), 1441-1450.
- [13] Kabata-Pendias A., Piotrowska M., Motowicka-Terelak T., Maliszewska-Kordybach B., Filipiak K., Krakowiak A., Pietruch Cz. 1995. Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb. Metale ciężkie, siarka i WWA. PIOŚ, IUNG, Warszawa.
- [14] Kaczor, A., Zuzanska, J. 2009. Znaczenie siarki w rolnictwie. *Chemia, Dydaktyka, Ekologia, Metrologia*, 14(1-2), 69-78.
- [15] Klikocka H., Sachajko J. 2011. Kompleksowa ocena agrotechnologii ziemniaka i pszenżyta jarego. *Acta Agrophysica – Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN w Lublinie. Rozprawy i Monografie*, 4(195), Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN, Lublin.
- [16] Klimont Z., Smith S.J., Cofala J. 2013. The last decade of global anthropogenic sulfur dioxide: 2000-2011 emissions. *Environmental Research Letters*, 8, 014003.
- [17] Kociołek-Balawejder E., Wilk Ł. 2011. Przegląd metod usuwania siarkowodoru z biogazu. *Przemysł Chemiczny*, 90(3), 389-397.
- [18] Kopcewicz J. (red.), Lewak S. (red.). 2002. Fizjologia roślin. Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN.
- [19] Kulczycki G. 2003. Wpływ nawożenia siarką elementarną na plon i skład chemiczny roślin oraz właściwości chemiczne gleby. *Nawozy i Nawożenie*, 4(17), 151-159.
- [20] Matejko M., Dore A.J., Hall J., Dore Ch.J., Błaś M., Kryza M., Smith R., Fowler D. 2009. The influence of long term trends in pollutant emissions on deposition of sulphur and nitrogen and exceedance of critical loads in the United Kingdom. *Environmental Science and Policy*, 12(7), 882-896.
- [21] Monitoring chemizmu gleb ornych Polski. [http://www.gios.gov.pl/chemizm\\_gleb/](http://www.gios.gov.pl/chemizm_gleb/) (dostęp online 31.03.2019)
- [22] Ochrona środowiska 2008. 2008. GUS, Warszawa.
- [23] Ochrona środowiska 2018. 2018. GUS, Warszawa.
- [24] Podleśna A., Podleśny J., Klikocka H. 2017. Wpływ nawożenia siarką i azotem na azotowo-fosforową gospodarkę kukurydzy. *Przemysł Chemiczny*, 6, 1374-1377.
- [25] Rahman M.M., Soaud A.A., Darwish F.A.H., Golam F. 2011. Growth and nutrient uptake of maize plants as affected by elemental sulfur and nitrogen fertilizer in sandy calcareous soil. *African Journal of Biotechnology*, 10(60), 12882-12889.
- [26] Raport z wdrażania w Polsce Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady nr 2001/81/WE z dnia 23 października 2001 w sprawie krajowych pułapów emisji niektórych zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego. 2007. Warszawa. [http://ec.europa.eu/environment/air/pdf/nat\\_prog/poland\\_pl.pdf](http://ec.europa.eu/environment/air/pdf/nat_prog/poland_pl.pdf) (dostęp online 31.03.2019)
- [27] Rozporządzenie. 2015. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 stycznia 2015 r. w sprawie procesu odzysku R10. *Dz.U.* 2015 poz. 132.
- [28] Sharma D.K., Kushwah S.S., Nema P.K., Rathore S.S. 2011. Effect of sulphur on yield and quality of potato (*Solanum tuberosum* L.). *International Journal of Agricultural Research*, 6(2), 143-148.
- [29] Sharma V., Rena V., Kumar D., Pandey R.N., Singh B. 2016. Sulfur regulates iron uptake and iron use efficiency in bread and durum wheat. *Indian Journal of Plant Physiology*, 21, 189-196.
- [30] Scherer H.W. 2009. Sulfur in soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 172, 326-335.
- [31] Smith S.J., van Aardenne J., Klimont Z., Andres R.J., Volke A., Delgado Arias S. 2011. Anthropogenic sulfur dioxide emissions: 1850-2005. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 1101-1116.
- [32] Stanisławska-Głubiak E., Korzeniowska J., Hoffmann J., Kantek K. 2012. Zwiększenie efektywności surowców fosforytowych poprzez dodatek siarki. Cz. 2. Wpływ nawozów fosforytowo-siarkowych na środowisko. *Przemysł Chemiczny*, 91(5), 1000-1005.
- [33] Szulc W. 2008. Potrzeby nawożenia roślin uprawnych siarką oraz metody ich wyznaczania. *Rozprawy Naukowe i Monografie SGGW*, Warszawa.

- [34] Thangasamy A., Sankar V., Lawande K.E. 2013. Effect of sulphur nutrition on pungency and storage life of short day onion (*Allium cepa*). *Indian Journal of Agricultural Sciences*, 83(10), 1086-89.
- [35] Vega F., Alonso-Fariñas B., Baena-Moreno F.M., Rodriguez J.A., Navarrete B. 2018. New trends in coal conversion. Combustion, gasification, emissions, and coking. Woodhead Publishing.
- [36] Yang, Z.H., Stöven, K., Haneklaus, S., Singh, B.R., Schnug, E. 2010. Elemental sulfur oxidation by *Thiobacillus* spp. and aerobic heterotrophic sulfur-oxidizing bacteria. *Pedosphere*, 20(1), 71-79.
- [37] Żarczyński A., Rosiak K., Anielak P., Ziemiński K., Wolf W. 2015. Praktyczne metody usuwania siarkowodoru z biogazu. II. Zastosowanie roztworów sorpcyjnych i metod biologicznych. *Acta Innovations*, 15, 57-71.

## 5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

### a) omówienie osiągnięć sprzed uzyskania stopnia doktora (2007-2011)

Znaczna część prac naukowo-badawczych przeprowadzonych przed uzyskaniem stopnia doktora dotyczyła wpływu biologicznego przekształcenia (kompostowania) materiałów organicznych pochodzenia odpadowego na właściwości tych materiałów. W pracach **II.D.8** i **II.D.11** przedstawiono wyniki doświadczenia, w ramach którego w warunkach laboratoryjnych przeprowadzono kompostowanie mieszanin osadu ściekowego i słomy pszennej oraz osadu ściekowego i popiołu z węgla kamiennego. Proces kompostowania trwał 21 tygodni, w czasie których okresowo pobierano próbki do badań laboratoryjnych. W trakcie kompostowania stwierdzono z reguły zwiększenie zawartości makroelementów i metali ciężkich w kompoście z osadu i słomy, natomiast zmniejszenie w mieszaninie osadu i popiołu. Po zakończeniu kompostowania, zawartość metali ciężkich w kompoście i mieszaninie nie była czynnikiem wykluczającym ich wykorzystanie odpowiednio w rolnictwie i do rekultywacji. W ramach przeprowadzonych badań przeanalizowano także zmiany zawartości węgla związków próchnicznych w mieszaninie osadu ściekowego i słomy w celu oceny dojrzałości wytworzonego kompostu. W trakcie kompostowania, na skutek mineralizacji materii organicznej, stwierdzono zwiększenie zawartości popiołu, natomiast zmniejszenie zawartości węgla organicznego w materiale. Jednocześnie wykazano zwiększenie zawartości węgla wyekstrahowanego mieszaniną  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  i  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$ ; zwiększeniu uległa również zawartość węgla kwasów huminowych, a w rezultacie wartość stosunku węgla kwasów huminowych do węgla kwasów fulwowych. W trakcie kompostowania stwierdzono zmniejszenie zawartości węgla substancji próchnicznych wyekstrahowanych z kompostu przy użyciu wody destylowanej.

W pracach **II.D.7**, **II.D.9**, **II.D.12** i **II.D.16** kontynuowano temat poprawy właściwości odpadów na drodze kompostowania, w celu przetworzenia ich w produkt, który można wykorzystać nawozowo. Materiał badawczy stanowiły odchody nutrii i szynszyli

zmieszane z dodatkami strukturalnymi (liśćmi drzew lub słomą zbożową). W trakcie trwającego 25 tygodni kompostowania z reguły następowało zwiększenie zawartości makroelementów i pierwiastków śladowych w materiałach. Skład chemiczny kompostów był pochodną składu chemicznego komponentów wykorzystanych do kompostowania. Komposty z odchodów zwierząt futerkowych charakteryzowały się dużą wartością nawozową, między innymi mogły stanowić ważne źródło siarki. W kompostach stwierdzono mniejsze zawartości metali ciężkich od ustalonych w polskim prawie wartości granicznych dla nawozów organicznych.

W kolejnych pracach naukowych podjęto temat wpływu aplikacji organicznych materiałów odpadowych na chemiczne i biologiczne właściwości gleby. W 64-dniowym doświadczeniu inkubacyjnym przeanalizowano efekty aplikacji kompostów wytworzonych według trzech technologii: Kneer, MUT Kyberferm oraz MUT DANO. Jako odniesienie zastosowano glebę bez dodatków, z dodatkiem nawozów mineralnych oraz obornika. W trakcie inkubacji stwierdzono zakwaszanie gleby wszystkich obiektów nawozowych. W odniesieniu do gleby obiektu kontrolnego, dodatek nawozów mineralnych spowodował zmniejszenie, natomiast kompostów i obornika – zwiększenie wartości pH gleby (**II.D.1**). W trakcie inkubacji nastąpiło zmniejszenie zawartości azotu amonowego i zwiększenie zawartości azotu azotanowego w glebie każdego obiektu; zawartość fosforu przyswajalnego nie uległa znaczącym zmianom. Gleba nawożona cechowała się większą zawartością azotu amonowego niż gleba nienawożona. Aplikacja kompostów stymulowała rozwój bakterii mezofilnych i grzybów w glebie jedynie w początkowym etapie prowadzenia doświadczenia (**II.D.3**). Warunki dla rozwoju bakterii w glebie z dodatkiem kompostów były zazwyczaj korzystniejsze niż w glebie z dodatkiem nawozów mineralnych, natomiast mniej korzystne niż w glebie z dodatkiem obornika. Wprowadzenie kompostów do gleby zazwyczaj powodowało zwiększenie liczebności promieniowców, przy czym działanie kompostów było znacznie słabsze, niż działanie obornika.

Kolejne prace dotyczyły wpływu aplikacji materiałów organicznych na wielkość i skład chemiczny plonu roślin oraz na chemiczne i biologiczne właściwości gleb (poza artykułami badawczymi, również praca przeglądowa **II.D.4** dotycząca efektów nawożenia przekompostowanymi osadami ściekowymi). W pracach **II.D.14** i **II.D.17** omówiono bezpośredni i następczy wpływ nawożenia materiałami organicznymi na zawartość siarki w kukurydzy i glebie. W dwuletnim doświadczeniu polowym analizowano efekty nawożenia kompostem z odpadów zielonych, osadem ściekowym, kompostem z osadu i słomy pszennej oraz mieszaniną osadu i popiołu z węgla kamiennego. Odniesienie stanowiła gleba

nienawożona oraz nawożona nawozami mineralnymi i obornikiem. W II roku badań ujawniło się korzystne następcze działanie niektórych materiałów organicznych na zawartość siarki w roślinach. Ilość siarki pobranej z plonem w większym stopniu zależała od wielkości plonu niż zawartości siarki w roślinie, a wykorzystanie tego składnika z materiałów organicznych było duże. Najkorzystniej na zawartość siarki w glebie oddziaływało nawożenie mieszaniną osadu ściekowego i popiołu z węgla kamiennego, powodując zwiększenie zawartości wszystkich trzech badanych form siarki (ogółem, organicznej i siarczanowej). Stwierdzono, że zwiększenie zasobności gleby o niskiej zawartości siarki wymaga kilkukrotnego nawożenia obornikiem lub badanymi materiałami organicznymi.

Prace badawcze podejmowane przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora dotyczyły również wpływu nawożenia nawozami mineralnymi zawierającymi siarkę na plonowanie roślin i właściwości gleb. W pracach **II.D.5** i **II.D.6** przedstawiono wyniki dwuletniego doświadczenia wazonowego, w którym analizowano rezultaty stosowania saletrosiarczanu amonu (zawierającego 26% N i 13% S), w odniesieniu do aplikacji siarczanu amonu i nawozów mineralnych bez siarki. Wykazano następcze plonotwórcze działanie siarki – silniejsze, jeśli siarkę stosowano jako saletrosiarczan amonu. Nie stwierdzono wpływu siarki na zawartość azotu w gorczycy białej oraz na stopień wykorzystania azotu. W I roku doświadczenia nawożenie siarką (zwłaszcza w podwójnej dawce) spowodowało zwiększenie zawartości azotanów(V) w częściach nadziemnych gorczycy. W II roku badań, przy bezwzględnie większej zawartości azotu azotanowego, stwierdzono zmniejszenie jego zawartości w roślinach, pod które zastosowano saletrosiarczan amonu. Zawartość siarki w częściach nadziemnych gorczycy nawożonej tym pierwiastkiem uległa zwiększeniu. Zastosowane nawożenie spowodowało nasilające się wraz z upływem czasu zakwaszenie gleby, przy czym zakwaszające działanie saletrosiarczanu amonu było słabsze niż siarczanu amonu. Stosowanie nawozów zawierających siarkę spowodowało zwiększenie zasobności gleby w siarkę.

Wyniki badań monitoringowych dotyczących wpływu antropopresji na stan środowiska omówiono w pracach **II.D.10** i **II.D.13**. Materiał badawczy stanowiły próbki gleb pobrane z rejonu województwa małopolskiego, z pokrytych roślinnością trawiastą punktów położonych wzdłuż drogi Nr 957 na odcinku przebiegającym przez Zawoję. Próbkę pobrano z miejsc odległych o 5 m i 200 m od brzegu jezdni. Wykazano, że większym zakwaszeniem cechowały się gleby położone w odległości 200 m od jezdni. Z reguły większe średnie zawartości dostępnych form metali ciężkich (Cu, Zn, Cr) stwierdzono w glebach położonych bliżej jezdni. Miedź występowała głównie w formie połączeń z tlenkami manganu, natomiast

cynk i chrom – jako formy wymienne. Gleby cechowały się naturalną zawartością siarki (zawartość siarki ogółem była niska lub średnia, zawartość siarki siarczanowej była niska).

Prace prowadzone przed uzyskaniem stopnia doktora obejmowały również przygotowanie artykułu przeglądowego **II.D.2**, w którym omówiono możliwości wykorzystania biomasy na cele energetyczne. Scharakteryzowano metody produkcji i właściwości biopaliw.

## **b) omówienie osiągnięć po uzyskaniu stopnia doktora (2011-2019)**

Aktywność naukowo-badawcza w okresie po uzyskaniu stopnia naukowego doktora skupiona jest wokół trzech grup zagadnień, które omówiono poniżej.

### I. Właściwości materiałów organicznych oraz wpływ ich aplikacji na plonowanie roślin i właściwości gleb

Wyniki badań dotyczących efektywności procesu kompostowania opisano w pracach **II.A.1** i **II.A.3**. Celem pierwszych badań było określenie wpływu kompostowania odpadów komunalnych (odpadów roślinnych i innych odpadów biodegradowalnych) z różnymi dodatkami (skrobią, olejem jadalnym, mocznikiem) na jakość materii organicznej, zawartość wybranych form metali ciężkich oraz liczebność wybranych grup mikroorganizmów w kompostach. W procesie kompostowania wyróżniono dwa etapy: pierwszy 14-dniowy, którego celem było uzyskanie „kompostu grzejnego”; drugi 210-dniowy, w którym do kompostowanej biomasy wprowadzono wymienione dodatki. Wykazano, że zawartość Zn, Cd, Cu i Pb ogółem w kompostach nie stanowiła zagrożenia dla czystości środowiska glebowego. Na zawartość wodorozpuszczalnych form pierwiastków śladowych oraz form związanych z materią organiczną miały wpływ: ubytek substancji organicznej, właściwości chemiczne pierwiastka oraz rodzaj dodatku. Wykazano wyraźnie większe wartości stosunku zawartości węgla kwasów huminowych do fulwowych w kompostach z dodatkiem oleju i mocznika niż w pozostałych kompostach, co może wskazywać na bardziej zaawansowany proces dekompozycji tych materiałów. Wprowadzenie do kompostowanej biomasy mocznika spowodowało zmniejszenie aktywności mikrobiologicznej, natomiast dodatek skrobi i oleju stymulował rozwój drobnoustrojów i mógł sprzyjać intensyfikacji procesu kompostowania. W drugiej z wymienionych prac (**II.A.3**) omówiono wpływ dodatku folii wytworzonych z polietylenu i skrobi na jakość związków próchnicznych. Dodatkowo analizowano wpływ aplikacji preparatu mikrobiologicznego na tempo przemian związków próchnicznych.

Kompostowanie prowadzono przez 180 dni. Stwierdzono, że dodatek folii prowadził do zwiększenia zawartości węgla ogółem w kompoście (w tym również zawartości węgla połączeń niehydrolizujących) i spowolnienia procesu humifikacji, natomiast aplikacja preparatu mikrobiologicznego prowadziła do zmniejszenia zawartości węgla.

Podjęte prace badawcze dotyczyły także określenia właściwości stabilizatorów otrzymanych w procesie mechaniczno-biologicznego przetwarzania zmieszanych odpadów komunalnych. Do 2016 roku stabilizaty były materiałami, które (po spełnieniu określonych w prawie wymagań) mogły zostać użyte w celach rekultywacyjnych. W pracy **II.A.8** scharakteryzowano właściwości chemiczne wodnych wyciągów pozyskanych ze stabilizatorów. Porównanie stanowiły wyciągi uzyskane z odpadów po mechanicznym przetworzeniu i z kompostów. Wszystkie odpady miały alkaliczny odczyn. Stabilizaty wykazywały średnie zasolenie w porównaniu z pozostałymi materiałami i cechowały się najmniejszą średnią zawartością wodnorozpuszczalnej frakcji węgla organicznego. Proces stabilizacji zmieszanych odpadów komunalnych poprawił ich właściwości, odpady te stały się bardziej przyjazne środowisku (ograniczenie dostępności makro- i mikroelementów). Jednocześnie jednak możliwości uwolnienia pierwiastków do środowiska po aplikacji stabilizatorów (zgodnie z polskim prawem obecnie niedozwolonej) były większe niż po aplikacji kompostu.

Wyniki prac naukowo-badawczych dotyczących wpływu aplikacji materiałów organicznych na plonowanie roślin i właściwości gleb opublikowano przede wszystkim w pracach **II.A.4**, **II.A.6**, **II.D.15**, **II.D.19** i **II.D.29**. W artykułach przedstawiono wyniki 3-letniego doświadczenia polowego z uprawą kukurydzy na kiszonkę. W pierwszym roku doświadczenia do gleby wprowadzono kompost z odpadów zielonych, komunalny osad ściekowy, kompost z osadu ściekowego i słomy pszennej oraz mieszaninę osadu ściekowego i popiołu z węgla kamiennego. Odniesienie stanowiło nawożenie obornikiem, nawozami mineralnymi oraz obiekt bez nawożenia. Wykazano, że plonotwórcze działanie materiałów organicznych nie było silniejsze od działania obornika i nawozów mineralnych, jednocześnie działanie kompostu z osadu i słomy oraz mieszaniny osadu i popiołu było słabsze niż działanie pozostałych dwóch materiałów odpadowych (**II.D.15**, **II.D.19**). Na skutek kumulacji azotu w stosunkowo małym plonie, największą średnią zawartość azotu stwierdzono właśnie w kukurydzy nawożonej kompostem z osadu i słomy oraz mieszaniną osadu i popiołu (**II.D.19**). Na przykładzie ołowiu (**II.A.4**), niklu (**II.A.6**) i cynku (**II.D.31**) przeanalizowano wpływ nawożenia materiałami organicznymi na zawartość metali ciężkich w roślinach i glebie. Nie stwierdzono zanieczyszczenia badanymi metalami. Zastosowane nawożenie z reguły nie prowadziło do istotnego statystycznie zwiększenia zawartości metali



w roślinach, w niektórych przypadkach skutkowało jednak istotnym zwiększeniem zawartości ogólnych form pierwiastków w glebie. W oddzielnych badaniach (**II.D.32**) wykazano ponadto, że zwiększanie dawek materii organicznej prowadziło do obniżenia zawartości metali ciężkich w roślinach.

Ocena właściwości gleby po aplikacji materiałów organicznych uwzględniała także analizę zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (**II.D.29**). Wykazano niekorzystny wpływ aplikacji mieszaniny osadu i popiołu (czyli odpadu o największej zawartości WWA) oraz kompostu z odpadów zielonych na zawartość węglowodorów w glebie.

Oddzielną część prac stanowiły badania dotyczące efektów doglebowej aplikacji preparatu kwasów huminowych (**II.A.7**). Trzyletnie doświadczenie wazonowe założono na dwóch glebach: lekkiej i średniej. Działanie kwasów huminowych porównywano z działaniem obornika, soli mineralnych, prowadzono też obiekt kontrolny bez dodatków. Rośliną testową w pierwszym i drugim roku doświadczenia był seler naciowy, a następnie por. W badaniach potwierdzono plonotwórcze działanie kwasów huminowych. Wykazano także korzystny wpływ aplikacji kwasów huminowych na pojemność glebowego kompleksu sorpcyjnego, jakość materii organicznej i aktywność dehydrogenaz w glebach, co potwierdziły uzyskane wartości indeksu jakości gleby. Korzystne działanie kwasów huminowych wykazano zwłaszcza w odniesieniu do gleby lekkiej.

Podejmowane prace naukowo-badawcze dotyczyły również gospodarki nawozami naturalnymi, z uwzględnieniem wytycznych prawnych i zasad ochrony środowiska. W pracy **II.D.35** przedstawiono wyniki badań ankietowych dotyczących stanu gospodarki nawozami naturalnymi w drobnych gospodarstwach rolnych (na przykładzie gminy Uście Gorlickie). Wykazano, że pomimo powszechnego wykorzystywania nawozów naturalnych (głównie obornika i gnojówki), znajomość zasad ich stosowania przez rolników nie była zadawalająca.

## II. Wpływ nawożenia nawozami mineralnymi na plonowanie roślin i właściwości gleb

Prace naukowo-badawcze dotyczące efektów nawożenia nawozami mineralnymi obejmowały kilka zagadnień, z których najważniejsze dotyczyło działania nawozów zawierających siarkę. Przeprowadzono dwuletnie doświadczenie polowe, w którym zastosowano nawożenie siarką w dwóch dawkach, w postaci trzech nawozów mineralnych: saletrosiarczanu amonu (26% N i 13% S), siarczanu amonu i nawozu zawierającego siarkę pierwiastkową (90% S). Roślinami testowymi były kolejno rzepak jary i pszenica ozima. Określono wpływ nawożenia na wielkość plonu roślin i jego parametry jakościowe (**II.A.9**),

zawartość azotu i siarki oraz aminokwasów siarkowych w plonie (**II.D.34**), zakwaszenie gleby i zawartość siarki w glebie (**II.D.37**), a także liczebność drobnoustrojów i aktywność enzymatyczną gleby (**II.D.33**).

Nawożone rośliny rzepaku jarego i pszenicy ozimej wydały z reguły istotnie większy plon niż rośliny nienawożone (**II.A.9**). Spośród zastosowanych nawozów zawierających siarkę, najsilniejszym działaniem plonotwórczym cechował się saletrosiarczan amonu. Zwiększenie dawki siarki prowadziło do uzyskania istotnie większego plonu ziarna pszenicy tylko w przypadku nawożenia saletrosiarczanem amonu, nie wpłynęło natomiast na wielkość plonu rzepaku. Plonotwórcze działanie siarki potwierdzono także w kolejnym doświadczeniu polowym (**II.D.21**).

Istotną część przeprowadzonych badań stanowiła ocena wpływu nawożenia na jakość plonu ziarna pszenicy (zawartość skrobi i glutenu, wartość liczby opadania) i nasion rzepaku (zawartość tłuszczu surowego, kwasów tłuszczowych, glukozyolanów, tokoferoli i tokotrienoli) (**II.A.9**). Zawartość skrobi w ziarnie pszenicy nawożonej była mniejsza niż w roślinach kontrolnych, jednocześnie nawożenie siarką prowadziło do zwiększenia zawartości glutenu w ziarnie. Najmniejszą aktywność enzymów amylolytycznych stwierdzono w odniesieniu do ziarna roślin nawożonych podwójną dawką siarki pierwiastkowej, a największą – roślin nawożonych nawozami mineralnymi bez siarki. Wśród roślin rzepaku nawożonych siarką najwięcej tłuszczu zawierały nasiona rzepaku nawożonego podwójną dawką siarki elementarnej i pojedynczą dawką saletrosiarczanu amonu. Nawożenie siarką nie wpłynęło wyraźnie na zawartość kwasów tłuszczowych w nasionach i prowadziło do zwiększenia zawartości glukozyolanów (w porównaniu do nawożenia nawozami mineralnymi bez siarki). Najwięcej związków tworzących witaminę E (tokoferoli i tokotrienoli) zawierały nasiona rzepaku nawożonego podwójną dawką siarki. W ramach przeprowadzonych badań wykazano także, że nawożenie prowadziło do istotnego statystycznie zwiększenia zawartości azotu i siarki w nasionach rzepaku i ziarnie pszenicy (**II.D.34**). Najwięcej siarki i aminokwasów siarkowych (cysteiny i metioniny) zawierały nasiona rzepaku nawożonego podwójną dawką siarki siarczanowej oraz ziarno pszenicy nawożonej siarką pierwiastkową w pojedynczej dawce i wszystkimi nawozami siarkowymi w podwójnej dawce.

Nawożenie siarką spowodowało zwiększenie zakwaszenia gleby – w odniesieniu do gleby nienawożonej, a czasami także gleby nawożonej nawozami mineralnymi bez siarki (**II.D.37**). Zwiększenie dawki siarki w niektórych przypadkach powodowało nasilenie zakwaszającego działania nawozów. Wpływ nawożenia na zawartość siarki ogółem w glebie

nie był znaczny, natomiast nawożenie siarką siarczanową (zwłaszcza w podwójnej dawce) prowadziło do istotnego statystycznie zwiększenia zawartości tej formy siarki w glebie. W porównaniu do gleby nawożonej nawozami mineralnymi bez siarki, nawożenie siarką stymulowało rozwój bakterii, grzybów i promieniowców zwłaszcza po I roku badań (**II.D.33**). Jednocześnie nawożenie podwójną dawką siarki silniej stymulowało rozwój grzybów i promieniowców niż dawką pojedynczą. Wpływ nawożenia na aktywność enzymatyczną gleby (aktywność dehydrogenaz, katalazy i arylosulfatazy) był mały. Wykazane w opisywanych badaniach korzystne oddziaływanie nawożenia siarką siarczanową na zasobność gleb w siarkę potwierdzono także w doświadczeniu wazonowym (**II.D.27**).

Przeprowadzone badania obejmowały także określenie wpływu nawożenia siarką, w tym uzupełnionego nawożeniem żelazem, na wykorzystanie składników pokarmowych przez rośliny. Żelazo należy do grupy mikroelementów o często niedoborowej zawartości w glebach. Jednocześnie, jest to mikroelement o ważnych funkcjach fizjologicznych (pełni rolę między innymi w fotosyntezie, redukcji azotanów, biologicznym wiązaniu azotu). Razem z siarką występuje w enzymach łańcucha oddechowego. W trzyletnim doświadczeniu wazonowym jako źródło siarki zastosowano saletrosiarczan amonu. Odniesienie stanowiły obiekty z zastosowaniem chemicznie czystych soli oraz nawozu azotowego bez dodatku siarki. Żelazo zastosowano w formie schelatowanej i siarczanowej. Rośliną testową w pierwszym roku prowadzenia doświadczenia był rzepak jary, natomiast w dwóch kolejnych latach – kukurydza. Wykazano, że aplikacja siarki prowadziła do istotnego zwiększenia zawartości siarki w roślinach, natomiast dla azotu nie wykazano takiej zależności (**II.D.40**). Największą wartość współczynnika wykorzystania azotu i siarki z nawozów uzyskano po jednoczesnej aplikacji siarki i żelaza.

Efektów stosowania nawozów zawierających mikroelementy dotyczyła także praca **II.D.38**. W oparciu o dane literaturowe omówiono konieczność aplikacji mikroelementów oraz podano charakterystykę rynku nawozów mikroelementowych w Polsce. Przedstawiono również wyniki 120-dniowego eksperymentu inkubacyjnego dotyczącego możliwości zwiększenia zasobności gleb w cynk i bor poprzez stosowanie nawozów wzbogaconych w te pierwiastki. Jako nawozy wykorzystano azotan amonu oraz azotan amonu z dodatkiem siarczanu wapnia. Badania przeprowadzono na dwóch glebach (lekkiej i średniej), dla każdej wydzielono serię bez wapnowania i z wapnowaniem. Wykazano, że zakwaszające działanie nawozów było najsilniejsze w pierwszych 60 dniach inkubacji. Dodatek boru do nawozów spowodował bardzo wyraźne zwiększenie zawartości dostępnych form boru w obu glebach

i w obu seriach. Wpływ dodatku cynku na zawartość dostępnych form cynku w glebach był mniejszy.

Ostatnie zagadnienie analizowane w ramach omawianej grupy prac naukowo-badawczych dotyczyło efektywności stosowania nawozu wolnodziałającego. W pracy **II.D.36** poruszono tematykę efektywności wieloskładnikowego nawozu wolnodziałającego w integrowanej produkcji kapusty pekińskiej. Stwierdzono lepsze efekty produkcyjne rzędowej niż punktowej aplikacji nawozu pod korzeń. Potwierdzono możliwość stosowania umiarkowanych dawek nawozów wolnodziałających w uprawach prowadzonych na glebach o niskiej zawartości pierwiastków. Stosowanie takich nawozów ułatwia racjonalne gospodarowanie składnikami pokarmowymi w zrównoważonym rolnictwie.

### III. Ocena właściwości roślin i gleb, w tym określenie wpływu działalności człowieka na te właściwości

Po uzyskaniu stopnia doktora kontynuowano wcześniejsze badania dotyczące wpływu antropopresji na właściwości gleb i roślin. Wyniki badań dotyczących wpływu odległości od szlaku komunikacyjnego (na przykładzie drogi Nr 957 na odcinku przebiegającym przez Zawoję) na właściwości roślin i gleb zaprezentowano w pracach **II.D.20**, **II.D.23**, **II.D.24**, **II.D.28** i **II.D.30**. Analizując skład chemiczny runi wykazano, że zawartość makroelementów (N, P, K, Ca, Mg) była nieznacznie większa w próbkach pobranych bliżej jezdni; odwrotną zależność wykazano dla siarki. Spośród analizowanych metali ciężkich (Cu, Zn, Ni, Pb, Cd) jedynie ołów był tym pierwiastkiem, którego większą zawartość stwierdzono w roślinach rosnących bliżej jezdni. Niektóre z próbek roślinnych cechowały się nadmierną zawartością metali ciężkich, co wskazuje na potrzebę wyłączenia takiej biomasy z użytkowania paszowego. Jednocześnie, zawartość metali ciężkich będących równocześnie pierwiastkami niezbędnymi dla roślin i zwierząt była niedoborowa lub mieściła się w zakresie wartości optymalnych. Niezależnie od odległości od jezdni, średnia zawartość N, P, K, S i Mg w runi była mniejsza od optymalnej w paszach. Wartości stosunków zawartości pierwiastków w runi również często nie były optymalne z punktu widzenia jakości paszy, niezależnie od odległości punktu poboru od jezdni. Badane gleby charakteryzowała z reguły naturalna lub podwyższona zawartość pierwiastków śladowych. Wzbogacenie niektórych próbek w pierwiastki śladowe miało charakter punktowy; nie zaobserwowano wyraźnej zależności pomiędzy odległością od jezdni, a zawartością metali ciężkich w glebach. Nie stwierdzono znacznego zróżnicowania aktywności enzymatycznej gleb (mierzonej aktywnością dehydrogenaz, katalazy i arylosulfatazy) w zależności od ich odległości od brzegu jezdni. W ramach

przeprowadzonych badań oznaczono także zawartość w glebie 11 związków z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). Wykazano, że gleby położone bliżej brzegu jezdni cechowały się większą średnią zawartością każdego z 11 oznaczonych WWA (naftalenu, acenaftenu, acenaftyleny, fluoreny, fenantreny, antracenu, fluorantenu, pireny, benz(a)antracenu, chryzenu oraz benzo(a)pireny) od gleb bardziej oddalonych od brzegu jezdni.

W odrębnych badaniach analizowano wpływ WWA na wielkość i skład chemiczny plonu roślin (**II.A.2**). W doświadczeniu wazonowym wykazano, że zanieczyszczenie gleby węglowodorami nie hamowało wzrostu i rozwoju części nadziemnych i korzeni kukurydzy. Najwięcej biomasy uzyskano w obiekcie, w którym gleba zawierała zwiększoną zawartość badanych węglowodorów aromatycznych. Wartość wskaźnika tolerancji w obiektach, w których wprowadzono czynnik stresowy, kształtowała się powyżej jedności, co wskazuje na brak wpływu zanieczyszczenia gleby WWA na ilość biomasy roślin. Wartości wskaźnika zanieczyszczenia biomasy części nadziemnych kukurydzy cynkiem i miedzią były wyraźnie większe w obiektach, w których glebę zanieczyszczono węglowodorami aromatycznymi, w porównaniu z wartościami uzyskanymi w obiekcie, w którym do gleby wprowadzono tylko pożywkę mineralną. Podobna zależność dotyczyła wskaźnika translokacji cynku i miedzi.

Wpływ właściwości gleby na skład chemiczny roślin oceniono w badaniach monitoringowych, których wyniki przedstawiono w pracach **II.A.5** i **II.D.25**. Określono zawartość wybranych makroelementów w glebie i w roślinach okopowych (ziemniakach i burakach pastewnych) przy zmiennym odczynie gleby. Zmiany wartości pH badanych gleb warunkowały zawartość rozpuszczalnych form makroelementów. Zawartość makroelementów w burakach pastewnych oraz ziemniakach zależała od zawartości pierwiastków w glebie oraz od gatunku i części rośliny. Wraz ze wzrostem wartości pH gleb stwierdzano zwiększenie zawartości fosforu i zmniejszenie zawartości magnezu w korzeniach i częściach nadziemnych buraków. Zawartość wapnia w korzeniach ulegała zwiększeniu wraz ze wzrostem wartości pH gleb, natomiast kierunek zmian zawartości tego pierwiastka w ogonkach i blaszkach liściowych buraków nie był jednoznaczny. W bulwach ziemniaków stwierdzono nieznaczne zmniejszenie zawartości badanych pierwiastków wraz ze wzrostem wartości pH gleb. Wpływ odczynu na zanieczyszczenie gleb i warzyw korzeniowych pierwiastkami śladowymi opisano w pracy **II.D.26**. O zawartości pierwiastków śladowych (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd) ogółem, a także o zawartości form przyswajalnych tych pierwiastków w badanych glebach, decydował odczyn. O zawartości pierwiastków śladowych w uprawianych warzywach korzeniowych decydował gatunek, analizowana część rośliny oraz

wartość pH gleby. Zawartość pierwiastków była znacznie większa w częściach nadziemnych niż w korzeniach. Część próbek korzeni spichrzowych badanych warzyw nie spełniała wymagań przydatności konsumpcyjnej dla ludzi pod względem zawartości ołowiu, cynku i kadmu, pomimo że warzywa były w większości uprawiane na glebach o naturalnej zawartości tych metali.

W ramach badań monitoringowych oceniono także zawartość litu w środowisku. W pracy **II.D.22** przedstawiono zawartość litu w warzywach korzeniowych (marchwi, pietruszce, selerze, burak czerwony) i odniesiono do zawartości tego składnika w glebie. Zawartość litu w warzywach była zróżnicowana w zależności od gatunku i organu rośliny. Części nadziemne warzyw zawierały 3-5 razy więcej litu niż korzenie. O zawartości litu w korzeniach wszystkich badanych warzyw oraz naci buraka i pietruszki decydowała zawartość rozpuszczalnych form litu w glebie. Ponadto zawartość litu w korzeniach marchwi oraz korzeniach i naci pietruszki zależała od ogólnej zawartości tego pierwiastka w glebie. Odczyn gleb nie miał istotnego wpływu na zawartość litu w organach warzyw. Wyniki kolejnych badań dotyczących zawartości litu w środowisku przedstawiono w pracy **II.D.18**. Oceniono zawartość litu w wybranych chwastach zbóż na tle zawartości w glebie. Zawartość litu ogółem w glebach była dość zróżnicowana, podobnie jak zawartość formy rozpuszczalnej. Wraz ze zwiększaniem wartości pH gleb powyżej 5,5, a także wraz ze zmniejszaniem zawartości części spławianych, stwierdzano zmniejszanie zawartości litu w glebach. Zawartość litu w chwastach wahała się w dużym zakresie w zależności od gatunku, analizowanej części rośliny, zawartości i formy badanego pierwiastka w glebie oraz odczynu gleby. Większe zawartości litu wystąpiły w korzeniach chabra bławatka, maku polnego oraz rumianu polnego niż w częściach nadziemnych, w przeciwieństwie do ostu polnego. Wykazano istotną ujemną zależność pomiędzy wartością pH gleby a zawartością litu w korzeniach chwastów.

Prowadzone badania dotyczyły także jakości paszy (mieszanek wieloletniej trawy z bobowatymi drobnonasiennymi) pozyskiwanej z upraw prowadzonych zgodnie z zasadami rolnictwa ekologicznego. Próbki runi pobrano z 55 gospodarstw, z których 25 prowadziło również konwencjonalną produkcję zwierzęcą. Jakość paszy oceniano w oparciu o zawartość metali ciężkich. Próbki runi cechowały się z reguły zbyt małą zawartością cynku, część próbek wykazywała także niedoborową zawartość miedzi (**II.D.39**). Większość próbek charakteryzowała się bardzo dużą zawartością żelaza i manganu – średnia zawartość żelaza w próbkach była około 8 razy, a zawartość manganu – około 3 razy większa od optymalnej zawartości w paszy. Nie oznaczono wysokich zawartości Cd, Pb, Cr i Ni w paszach. Ruń

z gospodarstw prowadzących produkcję zwierzęcą cechowała się istotnie mniejszą średnią zawartością cynku i ołowiu niż ruń pochodząca z gospodarstw, w których nie prowadzono produkcji zwierzęcej (nie wykazano istotnego zróżnicowania średnich zawartości pozostałych analizowanych pierwiastków). Stwierdzono, że żywienie zwierząt wyłącznie paszą pochodzącą z badanych farm może stanowić ryzyko dla zdrowia zwierząt i prowadzić do obniżenia ich produktywności.

### Podsumowanie bibliometryczne osiągniętego dorobku naukowego

Mój dotychczasowy dorobek naukowy składa się z **56** publikacji, z czego **48** zostało opublikowanych w recenzowanych czasopismach naukowych, a **8** w wydawnictwach pokonferencyjnych. Łączna punktacja mojego dorobku naukowego, według wykazów czasopism punktowanych publikowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, wynosi **457** (punktacja zgodnie z rokiem opublikowania pracy). Ponadto 2 prace uzyskały pozytywne recenzje i zostały przyjęte do druku.

Dane bibliometryczne dorobku naukowego przed i po doktoracie

Wyszczególnienie	Przed uzyskaniem stopnia doktora			Po uzyskaniu stopnia doktora			Łącznie		
	Liczba	Punkty MNiSW <sup>1</sup>	IF	Liczba	Punkty MNiSW	IF	Liczba	Punkty MNiSW	IF
Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego				7	94	3,675	7	94	3,675
Publikacje naukowe w czasopismach znajdujących się w bazie JCR				9	146	6,993	9	146	6,993
Publikacje naukowe w czasopismach innych niż znajdujące się w bazie JCR	11	64		21	153		32	217	
Publikacje w układzie pełnych prac naukowych w wydawnictwach pokonferencyjnych	5			3			8		
<b>RAZEM</b>	<b>16</b>	<b>64</b>		<b>40</b>	<b>393</b>	<b>10,668</b>	<b>56</b>	<b>457</b>	<b>10,668</b>
Publikacje naukowe przyjęte do druku (po uzyskaniu pozytywnych recenzji) w czasopismach znajdujących się w bazie JCR				2	30	1,099	2	30	1,099
Razem	16	64		42	423	11,767	58	487	11,767

<sup>1</sup> liczba punktów według wykazów czasopism punktowanych publikowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, zgodnie z rokiem opublikowania pracy

Po wyłączeniu 7 prac wchodzących w skład osiągnięcia naukowego, mój pozostały dorobek naukowy obejmuje 49 opublikowanych prac naukowych o łącznym IF wynoszącym 6,993 i punktacji MNiSW równej 363 pkt.

Według bazy Web of Science h-indeks prac mojego dorobku naukowego wynosi obecnie 3 (łączna liczba cytowań: 26, średnia liczba cytowań na jeden artykuł: 3,25), natomiast według bazy Google Scholar 4 (łączna liczba cytowań: 73).

Moje pozostałe osiągnięcia w zakresie pracy naukowej, dydaktycznej, popularyzatorskiej i organizacyjnej przedstawiłam w załączniku 4 do niniejszego wniosku.

Kraków, 26.04.2019

.....

(podpis Wnioskodawcy)