

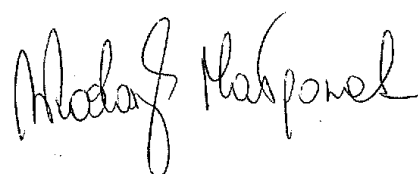
AUTOREFERAT

MAŁGORZATA WŁODARCZYK

rozprawa habilitacyjna

Zachowanie się wybranych herbicydów immobilizowanych
w alginianowej matrycy w środowisku wodnym i glebowym
oraz ich wpływ na wzrost i rozwój rośliny uprawnej

Dokumentacja do wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego

Handwritten signature of Małgorzata Włodarczyk in black ink.

1. *Imię i nazwisko*

Małgorzata Włodarczyk

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

2005 - doktor nauk rolniczych

Akademia Rolnicza, Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa

Specjalność: kształtowanie środowiska

Promotor: prof. dr hab. inż. Jerzy Wybieralski

Recenzenci: prof. dr hab. Janina Nowak, doc. dr hab. Tadeusz Praczyk

Tytuł pracy: Wpływ adiuwantów na zachowanie się wybranych herbicydów w wodzie i w glebie

1999 - magister inżynier

Politechnika Szczecińska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Kierunek: Technologia chemiczna

Specjalność: technologia chemiczna organiczna

Promotor: dr inż. Halina Kwiecień

Tytuł pracy: Redukcyjne aminowanie 2-butylo-3-(4-metoksyfenyloacetylo) benzofuranu

3. *Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych*

- | | |
|-------------------------------|--|
| od 01.09. 20016: | adiunkt,
Zakład Chemii, Mikrobiologii i Biotechnologii Środowiska,
Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie |
| 01.09.2006–30.08.2016: | adiunkt,
Zakład Chemii Ogólnej i Ekologicznej,
Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie |
| 6.10.2005–30.09.2006: | asystent z doktoratem (0,9 etatu),
Katedra Chemii Ogólnej,
Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa,
Akademia Rolnicza w Szczecinie |

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

a) tytuł osiągnięcia naukowego

Cykl publikacji na temat:

Zachowanie się wybranych herbicydów immobilizowanych w alginianowej matrycy w środowisku wodnym i glebowym oraz ich wpływ na wzrost i rozwój rośliny uprawnej

b) autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa,

- H1 Włodarczyk M., Siwek H., Bartkowiak A., Muszyńska A. 2009. Immobilizacja herbicydu metazachlor w hydrożelowych mikrokapsułkach” Progress in Plant Protection/ Postępy w Ochronie Roślin 2009, 49(3) 1461-1465.
- H2 Włodarczyk M., Waszak M., Siwek H. 2010. Wpływ herbicydu metazachlor w formie hydrożelowych mikrokapsulek na aktywność enzymów fosfohydrolitycznych w wodach powierzchniowych. Przemysł Chemiczny (4), 587-589.
- H3 Włodarczyk M., Muszyńska A., Siwek H., Bartkowiak A. 2010. Optymalizacja tworzenia i charakterystyka hydrożelowych mikrokapsulek o kontrolowanym uwalnianiu wybranych herbicydów. Przemysł Chemiczny. 4, 581-586.
- H4 Włodarczyk M., Siwek H., 2011. Wpływ formy użytkowej na zachowanie się pendimetaliny w układzie oktanol/woda i na wartość współczynników podziału oktanol/woda oraz biokumulacji. Przemysł Chemiczny, 90(5), 174 – 177.
- H5 Włodarczyk M., Matuszak R., Muszyńska A., Maciejuk M. 2011. Pendimetalina w formulacji kontrolowanego uwalniania opartej na alginianowej matrycy i jej wpływ na wzrost i rozwój rośliny testowej. Przemysł Chemiczny. 90(5), 1072-1075.
- H6 Włodarczyk M. 2011. Mobilność pendimetaliny immobilizowanej w hydrożelowej matrycy alginianowej w glebie. Progress in Plant Protection/Postępy w Ochronie Roślin. 51(4), 1739-1742.
- H7 Włodarczyk M. 2011. Kinetics of releasing herbicide metazachlor from hydrogel microcapsules to aquatic environment. Ecological Chemistry and Engineering. 18 (8), 1147 - 1154.
- H8 Matuszak R. Włodarczyk M., 2011. Ocena fitotoksyczności herbicydu metazachlor immobilizowanego w hydrożelowej matrycy alginianowej w stosunku do rzepaku ozimego. Progress in Plant Protection/Postępy w Ochronie Roślin. 51 (4), 1696 – 1700.

- H9 Włodarczyk M., Siwek H., 2013. Clomazone release kinetics from alginate matrix to the water environment. *Przemysł Chemiczny*. 92(8), 1513 – 1516.
- H10 Włodarczyk M. 2014. Influence of formulation on mobility of metazachlor in soil. *Environ. Monit. Assess.* 186, 3503 – 3509.
- H11 Włodarczyk M., Buchwał A. 2015. Zachowanie się metazachloru i chlomazonu immobilizowanych w alginianowej matrycy w układach woda/gleba, woda/osad denny. *Przemysł Chemiczny*. 94(6), 989 – 993.
- H12 Włodarczyk M. Siwek H. 2016. Influence of formulation on mobility of clomazone in soil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 97(4), 582 – 587.
- H13 Włodarczyk M. 2016. Wpływ alginianowej matrycy na zanikanie wybranych herbicydów w glebie w warunkach polowych. 2016. *Progress in Plant Protection/Postępy w Ochronie Roślin*. DOI: 10.14199/ppp-2016-052
- H14 Matuszak-Slamani R., Włodarczyk M. 2017. Wpływ formy użytkowej chlomazonu na wzrost roślin rzepaku. *Acta Agroph.*, 24(3), 455 – 464.
- H15 Włodarczyk M., Siwek H., 2017. The influence of humidity and soil texture on the degradation process of selected herbicides immobilized in alginate matrix in soil under laboratory conditions. *Polish Journal of Soil Science*. XL(1), 121 - 130. DOI: 10.17951/pjss/2017.50.1.121

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

Podstawą ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitowanego jest cykl publikacji dotyczący zachowania się herbicydów immobilizowanych w alginianowej matrycy w środowisku wodnym i glebowym, oraz ich wpływu na początkowy wzrost i rozwój rośliny uprawnej.

Wstęp i uzasadnienie celu badawczego

Ochrona upraw jest nieodłącznym elementem efektywnej gospodarki rolnej, pomimo tego szkody wywoływane przez choroby, szkodniki i chwasty są wciąż wysokie. Nowoczesne rolnictwo dysponuje szeregiem różnorodnych narzędzi wykorzystywanych w ochronie roślin. Zaliczamy do nich kwarantannę roślin, metody agrotechniczno-hodowlane oraz metody bezpośredniego zwalczania. Wśród metod bezpośredniego zwalczania najbardziej niekorzystną z punktu widzenia środowiska jest metoda chemiczna. Metoda ta, ze względu na szybkie i skuteczne działanie, wysunęła się jednak na wiodącą pozycję w ochronie roślin [1].

Warunkiem skutecznego działania chemicznego środka ochrony roślin (pestycydu) jest przedostanie się odpowiedniej jego ilości do wrażliwej części organizmu, czyli do tzw. centrum aktywnego. W związku z tym substancja aktywna, będąca podstawowym składnikiem preparatu pestycydowego, powinna charakteryzować się dobrą rozpuszczalnością w wodzie i lipidach, zdolnością do dokładnego i równomiernego pokrycia powierzchni chronionej oraz do łatwego wnikania (penetracji) do wnętrza zwalczanego organizmu lub chronionej rośliny [2]. Równocześnie substancja aktywna nie powinna ulegać zbyt szybkiemu rozkładowi i przemieszczaniu w środowisku. Takie właściwości substancji aktywnej uzyskuje się poprzez właściwy dobór komponentów preparatu pestycydowego, w którym oprócz jednej lub kilku substancji aktywnych znajdują się substancje pomocnicze (dopełniacze), w skład których wchodzi nośniki i adiuwanty [3,4]. Wszystkie te komponenty tworzą formę użytkową pestycydu, która dostosowana jest do rodzaju wykonywanego zabiegu i aparatury. Forma użytkowa ma dodatkowo wpływ na przechowywanie, trwałość i skuteczność pestycydu oraz jego szkodliwość dla ludzi i środowiska. Preparaty pestycydowe mogą mieć bardzo zróżnicowaną postać proszków, granul, tabletek, żeli, past gazów, a także koncentratów do sporządzania emulsji. Wybór odpowiedniej formy użytkowej pestycydu wynika nie tylko ze specyficznych właściwości zwalczanego organizmu, ale przede wszystkim ma na celu optymalne wykorzystanie biologicznych właściwości substancji aktywnej [5,6].

Z badań wynika [7,8], że substancje aktywne stosowane do zwalczania chwastów wykazują się znaczną skutecznością, jednak klasyczne metody ich konfekcjonowania w formach użytkowych nie zawsze w wystarczający sposób zapewniają ich efektywne działanie oraz wykorzystanie. Szacuje się, że bezpośrednio po wykonaniu zabiegu opryskiwania tylko nieznaczna część zastosowanej dawki środka ochrony roślin ulega zatrzymaniu w roślinach (1 – 20 %), większość stanowi niepotrzebny balast w środowisku, przedostaje się do gleby, wody i powietrza, gdzie następuje jej dalszy obieg wraz z przemianami substancji aktywnych. Po wprowadzeniu do środowiska, substancje te ulegają licznym procesom, do których zalicza się:

- przemieszczanie się substancji aktywnej i jej metabolitów pomiędzy różnymi elementami środowiska (związane z procesami parowania, wymywania czy spływami powierzchniowymi)
- sorpcja w środowisku glebowym,
- rozkład pod wpływem czynników abiotyczny i biotyczny [8-12].

Wszystkie te zjawiska mają charakter kompleksowy i uzależnione są od budowy chemicznej preparatu pestycydowego, jego lotności i rozpuszczalności w wodzie oraz od wpływu czynników środowiskowych (zwłaszcza glebowych i klimatycznych) [13,14]. Zagrożenia środowiskowe związane ze środkami ochrony roślin wynikają nie tylko z nagromadzenia się chemikaliów w glebach i w wodach, ale również ze wzrostu liczby roślin odpornych na stosowane środki. Szacuje się, że 177 gatunków chwastów (106 dwuliściennych i 71 jednoliściennych) podlegało ewolucji prowadzącej do uzyskania odporności na herbicydy [15].

Problem skażenia środowiska pestycydami dotyka nie tylko kraje z silnie rozwiniętym rolnictwem (USA, Holandia, Niemcy), ale także kraje słabiej rozwinięte, w tym również Polskę. Opublikowane w 2006 r. przez Unię Europejską wyniki badań pozostałości pestycydów we wszystkich krajach Wspólnoty wykonane na kilkudziesięciu tysiącach próbek żywności wykazały, że w ok. 40% próbek przekroczone najwyższe dopuszczalne pozostałości (NDP) pestycydów, a w ok. 4% próbek zarejestrowano drastyczne przekroczenie tych poziomów, co wskazywało na ich szkodliwość dla człowieka, wzrost ryzyka zachorowalności oraz jednocześnie nielegalny obrót tymi produktami na rynku europejskim [16,17].

Problem oceny występowania pestycydów w środowisku jest w Unii Europejskiej dostrzegany i analizowany, a wśród głównych dokumentów dotyczących tego zagadnienia można wymienić:

- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 396/2005 w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów w żywności i paszy pochodzenia roślinnego i zwierzęcego oraz na ich powierzchni (z późniejszymi zmianami),
- Dyrektywę Parlamentu Europejskiego i Rady 2000/60/WE, zwana ramową dyrektywą wodną, ustalająca ramy ochrony wszystkich rodzajów wód powierzchniowych i podziemnych;
- Dyrektywę Komisji 2002/63/WE ustalająca wspólnotowe metody pobierania próbek do celów urzędowej kontroli pozostałości pestycydów w produktach pochodzenia roślinnego i zwierzęcego oraz na ich powierzchni;
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) i utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów;

- Dyrektywę Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/128/WE z dnia 21 października 2009 r. ustanawiającą ramy wspólnotowego działania na rzecz zrównoważonego stosowania pestycydów;
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1107/2009 z dnia 21 października 2009 r. dotyczące wprowadzania do obrotu środków ochrony roślin i uchylające dyrektywy Rady 79/117/EWG i 91/414/EWG;

Wymienione przepisy prawne, a także ich późniejsze nowelizacje są następstwem przyjętej w 1992 r. zasady zrównoważonego stosowania pestycydów w Unii Europejskiej, której celem jest zapobieganie negatywnym skutkom działania pestycydów przez zmniejszenie ich wpływu na zdrowie ludzkie i środowisko naturalne.

Pomimo wysiłków czynionych w celu ograniczenia zagrożeń związanych ze stosowaniem pestycydów i ich niepożądanych skutków, nadal stwierdza się obecność znacznych ich ilości w elementach środowiska naturalnego i występowanie pozostałości przekraczających limity ustawowe w produktach rolnych [10, 14, 17].

Dodatkowo na uwagę zasługuje fakt, iż światowy rynek środków ochrony roślin systematycznie rośnie, a Europa jest obecnie ich największym konsumentem. Stanowią one istotny element rolnictwa, w którym dominującą rolę pełnią herbicydy. Dane dotyczące sprzedaży środków ochrony roślin w Polsce wskazują na systematyczny ich wzrost. Zgodnie z Głównym Urzędem Statystycznym sprzedaż środków ochrony roślin ogółem w masie towarowej w 2000 roku wynosiła 22 tys. ton, natomiast już 2014 roku sprzedano ok. 65 tys. ton, z czego 56,1% stanowiły herbicydy [18].

Z uwagi na powyższe, istnieje konieczność zmniejszenia w największym możliwym stopniu zagrożeń związanych z pestycydami dla ludzi i środowiska naturalnego przez ograniczenie ich stosowania do minimum lub wyeliminowanie ich tam, gdzie jest to możliwe, a także przez wspieranie badań i rozwoju mniej szkodliwych środków alternatywnych (*dyrektywa 2009/128*).

Możliwości wykorzystania ogromnego potencjału związanego z rynkiem środków ochrony roślin, wraz z równoległe rozwijającą się presją lobby ekologicznego na ochronę środowiska naturalnego powodują, iż koniecznym staje się prowadzenie badań nad wykorzystaniem proekologicznych technologii produkcji środków ochrony roślin opartych na procesach immobilizacji, wykorzystujących surowce bioodnawialne. Metody te mogą zostać wdrożone do produkcji nowoczesnych form użytkowych umożliwiających kontrolowane uwalnianie substancji aktywnej. Technologia kontrolowanego uwalniania (*CR controlled*

release technology) pozwala na utrzymanie poziomu aktywnej substancji na stałym określonym poziomie, co zmniejsza ilości stosowanych środków ochrony roślin, i tym samym minimalizuje niepożądane zjawiska środowiskowe [19, 20]. Do otrzymania matryc CR wykorzystuje się naturalne polimery tj.: skrobia, etyloceluloza, lignina, chitozan, alginian, które w porównaniu z syntetycznymi charakteryzują się brakiem toksyczności, niską ceną, dostępnością a przede wszystkim zdolnością do biodegradacji.

Parametrami wpływającymi na jakość formulacji CR są budowa i właściwości zastosowanych polimerów a także właściwości modyfikatorów tych formulacji, do których należą naturalne gliny, węgiel aktywny, kwasy humusowe czy olej lniany. Wpływają one na wydajność procesu immobilizacji jak i zwiększają kontrolę procesu uwalniania substancji aktywnej z polimerowej matrycy [21]. Przykłady zastosowania w/w materiałów polimerowych w innowacyjnych formulacjach CR herbicydów zostały przedstawione w publikacjach [H2, H10, H12]

Zwróciłam uwagę na fakt, że pomimo wielu zalet oraz ciągłego rozwoju technologicznego zastosowanie tej technologii w środkach ochrony roślin jest ograniczone. Przyczyn takiej sytuacji jest wiele, przede wszystkim ograniczona i wciąż zmniejszająca się pula substancji aktywnych stosowanych w środkach ochrony roślin, znaczny wzrost kosztów zarejestrowania produktów w Europie i wzrost ryzyka ich niezarejestrowania.

Uznałam, że wykorzystanie potencjału jaki daje technologia CR, z zastosowaniem polimerowych matryc wymaga opracowania metod immobilizacji substancji aktywnych w ich masie. Wiąże się z tym dobór rozpuszczalników oraz czynnika sieciującego, które pozwolą na otrzymanie stabilnych układów polimerowych.

W związku z czym podjęłam badania zmierzające do otrzymania innowacyjnej formy użytkowej wybranych herbicydów opartej na biodegradowalnej matrycy alginianowej.

Celem tych badań było również określenie wpływu tej matrycy na zachowanie się substancji herbicydowej w środowisku wodnym i glebowym. Analizie poddane zostały podstawowe procesy związane z adsorpcją, mobilnością i trwałością herbicydów w środowisku wodnym i glebowym. Sprawdziłam również wpływ herbicydów immobilizowanych w polimerowej matrycy na początkowy wzrost i rozwój rośliny uprawnej.

Sposób realizacji i otrzymane wyniki

Realizację badań rozpoczęłam od preparatyki materiałów herbicydowych przy użyciu alginianu sodu. Alginian sodu to proekologiczny materiał polimerowy, jest polisacharydem

pozyskiwanym z alg morskich, głównie brunatnic (*Phaeophyceae*), jest także produkowany pozakomórkowo przez niektóre bakterie, takie jak *Azotobacter vinelandii*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas fluorescens*. W jego skład wchodzi jednostki kwasu α -L-guluronowego i β -D-mannuronowego, połączone wiązaniem β -1,4-glikozydowym. Wykazuje on unikalne właściwości tworzenia kompleksów polielektrolitowych, posiada zdolność do wiązania wielowartościowych kationów, czego następstwem jest utworzenie żelu [22, 23].

Do badań wykorzystałam środki ochrony roślin z grupy herbicydów. Głównym powodem wyboru tej grupy związków był fakt, iż herbicydy pełnią dominującą rolę w procesie ochrony roślin. Są to substancje herbicydowe należące do różnych grup chemicznych: pochodna pirydazonu (chloridazon 5-amino-4-chloro-2-fenylpiridazin-3(2H)-on), pochodna izoksazolidiny (chlomazon 2-(2-chlorobenzyl)-4,4-dimetylo-1,2-oxazolidin-3-on), pochodna dinitroaniliny (trifluralinę α,α,α -trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-p-toluidina) oraz związek z grupy chloroacetoanilidów (metazachlor 2',6'-dimetylo-N-(pirazol-1-ilometylo)-chloroacetamid). Wszystkie te związki zostały mi udostępnione przez: Zakłady Chemiczne Organika-Sarżyna SA w Nowej Sarżynie, Instytut Ochrony Roślin PIB w Poznaniu oraz niemiecką firmę FEINCHEMIE SCHWEBDA GMBH.

Nawiązanie współpracy z prof. dr hab. inż. Arturem Bartkowiakiem z Centrum Bioimmobilizacji i Innowacyjnych Materiałów Opakowaniowych (CBiMO, ZUT w Szczecinie) umożliwiło mi otrzymanie polimerowych układów zawierających immobilizowane herbicydy [**H1**, **H3**, **H5**]. Nie dla wszystkich herbicydów uzyskałam zadowalające rezultaty. W przypadku chloridazonu otrzymałam alginianowe kapsułki bardzo zróżnicowane pod względem wielkości i sferyczności, o słabej wytrzymałości mechanicznej (w pomiarach wytrzymałościowych zastosowano maszynę wytrzymałościową Zwic Roell Z 2.5). W związku z czym podjęłam decyzję o wyeliminowaniu tego herbicydu z dalszych badań.

W przypadku pozostałych herbicydów formowanie stabilnych kapsulek polimerowych było możliwe dzięki zastosowaniu odpowiedniego udziału procentowego roztworu herbicydu w stosunku do roztworu alginianu sodu oraz dzięki zastosowaniu jako rozpuszczalnika oleju roślinnego. Ze względu na decyzję Komisji Unii Europejskiej dotyczącej niewłączenia trifluraliny do załącznika I Dyrektywy Rady 91/414/EWG oraz cofnięcie zezwoleń na środki ochrony roślin zawierających tę substancję, trifluralina została również wycofana z dalszych badań. Opracowana metoda immobilizacji trifluraliny w alginianowej matrycy umożliwiła mi

jednak podjęcie decyzji o wprowadzeniu do badań pendimetaliny (N-(1-etylopropylo)-2,6-dinitro-3,4-ksylidyny) należącej do tej samej grupy chemicznej pochodnej dinitroaniliny.

Dzięki pierwszej części badań udało mi się otrzymać stabilne polimerowe układy dla trzech herbicydów pendimetaliny, metazachloru i chlomazonu, o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych. Różnice w ich rozpuszczalności, w wodzie miały dla mnie najistotniejsze znaczenie (pendimetalina - 0,33 mg/dm³, metazachlor - 450 mg/dm³, chlomazon - 1102 mg/dm³), ponieważ jest to jeden z najważniejszych parametrów decydujący o zachowaniu się tych związków w środowisku. Decyduje on o ich aktywności biologicznej, mobilności, a także trwałości.

Przeprowadziłam następnie serie badań laboratoryjnych, oraz doświadczenie polowe określające wpływ alginianowej matrycy na zachowanie się herbicydów w wybranych elementach środowiska naturalnego oraz doświadczenia laboratoryjne określające wpływ herbicydów immobilizowanych w alginianowej matrycy na początkowy wzrost i rozwój testowych roślin uprawnych.

Badania poprzedzone były opracowaniem metod ekstrakcji herbicydów z układów polimerowych, wody i gleby, oraz opracowaniem metod oznaczania z wykorzystaniem chromatografii gazowej oraz spektrofotometrii UV-VIS. W badaniach wykorzystałam spektrofotometr UV-VIS 8500 II Techcomp, oraz chromatograf gazowy PerkinElmer Clarus 600 z detektorem MS. Analizy jakościowej metodą GCMS dokonałam uwzględniając widma masowe i charakterystyczne dla herbicydów jony, natomiast analizy ilościowej wykonałam metodą porównawczą opartą na krzywych wzorcowych. Opis opracowanych metod przedstawiłam w pracach [**H4**, **H10**, **H13**].

W badaniach wykorzystałam chromatograf gazowy Clarus 600 firmy PerkinElmer, zakupiony z projektu nr OR16-61535-OR16000021/07, w ramach działania 4.6 „Działania innowacyjne i inne” Sektorowego Programu Operacyjnego „Rybołówstwo i przetwórstwo ryb 2004–2006”.

Pierwszym etapem moich badań, była ocena szybkości uwalniania wybranych herbicydów z alginianowej matrycy w wodzie. Doświadczenie przeprowadziłam w dwóch wodach naturalnych o różnych parametrach fizykochemicznych oraz w wodzie destylowanej. Szybkość uwalniania badałam w temperaturze $20 \pm 1^\circ\text{C}$ oraz $4,0 \pm 1^\circ\text{C}$. Do opisu procesu uwalniania herbicydów zastosowałam model matematyczny oparty na prawie dyfuzji Ficka zaproponowany przez Ritgera i Pappasa [**H4**, **H7**, **H9**].

Stwierdziłam, że analizowane hydrożelowe układy alginianowe charakteryzują się szybkim uwalnianiem substancji aktywnej do środowiska wodnego. Proces ten jest zależny od właściwości fizykochemicznych herbicydów, składu i trwałości matrycy. Jednym z istotniejszych czynników wpływających na ten proces jest rozpuszczalność herbicydów w wodzie ściśle skorelowana z temperaturą. Stwierdziłam, iż dla alginianowych układów metazachloru i pendimetaliny proces uwalniania przebiegał istotnie wolniej w niskiej temperaturze (4,0°C). Zależność tą wytłumaczyłam zwiększeniem się bariery dyfuzyjnej związanej ze wzrostem gęstości zastosowanych rozpuszczalników (octan etylu, olej roślinny) użytych do procesu otrzymywania kapsuł, zmniejszoną rozpuszczalnością herbicydów oraz ograniczoną wymianą jonową między kapsułami (stanowiącymi kompleksy polielektrolitowe) a środowiskiem wodnym.

Wpływ właściwości fizykochemicznych wód na analizowany proces uwalniania był zróżnicowany, zależny od rodzaju badanego herbicydu i temperatury procesu, co potwierdzają wyznaczone na podstawie danych eksperymentalnych zróżnicowane wartości parametru dyfuzyjnego (n) [H4, H7, H9]. W badaniu szybkości uwalniania chlomazonu z alginianowej matrycy do środowiska wodnego porównałam dodatkowo układy hydrożelowe z układami suchymi [H9]. Taka modyfikacja matrycy, niezależnie od temperatury spowodowała istotne spowolnienie procesu uwalniania chlomazonu do wody, wydłużając go o proces pęcznienia kapsuł. Ze względu na bardzo dobrą rozpuszczalność chlomazonu w wodzie, nie stwierdziłam natomiast istotnego wpływu (wg testu Tuckey'a przy $p=0,05$) rodzaju zastosowanej wody, ani temperatury na analizowany proces.

Wprowadzone do środowiska herbicydy mogą wpływać na właściwości fizykochemiczne i biologiczne gleby. Dobrym wskaźnikiem przemian zachodzących w środowisku glebowym jest aktywność enzymów fosfohydrolitycznych, będących wskaźnikiem aktywności mikrobiologicznej gleby. W związku z powyższym podjęłam badania modelowe z wykorzystaniem enzymów fosfohydrolitycznych zawartych w wodach powierzchniowych pokazujące zmiany w aktywności kwaśnych (AcPA) i alkalicznych fosfataz (APA), w wyniku uwalniania się herbicydu z alginianowej matrycy [H2]. W badaniach wykorzystywałam jeden z trzech herbicydów metazachlor, o pośredniej rozpuszczalności w wodzie. Badania prowadziłam w warunkach kontrolowanych (inkubator firmy Memmert), w temperaturze 4°C i 20 °C, z wykorzystaniem dwóch wód naturalnych. Pomiar aktywności alkalicznej i kwaśnej fosfatazy wykonałam sześć razy w ciągu 14 dni trwania doświadczenia. Wskaźnikami charakteryzującymi aktywność fosfataz były parametry kinetyczne reakcji

hydrolizy fosforanu *p*-nitrofenylo disodu, katalizowanej przez badane fosfatazy, czyli szybkość maksymalna (v_{max}) i stała Michaelis-Menten (k_M), które obliczyłam z wykorzystaniem równania Lineweavera-Burka. Na podstawie przeprowadzonych modelowych badań stwierdziłam, że wpływ metazachloru immobilizowanego w alginianowej matrycy na aktywność mikrobiologiczną wód zależy od temperatury, co ściśle związane jest z procesem uwalniania herbicydu z matrycy i jej trwałością. W niskiej temperaturze, w wyniku zastosowania metazachloru aktywność mikrobiologiczna wód pozostała bez zmian lub nieznacznie wzrosła co potwierdzają wyższe wartości v_{max} . W temperaturze 20°C, aktywność alkalicznej fosfatazy była większa, natomiast fosfatazy kwaśnej porównywalna do aktywności w wodach kontrolnych. Zaobserwowałam, że niezależnie od rodzaju wody wraz z upływem czasu aktywność enzymów fosfohydrolitycznych zawartych w wodach powierzchniowych malała, co potwierdzają coraz niższe wartości v_{max} i stałej k_M [H2].

Jednym z ważniejszych procesów wpływających na zachowanie się pestycydów w środowisku jest adsorpcja. Pełni ona kluczową rolę, ponieważ mechanizm detoksykacji pestycydów związany z degradacją, poborem przez drobnoustroje czy transportem dotyczy tylko niezaadsorbowanych cząsteczek pestycydów. Adsorpcja decyduje o ich dostępności w roztworze glebowym, reguluje ich ilość dostępną dla roślin, a tym samym decyduje o skuteczności ich działania. W związku z powyższym podjęłam badania, których celem było określenie wpływu alginianowej matrycy na zachowanie się metazachloru i chlomazonu w układach woda/gleba i woda/osad denny [H11]. Materiałem adsorpcyjnym wykorzystanym w doświadczeniu były dwie gleby (piasek gliniasty (G1) $C_{org} = 0,83\%$; piasek słabogliniasty (G2) $C_{org} = 1,99\%$) oraz dwie próby osadów dennych. Jako podstawowe kryterium doboru prób glebowych przyjąłm zawartość węgla organicznego, natomiast osadów dennych zagospodarowanie zlewni, które jest ściśle skorelowane z ich właściwościami fizykochemicznymi. Podstawowe właściwości fizykochemiczne gleb i osadów zostały zamieszczone w pracy [H10, H11]. Do opracowania kinetyki adsorpcji metazachloru i chlomazonu uwolnionych z alginianowej matrycy w układzie woda/gleba, woda/osad denny wykorzystałam model matematyczny oparty na reakcji kinetyki pseudo drugiego rzędu. Umożliwiło mi to wyznaczenie szybkości początkowej adsorpcji (V_0), stałej szybkości adsorpcji (k_2) i adsorpcji równowagowej (a_{eq}) dla wszystkich badanych układów.

Z przeprowadzonych przeze mnie badań wynika, iż forma użytkowa, oparta na alginianowej matrycy ma wpływa na zachowanie się metazachloru i chlomazonu w układach woda/gleba, woda/osad denny. O procesie adsorpcji decyduje ilość substancji aktywnej uwolnionej

z matrycy do roztworu CaCl_2 (w środowisku naturalnym do roztworu glebowego, czy wód interstycjalnych w przypadku osadów), która dla badanych substancji herbicydowych jest niewielka, co należy tłumaczyć zmniejszoną ich dyfuzją do roztworu oraz okluzją alginianowej matrycy przez cząsteczki gleby/osadu. Wyliczone na podstawie danych eksperymentalnych wartości adsorpcji (a_t) obu herbicydów wskazują na istnienie zależności pomiędzy wyznaczanym parametrem (a_t) a czasem (t). Niezależnie od analizowanego układu, w ciągu 48 godzin zaadsorbowaniu uległo: w przypadku metazachloru od 36,64% do 66,31%, w przypadku chlomazonu od 52,01% do 82,66% substancji uwolnionej z matrycy. Czynnikiem determinującym proces adsorpcji obu herbicydów jest zawartość węgla organicznego w zastosowanych adsorbentach. Potwierdzają to wyznaczone za pomocą modelu kinetyki pseudo drugiego rzędu wartości stałej szybkości adsorpcji (k_2) [H11]. Dla metazachloru i chlomazonu istotnie niższe wartości stałej szybkości adsorpcji uzyskano dla adsorbentów bogatszych w węgiel organiczny. Dla gleby mineralnej ($C_{org} = 0,83\%$) stałe szybkości adsorpcji wynoszą 2,891 g/mg·h dla metazachloru, 7,293 g/mg·h dla chlomazonu i są ponad 60% wyższe od stałych wyznaczonych dla gleby organicznej G2. Ważnym parametrem procesu kinetyki adsorpcji jest szybkość początkowa (V_0) ściśle skorelowana z adsorpcją równowagową (a_{eq}). W przypadku metazachloru dla układu o największej szybkości początkowej (woda/osad O1) uzyskano również najwyższą wartości adsorpcji równowagowej ($a_{eq} = 0,1075$ mg/g). Natomiast w przypadku chlomazonu odnotowane dla gleb różnice w szybkościach początkowych nie wpłynęły istotnie na wartości adsorpcji równowagowej. Dla obu gleb mimo dużych różnic w zawartości węgla organicznego uzyskano zbliżone wartości a_{eq} (G1 = 0,0625 mg/g; G2 = 0,0677 mg/g). Dzięki zastosowanemu modelowi matematycznemu opartemu na reakcji kinetyki pseudo drugiego rzędu pokazałam, że szybkość adsorpcji bardziej zależy od dostępności miejsc adsorpcyjnych i właściwości fizykochemicznych adsorbatów (herbicydów), niż od ich stężenia w roztworze glebowym.

W zaplanowanych przeze mnie warunkach doświadczenia, dla trzeciego herbicydu pendimetaliny nie udało mi się uzyskać krzywych kinetyk adsorpcji. Nie uzyskałam zadawalających rezultatów dla samego procesu jej uwalniania z matrycy alginianowej do roztworu chlorku wapnia. Związane jest to z jednej strony, z jej małą rozpuszczalnością w wodzie, z drugiej strony ze środowiskiem procesu, którym był roztwór chlorku wapnia o stężeniu $0,01$ mol/dm³, którego siła jonowa zbliżona jest do siły jonowej roztworu glebowego. Zastosowanie roztworu CaCl_2 (związku sieciującego alginian) stabilizowało i tak

trwałe układy alginianowe pendiemetaliny. Dlatego też, dla pendimetaliny zbadalam wpływ alginianowej matrycy na jej zachowanie się w układzie oktanol/woda oraz wartość współczynników podziału oktanol/woda (K_{OW}) i biokumulacji (K_d) [H4]. K_{OW} i K_d są to jedne z ważniejszych wskaźników, będących miarą tendencji danego związku do podziału między różne elementy środowiska. Są one istotnymi wskaźnikami wykorzystywanymi w ocenie zachowania się pestycydów w środowisku naturalnym, decydującymi o odporności pestycydów na degradację i biotransformację. Badania prowadziłam w warunkach kontrolowanych, w dwóch temperaturach (5°C i 20°C), z wykorzystaniem dwóch wód naturalnych oraz wody destylowanej. W celach porównawczych w badaniach obok pendimetaliny immobilizowanej w alginianowej matrycy zastosowałam pendimetalinę w formie handlowego preparatu Panida 330 EC. Szczegółowy opis doświadczenia umieściłam w pracy H4. Na podstawie moich badań udowodniłam, że zastosowana forma użytkowa istotnie wpływa na zachowanie się pendimetaliny w układzie oktanol/woda. Niezależnie od temperatury procesu, najwyższe stężenia pendimetaliny w warstwie organicznej (oktanolowej) oznaczyłam dla preparatu Panida 330 EC, co stanowiło 84,56% - 95,96% początkowego stężenia pendimetaliny. Zastosowanie formułacji, opartej na alginianowej matrycy, istotnie zmodyfikowało podział pendimetaliny między fazę oktanolową i wodną, co potwierdziłam statystycznie za pomocą testu Tuckey'a przy poziomie istotności $p=0,05$. Dla wszystkich analizowanych alginianowych układów oznaczyłam istotnie niższe stężenie pendimetaliny w fazie organicznej dla 5°C o 40 – 60%, dla 20°C o 20 – 40%, niż dla preparatu handlowego Panida 330 EC. Udowodniłam tym samym, iż stężenie pendimetaliny w oktanolu zależy od kinetyki jej uwalniania z matrycy alginianowej do fazy wodnej, na co równocześnie wpływają temperatura i właściwości fizykochemiczne zastosowanych w doświadczeniu wód. Uzyskane wyniki dały potwierdzenie w wyliczonych na podstawie danych eksperymentalnych wartościach współczynnika podziału oktanol/woda (K_{OW}) oraz współczynnika biokumulacji (K_d). Niezależnie od rodzaju wody i temperatury największe wartości K_{OW} i K_d uzyskiwałam dla preparatu handlowego Panida 330 EC. Dla pendimetaliny immobilizowanej w alginianowej matrycy wartości tych współczynników były istotnie niższe o 87,07 – 97,81%. Równocześnie zwróciłam uwagę na fakt, że uzyskane w badaniach własnych wartości analizowanych współczynników nie potwierdzają danych literaturowych [24], które dotyczą substancji wzorcowych, a nie preparatów użytkowych, których skład istotnie modyfikuje analizowane wskaźniki.

Jednym z ważniejszych problemów środowiskowych i agronomicznych, jest mobilność środków ochrony roślin w glebie. Zjawisko to, uważane jest za główną przyczynę przemieszczania się tych związków wewnątrz i między ekosystemami, a przede wszystkim za zanieczyszczenia wód gruntowych. Wielkość mobilności jest uzależniona od wielu czynników, na które składają się właściwości fizykochemiczne substancji czynnych, gleby (składu mechanicznego, materii organicznej, wilgotności gleby, pH) oraz wielkość opadów. Dlatego też, dla otrzymanych przeze mnie biopolimerowych preparatów herbicydowych przeprowadziłam badania, których celem było zbadanie mobilności pendimetaliny, metazachloru i chlomazonu immobilizowanych w alginianowej matrycy, w glebie. Do celów porównawczych wykorzystałam komercyjne preparaty herbicydowe Panida 330 EC, Metazachlor 500 SC i Command 480 EC. Badania wykonałam metodą kolumnową z wykorzystaniem dwóch gleb. Kryterium wyboru gleb, była zawartość węgla organicznego (gliniasty (G1) $C_{org} = 0,83\%$; piasek słabogliniasty (G2) $C_{org} = 1,99\%$). Dla wszystkich analizowanych układów na powierzchnię gleby w kolumnie naniosłam jednakową dawkę herbicydu (wysokość słupa gleby wynosiła 20 cm), następnie za pomocą pompy perystaltycznej (0,05 ml/min) dozowałam dawkę wody odpowiadającą opadom charakterystycznym dla Szczecina: 100 mm (maksymalny opad), 40 mm (średni maksymalny opad) i 3,7 mm (średni opad). Po zakończeniu nanoszenia wody, po 1 godzinie, zawartość kolumny podzieliłam na cztery równe fragmenty, w których oznaczyłam stężenia substancji aktywnych. W przypadku maksymalnego opadu, analizie poddała również zebrane w trakcie doświadczenia odcieki wodne (frakcja V).

Moje badania potwierdziły, że forma użytkowa ma istotny wpływ na przemieszczanie się herbicydów w glebie. Dodatkowymi czynnikami wpływającymi na ten proces są właściwości fizykochemiczne herbicydów i wielkość opadu atmosferycznego (dawka zastosowanej w badaniach wody). Udowodniłam, iż herbicydy w postaci komercyjnych form użytkowych charakteryzują się istotnie większą mobilnością w glebie [**H6, H10, H12**]. Ich zdolność do przemieszczania się uszeregowałam w kolejności pendimetalina < metazachlor < chlomazon. Co jest ściśle skorelowane z ich rozpuszczalnością w wodzie ($0,33 \text{ mg/dm}^3 < 450 \text{ mg/dm}^3 < 1102 \text{ mg/dm}^3$). Udowodniłam, również, że immobilizacja herbicydów w alginianowej matrycy istotnie redukuje przemieszczanie się wszystkich badanych przeze mnie herbicydów w profilu glebowym. O procesie tym decyduje zastosowana dawka wody (w warunkach naturalnych opad deszczu), a tym samym ilość substancji aktywnej uwolnionej z matrycy, której dalsze zachowanie się zależy od właściwości fizykochemicznych gleby,

a w szczególności od jej zdolności adsorpcyjnych. Równocześnie zwróciłam uwagę na fakt, iż kinetyka uwalniania herbicydów z matrycy alginianowej w glebie jest istotnie wolniejsza niż w wodzie. Związane jest to z okluzją powierzchni matrycy przez cząsteczki gleby, oraz z wolniejszą dyfuzją substancji aktywnej z matrycy w glebie. Dodatkowo siła jonowa roztworu glebowego oraz substancje w nim zawarte opóźniają przemieszczanie się badanych herbicydów do fazy wodnej.

Badania środków ochrony roślin do celów rejestracyjnych obejmują szereg badań określających ich wpływ na środowisko. Standardem stały się badania mające na celu określenie ich trwałości, dążące do wyznaczenia czasów zaniku (DT_{50} , DT_{90}) [25]. Dla otrzymanych przez mnie biopolimerowych preparatów przeprowadziłam także badania, zarówno w warunkach laboratoryjnych jak i polowych, których głównym celem było określenie wpływu alginianowej matrycy na degradację pendimetaliny, metazachloru i chlomazonu w glebie, oraz porównanie parametrów degradacji herbicydów uzyskanych dla układów alginianowych i handlowych form użytkowych [H13, H15]. Dodatkowym celem badań laboratoryjnych było określenie wpływu wilgotności i rodzaju gleby na degradację chlomazonu metazachloru i pendimetaliny immobilizowanych w alginianowej matrycy [H15]. Wyniki doświadczenia laboratoryjnego i polowego opracowałam wykorzystując model matematyczny oparty na reakcji kinetyki pierwszego rzędu. Model ten umożliwił mi wyznaczenie stałej szybkości degradacji (k) herbicydów oraz czasu 50-procentowego (DT_{50}) i 90-procentowego (DT_{90}) zaniku.

Na uwagę zasługuje fakt, iż uzyskane przeze mnie w badaniach laboratoryjnych i polowych, dla wszystkich badanych substancji aktywnych wyniki charakteryzują się dużą powtarzalnością. Spełniają wszelkie wymogi stawiane badaniom pozostałości środków ochrony roślin, oraz odpowiadają procedurom zawartym w dokumencie unijnym dotyczącym walidacji metod i procedur jakości w analizie pozostałości pestycydów [26].

W badaniach laboratoryjnych wykorzystałam ponownie te same gleby, pobrane z terenu województwa zachodniopomorskiego (piasek gliniasty G1- Zaspy Małe, piasek słabogliniasty G2 – Sławoszewo). Tak jak we wcześniejszych doświadczeniach, podstawowym kryterium doboru prób glebowych przyjął zawartość węgla organicznego. Szczegółowy opis doświadczenia zamieściłam w pracy [H15].

Wpływ wilgotności gleby na proces degradacji chlomazonu, metazachloru i pendimetaliny immobilizowanych w alginianowej matrycy, badałam na piasku gliniastym (G1). Doświadczenie przeprowadziłam przy dwóch wilgotnościach gleby: 15% mpw (W1) i 60%

mpw (W2) (mpw - maksymalna pojemność wodna). Natomiast wpływ rodzaju gleby na proces degradacji testowanych herbicydów badałam na dwóch glebach: piasku gliniastym (G1 $C_{org}=0,83\%$) i piasku słabogliniastym (G2 $C_{org}=1,99\%$) przy zawartości wody na poziomie 15% mpw. Równocześnie w celach porównawczych, przeprowadziłam badania degradacji herbicydów chlomazon, metazachlor i pendimetalina wchodzących w skład preparatów handlowych tj.: Command 480 EC, Metazachlor 500 SC, Panida 330 EC. Dla preparatów handlowych badania przeprowadziłam na glebie G1 o wilgotności 15% mpw (W1).

W swoich badaniach udowodniłam, iż szybkość degradacji i czas zalegania herbicydów w glebie jest zróżnicowany. Zależy jest to od rodzaju zastosowanej substancji aktywnej, gdzie rozpuszczalność w wodzie jest czynnikiem determinującym ten proces. Spośród trzech badanych substancji herbicydowych immobilizowanych w alginianowej matrycy najkrótsze czasy zaniku ($DT_{50} = 38,5$ dnia i $DT_{90} = 127,9$ dnia) uzyskałam dla chlomazonu, który charakteryzuje się największą rozpuszczalnością w wodzie 1102 mg/dm^3 . Wzrost wilgotności gleby do 60% mpw istotnie przyspieszył proces degradacji herbicydów. W przypadku alginianowej matrycy wzrost wilgotności gleby przyspieszył proces uwalniania substancji herbicydowych do roztworu glebowego, w którym podlegały bezpośrednio procesowi degradacji. Dla wszystkich alginianowych układów przy wilgotności gleby 60% mpw czasy degradacji były krótsze o około 40% (pendimetalina) - 50% (chlomazon). Stwierdziłam, iż rozkład herbicydów immobilizowanych w polimerowej matrycy jest mniej zależny od rodzaju gleby. Różnice w szybkości ich degradacji pomiędzy piaskiem gliniastymi a piaskiem słabogliniastym przy wilgotności gleby 15% mpw były praktycznie nieistotne. Udowodniłam także, że większe znaczenie ma natomiast forma użytkowa. Proces degradacji chlomazonu, metazachloru i pendimetaliny zastosowanych w postaci komercyjnych form użytkowych (odpowiednio: Panida 330 EC, Metazachlor 500 SC, Command 480 EC) zachodził nieznacznie szybciej. Uzyskane dla komercyjnych układów stałe szybkości degradacji były większe (szczegółowe dane umieszczono w pracy **H15**). W konsekwencji dla tych form użytkowych uzyskano krótsze czasy DT_{50} i DT_{90} .

Obok badań laboratoryjnych przeprowadziłam doświadczenie polowe w miejscowości Zaspy Małe, gmina Białogard (N 54,032123; E 16,163071), w okresie od maja do czerwca 2011 roku, na polu wcześniej nie użytkowanym rolniczo, gdzie nie stosowane były żadne zabiegi agrochemiczne. Podobnie jak w badaniach laboratoryjnych wykorzystałam te same preparaty herbicydowe tj.: Panida 330 EC w dawce 3,0 L/ha (990 g s.a./ha), Metazachlor

500 SC w dawce 2,5 L/ha (1250 g s.a./ha), Command 480 EC w dawce 0,25 L/ha (120 g s.a./ha) oraz herbicydy metazachlor, pendimetalina, chlomazon immobilizowane w alginianowej matrycy, których zastosowana dawka odpowiadała dawce polowej komercyjnego preparatu. Doświadczenie prowadziłam bez rośliny uprawnej. Szczegółowy opis doświadczenia znajduje się w publikacji [H13].

Z badań własnych wynika, że formy użytkowa oparta na alginianie sodu wpływa na zanikanie herbicydów w glebie, w warunkach polowych. Potwierdziłam, iż wpływ ten, podobnie jak w przypadku warunków laboratoryjnych zależy przede wszystkim od właściwości fizykochemicznych immobilizowanych substancji, w szczególności od rozpuszczalności w wodzie. W przypadku warunków polowych istotne znaczenie mają warunki atmosferyczne, w szczególności ilość opadów i związana z nim wilgotności gleby. W trakcie doświadczenia polowego oznaczana przeze mnie aktualna wilgotność gleby nie przekroczyła 15% mpw. Takie warunki środowiskowe spowodowały, iż dla pendimetaliny (substancji o najmniejszej rozpuszczalności w wodzie), nie stwierdziłam istotnego wpływu formy użytkowej na jej kinetykę zanikania w glebie. W badanym okresie, niezależnie od zastosowanej formy użytkowej zanikowi uległo ok. 50% zastosowanej dawki pendimetaliny, a różnice w wyznaczonych czasach połowicznego (DT_{50}) i 90-procentowego zaniku (DT_{90}) były nieistotne. Immobilizacja pozostałych herbicydów (metazachloru i chlomazonu) w polimerowej matrycy, przyczyniała się do zmniejszenia ich ilość w roztworze glebowym, gdzie były bezpośrednio poddawane działaniu czynników odpowiedzialnych za biologiczną, fizyczną i chemiczną degradację. W porównaniu do handlowych form użytkowych, dla metazachloru i chlomazonu immobilizowanych w alginianowej matrycy otrzymałam istotnie dłuższe czasy DT_{50} i DT_{90} . Wyliczone na podstawie danych eksperymentalnych czasy zaniku dla metazachloru immobilizowanego w alginianowej matrycy wyniosły: $DT_{50} = 8$ dni, $DT_{90} = 28$ dni i są o ponad 25% dłuższe od czasów zaniku metazachloru uzyskane dla preparatu Metazachlor 500 SC. Podobną zależność uzyskałam dla chlomazonu. W przypadku alginianowych kapsułek chlomazonu, czas połowicznego zaniku wyniósł około 12 dni i jest o ok. 15 dni dłuższy od czasu uzyskanego dla formy użytkowej EC. Również czas DT_{90} potwierdza hamujący wpływ alginianowej matrycy na zanik chlomazonu w glebie w warunkach polowych. Dla formy alginianowej wyniósł on 90 dni, natomiast dla emulsji wodnej (Command 480 EC) 39 dni.

Cykl badań nad zachowaniem się herbicydów immobilizowanych w alginianowej matrycy w środowisku wodnym i glebowym zakończyłam badaniami testowymi, nad ich

wpływem na wzrost i rozwój roślin uprawnych. Badania wykonałam przy współpracy z Katedrą Fizyki i Agrofizyki, Wydziału Kształtowania Środowiska i Rolnictwa Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.

Należy zwrócić uwagę na fakt, iż roślina uprawna pozbawiona opieki człowieka ustępuje miejsca chwastom, które są lepiej przystosowane do zróżnicowanych warunków siedliskowych. W związku z tym chemiczna ochrona roślin stała się znaczącym elementem, wykorzystywanym w technologii uprawy roślin rolniczych. Stosowane herbicydy umożliwiają osiągnięcie wysokiej skuteczności zabiegu, poprzez eliminację szerokiego spektrum gatunków chwastów, jednak ich selektywność nie jest całkowita i zdarza się, że mogą one wykazywać właściwości toksyczne w stosunku do rośliny uprawnej.

Celem tych badań było porównanie wpływu formy użytkowej herbicydów na wzrost i rozwój roślin testowych. W badaniach zastosowano herbicydy pendimetalinę, metazachlor i chlomazon immobilizowane w alginianowej matrycy oraz preparaty handlowe Panida 330 EC, Metazachlor 500 SC i Command 480 EC. Badania wykonano w warunkach laboratoryjnych. Jako rośliny testowe wykorzystano rzepak (*Brassica napus* L.) odmiany Bellevue (metazachlor, chlomazon) oraz kukurydzę (*Zea L.*) odmiany Bielik (pendimetalina). Szczegółowy opis doświadczenia umieszczono w pracach [H5, H8, H14]. Wpływ formy użytkowej na wzrost i rozwój roślin testowych badano w początkowej fazie ich wzrostu. Po zastosowaniu pendimetaliny, pomiary dla kukurydzy wykonano po 21 dniach trwania doświadczenia, w fazie 3-go liścia, natomiast po zastosowaniu metazachloru i chlomazonu pomiary dla rzepaku przeprowadzono po 40 dniach od siewu nasion, w fazie 5-6 liści właściwych rzepaku. Dla wszystkich analizowanych układów wykonano pomiary biometryczne, określono świeżą i suchą masę części nadziemnych oraz korzeni roślin. Dodatkowo przeprowadzono pomiary: fluorescencji chlorofilu dla kukurydzy i dla rzepaku po zastosowaniu chlomazonu, oraz pomiary intensywności fotosyntezy przy pomocy gazoanalyzeru typu TPS-2 i zawartość barwników chlorofilowych w liściach rzepaku po zastosowaniu chlomazonu.

Z przeprowadzonych badań wynika, że wybrane herbicydy w zróżnicowany sposób wpływają na wzrost roślin testowych. W przypadku metazachloru niezależnie od zastosowanej formy użytkowej (alginianowe kapsułki, Metazachlor 500 EC) stwierdzono jego dużą fitotoksyczność w stosunku do siewek rzepaku odmiany Bellevue. Objawy jego fitotoksycznego działania, niezależnie od zastosowanej dawki, były widoczne już po pierwszym tygodniu wzrostu roślin. Część nasion rzepaku nie wykiełkowała, część

kiełkowała nieprawidłowo – bardzo powoli, siewki były zdeformowane, miały silnie poskręcane liście o ciemnozielonym zabarwieniu. Zaobserwowano zatrzymanie wzrostu w fazie siewki i zamieranie siewek. W konsekwencji wpływ obu form użytkowych metazachloru na wartość świeżej i suchej masy części nadziemnej i korzeni roślin rzepaku ozimego odmiany Bellevue były istotny, spowodowały one istotny spadek analizowanych wskaźników na poziomie 80 – 90% w stosunku do roślin kontrolnych [H8]. Przeprowadzone w warunkach laboratoryjnych badania fitotoksyczności pendimetaliny w stosunku do siewek kukurydzy odmiany Bielik, w formie biopolimerowych kapsulek i preparatu Panida 330 EC, pozwoliły w sposób kontrolowany obserwować działanie pendimetaliny na siewki kukurydzy. Wykonane badania wykazały, że kukurydza odmiany Bielik jest wrażliwa na pendimetalinę. Po zastosowaniu maksymalnej polowej dawki preparatu Panida 330 EC (1650 g s.a/ha) stwierdzono wyraźne zahamowanie wzrostu i zamieranie siewek. Istotne zmniejszenie wartości suchej masy części nadziemnej i świeżej masy korzeni siewek kukurydzy w porównaniu z wariantem kontrolnym, stwierdzono po zastosowaniu pendimetaliny w obu badanych formach użytkowych. Jednak pendimetalina immobilizowana w alginianowej matrycy spowodowała mniejszy spadek średniej suchej masy liści oraz świeżej i suchej masy korzeni. Jej działanie było prawie dwukrotnie słabsze w porównaniu z preparatem Panida 330 EC. Również niezależnie od zastosowanej formy użytkowej nie stwierdziłam istotnego wpływu pendimetaliny na przebieg procesu fotosyntezy. Wyznaczone wartości maksymalnej efektywności reakcji fotochemicznej w PS II (F_v/F_m), maksymalnej wydajności konwersji fotonów PAR na energię chemiczną w danych warunkach świetlnych – Y oraz wielkości wskaźnika witalności Rfd, nie różniły się istotnie. Z danych pomiarowych jednak wynika, że dla układów algininowych wartości tych wskaźników były nieznacznie wyższe zarówno w stosunku do kontroli jak i wariantów, gdzie zastosowano preparat Panida 330 EC [H5].

Najbardziej zadawalające rezultaty uzyskałam dla trzeciego herbicydu. W przypadku chlomazonu stwierdzono istotny wpływ formy użytkowej na początkowy okres wzrostu i rozwój roślin rzepaku, odmiany Bellevue [H14]. Objawy fitotoksycznego działania chlomazonu zaobserwowano dla preparatu Command 480 EC, (w dawce 0,25 l/ha) już po pierwszym tygodniu wzrostu roślin. Powodował on silne bielenie roślin i zahamował ich wzrost. W konsekwencji doprowadziło to do istotnych zmian cechach biometrycznych rzepaku ozimego, w tym w świeżej i suchej masie części nadziemnych (ponad 80%) i korzeni (ponad 90%). Dodatkowo chlomazon w postaci preparatu Comannd 480 EC wykazał ujemny wpływ na efektywność aparatu fotosyntetycznego badanych roślin rzepaku odmiany

Bellevue, pod jego wpływem zmniejszyła się również znacząco (o ok. 90%) zawartość chlorofilu a, b i a+b oraz całkowita zawartość karotenoidów. Nie stwierdziłam natomiast fitotoksycznego działania chlomazonu immobilizowanego w alginianowej matrycy na początkowy wzrost roślin rzepaku. Biopolimerowa forma chlomazonu nie spowodował negatywnych zmian w analizowanych cechach biometrycznych roślin. Świeża i sucha masa części nadziemnych roślin była porównywalna z kontrolą, natomiast w przypadku korzeni doszło do wzrostu ich świeżej (30%) i suchej (60%) masy. Dodatkowo alginianowa matryca wpłynęła pozytywnie na efektywność aparatu fotosyntetycznego. Wyznaczone parametry maksymalnej efektywności reakcji fotochemicznej w PS II (F_v/F_m), maksymalnej wydajności konwersji fotonów PAR na energię chemiczną w danych warunkach świetlnych – Y były porównywalne do wartości kontrolnych, a w przypadku wielkości wskaźnika witalności Rfd jego wartość była istotnie wyższa u roślin gdzie zastosowano formę alginianową chlomazonu. Alginianowa matryca zmniejszyła także wrażliwość barwników na chlomazon, gdyż zmiany w zawartości chlorofilu a i karotenoidów, w porównaniu do kontroli, były nieznaczne.

Podsumowanie – elementy nowości naukowej

W ramach przeprowadzonych prac badawczych wykonałam serię doświadczeń mających na celu zbadanie zachowania się herbicydów immobilizowanych w alginianowej matrycy w środowisku wodnym i glebowym. W badaniach uwzględniono procesy uwalniania, podziału między wybrane elementy środowiska, mobilności w środowisku oraz trwałości. Dodatkowo zbadano wpływ otrzymanych układów polimerowych na wzrost i rozwój rośliny uprawnej.

Procesy immobilizacji herbicydów przeprowadziłam przy udziale alginianu sodu. W preparatyce alginianowych układów wykorzystałam herbicydy należące do różnych grup chemicznych, o zróżnicowanej rozpuszczalności w wodzie.

Badania dotyczące otrzymanych materiałów herbicydowych pozwoliły na sformułowanie poniższych wniosków, które stanowią jednocześnie najważniejsze osiągnięcia pracy.

Wnioski

1. Formowanie stabilnych alginianowych układów zawierających immobilizowany herbicyd jest możliwe dzięki zastosowaniu odpowiedniego udziału procentowego roztworu herbicydu w stosunku do roztworu alginianu sodu oraz dzięki wykorzystaniu jako rozpuszczalnika oleju roślinnego.
2. Immobilizacja herbicydów w alginianowej matrycy umożliwia otrzymanie stabilnych sferycznych układów, których zachowanie się w środowisku wodnym zależy od właściwości fizykochemicznych substancji herbicydowej, składu i formy matrycy polimerowej. Proces uwalniania herbicydów z alginianowej matrycy przebiega istotnie wolniej w niskiej temperaturze, a wpływ właściwości fizykochemicznych wody jest zróżnicowany i zależy od rodzaju badanego herbicydu.
3. Czynnikiem determinującym proces adsorpcji herbicydów immobilizowanych w alginianowej matrycy w układach woda/gleba oraz woda/osad denny jest węgiel organiczny. Zastosowany w badaniach model matematyczny oparty na reakcji kinetyki pseudo drugiego rzędu wskazuje, że szybkość adsorpcji bardziej zależy od dostępności miejsc adsorpcyjnych i właściwości fizykochemicznych adsorbatów (herbicydów) niż od ich stężenia w roztworze.
4. Zastosowanie biopolimerowej matrycy istotnie redukuje przemieszczanie się wszystkich badanych herbicydów w profilu glebowym. O mobilności herbicydów w glebie decyduje zastosowana dawka wody (w warunkach naturalnych opad deszczu), a tym samym ilość substancji aktywnej uwolnionej z matrycy, której dalsze zachowanie się zależy od właściwości fizykochemicznych gleby, a w szczególności od jej zdolności adsorpcyjnych i zawartości węgla organicznego.
5. Badania laboratoryjne i polowe wskazują, iż forma użytkowa oparta na alginianie sodu wpływa na zanikanie herbicydów w glebie. Immobilizacja herbicydów w polimerowej matrycy przyczynia się do zmniejszenia ich ilości w roztworze glebowym, gdzie są one bezpośrednio poddawane działaniu czynników odpowiedzialnych za biologiczną, fizyczną i chemiczną degradację, w konsekwencji powodując wydłużenie czasów połowicznego (DT_{50}) i 90-procentowego zaniku

(DT₉₀). Istotnym czynnikiem wpływającym na proces degradacji herbicydów immobilizowanych w alginianowej matrycy jest wilgotność gleby.

6. Stwierdzono istotny wpływ formy użytkowej na początkowy wzrost i rozwój rośliny uprawnej. Herbicydy zastosowane w postaci komercyjnych form użytkowych wykazywały silne działanie fitotoksyczne. Rośliny uprawne wykazują większą tolerancję w stosunku do herbicydów immobilizowanych w alginianowej matrycy. Jest to jednak zależne od rodzaju substancji herbicydowej i gatunku rośliny.

Cytowana literatura

1. John T. O'Donovan J. T. 2013. Recent weed control, weed management, and integrated weed management. *Weed Technology*. 27(1): 1-11 <https://doi.org/10.1614/WT-D-12-00109.1>.
2. Praczyk T., Skrzypczak, G., *Herbicydy*, PWRiL, Poznań, 2004.
3. Foster D. K., Taylor W. A., Parsons R. G., 2006, Effects of adjuvants on the deposition, retention and efficacy of pesticides, *Aspects Appl. Biol.* 77 (1), 127-132.
4. Kucharski M., Sadowski J., Domaradzki K., 2012, Degradation rate of chloridazon in soil as influenced by adjuvants, *J. Plant Prot. Res.* 52 (1), 115-150.
5. Green J.M., Beestman G. B., 2007, Recently patented and commercialized formulation and adjuvant technology. *Crop Prot* 26, 320-327.
6. Pernak J., Niemczak M., Shamshina J. L., Gurau G., Głowacki G., Praczyk T., Marcinkowska K., Rogers R. D., 2015, Metsulfuron-methyl-based herbicidal ionic liquids. *J. Agr. Food Chem.* 13, 3357-3366.
7. Van der Werf H. M. G. 1996. Assessing the impact of pesticides on the environment. *Agric. Ecosyst. Environ.* 60: 81-96.
8. Alister, C., Kogan, M., ERI: Environmental risk index. A simple proposal to select agrochemicals for agricultural use. *Crop Prot.*, 2006, 25, 202-211.
9. El-Nahhal Y. 2003. Persistence, mobility, efficacy and activity of chloroacetanilide herbicide formulation under greenhouse and field experiments. *Environ. Pollut.* 124(1), 33-38.
10. K., Sadowski J., Snopczyński T., Wysocki A., 2012. Pozostałości herbicydów w płodach rolnych i glebie, *J. Eco. Health*, 16 (40), 159-163.
11. Vasilakoglou I. B., Eleftherohorinos, I. G., Dhimm k. B. 2001. Activity, adsorption and mobility of three acetanilide and two new amide herbicides. *Weed Research*. 41 (6), 535-546.
12. Arias-Estevez M., Lopez-Periago E., Martinez-Carballo E., Simal-Gandara J., Mejuto J. C., Garcia-Rio L., 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources, *Agric. Ecosyst. Environ.* 123: 247-260.
13. Wrzosek, J., Gworek, B., Maciaszek D., 2009, Środki ochrony roślin w aspekcie ochrony środowiska, *Ochr. Śr. Zasobów Nat.* 39, 75-88.
14. Grygiel K., Sadowski J., Snopczyński T., Wysocki A., 2012. Pozostałości herbicydów w płodach rolnych i glebie, *J. Eco. Health*, 16 (40), 159-163.
15. Gniazdowska A. 2007. Biotechnologia szansą dla zastosowania allelopatii jako alternatywnej metody zwalczania chwastów, *Biotechnologia*. 2 (77), 42-53.

16. Makles Z., Domański W. 2008. Ślady pestycydów – niebezpieczne dla człowieka i środowiska. *Bezpieczeństwo pracy*. 1, 5 - 9.
17. Beyer A., Biziuk M., 2008. Polskie regulacje prawne, na tle przepisów Unii Europejskiej, dotyczące zawartości pestycydów w produktach żywnościowych. *Ecological Chemistry and Engineering S.* 15(1), 29 - 42.
18. Główny Urząd Statystyczny. Departament Rolnictwa. 2015. Rolnictwo w 2014 r. [stat.gov.pl /download/gfx/.../pl/.../srodki_produkcyj_w_rolnictwie_2014_2015.pdf](http://stat.gov.pl/download/gfx/.../pl/.../srodki_produkcyj_w_rolnictwie_2014_2015.pdf). [dostęp: 10.06.2016].
19. Mogul, M. G., Akin, H., Hasirci, N., Trantolo D. J., Gresser J. D., Wise D. L., 1996, Controlled release of biologically active agents for purposes of agricultural crop management. *Resour. Conserv. Recy.* 16, 289-320.
20. Flores-Céspedes F., Villafranca-Sánchez M., Pérez-García S., Fernández-Pérez M. 2007. Modifying sorbents in controlled release formulations to prevent herbicides pollution. *Chemosphere.* 69: 785-794.
21. Roy A., Singh S. K., Bajpai J. B., Bajpai A. K., 2014. Controlled pesticide release from biodegradable polymers *Cent. Eur. J. Chem.* 12: 453-469.
22. Tønnesen H. H., Karlsen J. 2002. Alginate in drug delivery systems. *Drug Dev Ind Pharm.* 28(6), 621-30.
23. Emmerichs N¹, Wingender J, Flemming HC, Mayer C. 2004. Interaction between alginates and manganese cations: identification of preferred cation binding sites. *Int J Biol Macromol.* 34(1-2), 73-9.
24. W.H. Ahrens, *Herbicide handbook*, 1994.
25. Guidance Document on Persistence in Soil 2000. 9188/VI/97 rev. 8, 12.07.2000. European Commission, Directorate General for Agriculture. VI B II.1. http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/guidance_documents/docs/wrkdoc11_en.pdf. [access: 10.02.2016].
26. Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed. 2011. Document No. SANCO/ 12495/2011. Supersedes Document No. SANCO/10684/2009. Implemented by 01.01.2012.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

W 1994 roku rozpoczęłam studia magisterskie na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej. Dyplom magistra inżyniera uzyskałam w czerwcu 1999 roku na podstawie pracy pt. „Redukcyjne aminowanie 2-butylo-3-(4-metoksyfenyloacetylo) benzofuranu”, wykonanej pod kierunkiem dr inż. Haliny Kwiecień. Po ukończeniu studiów z dniem 1 października 2000 roku rozpoczęłam Międzywydziałowe Studia Doktorskie, na Akademii Rolniczej w Szczecinie. Tym samym rozpoczęłam pracę naukowo-badawczą w Katedrze Chemii Ogólnej Akademii Rolniczej w Szczecinie, kierowanej przez profesora Jerzy Wybieralskiego.

Stopień doktora nauk rolniczych, w specjalność kształtowanie środowiska uzyskałam 11 lipca 2005 roku, po obronie z wyróżnieniem mojej pracy doktorskiej pt. " Wpływ adiuwantów na zachowanie się wybranych herbicydów w wodzie i w glebie". Pracę doktorską broniłam przed Radą Wydziału Kształtowania Środowiska i Rolnictwa, Akademii Rolniczej w Szczecinie.

Głównym celem pracy doktorskiej było określenie wpływu adiuwantów Olejan 85 EC, Adpros 85SL i Break-Thru S 240 na zachowanie się substancji czynnych, atrazyny i flufenacetu zawartych w preparacie Aspect 500 SC w środowisku wodnych i glebowym. Określiłam wpływ tych związków na szybkość zanikania obu substancji czynnych w wodzie i w glebie o różnych parametrach fizykochemicznych. Sprawdziłam również wpływ adiuwantów na procesy adsorpcyjne atrazyny i flufenacetu zachodzące w układzie woda/gleba. Wykorzystując metodę dynamicznego rozpraszania światła zbadalam także strukturę i wielkość cząsteczek adiuwantów. Badania prowadziłam zarówno w warunkach laboratoryjnych jak i polowych.

W mojej pracy wykorzystałam różne techniki i metody analityczne. Klasyczną analizę chemiczną, pH-metrię, konduktometrię, spektrofotometrię UV-VIS, absorpcyjną i emisyjną spektrometrię atomową, czy metody chromatograficzne. Badania pozostałości herbicydów w wodzie i glebie wykonałam samodzielnie na chromatografie gazowym CarloErba wyposażonym w detektor FID. Ponadto po raz pierwszy w badaniach form użytkowych adiuwantów oraz chemicznych środków ochrony roślin zastosowałam metodę dynamicznego rozpraszania światła (DLS) opartą na laserze argonowym ILK120 firmy Carl Zeiss Jena, wykorzystywaną głównie do badań układów submolekularnych. Badania wykonałam w Zakładzie Biofizyki Molekularnej Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Do opisu procesu degradacji herbicydów w wodzie i w glebie wykorzystałam rekomendowane przez Komisję Europejską modele matematyczne: reakcję kinetyki pierwszego rzędu oraz model nieliniowy Gustafsona i Holdena. W oparciu o w/w modele wyliczyłam czasy połowicznego i 90-procentowego zaniku dla wszystkich analizowanych układów w wodzie i w glebie. Procesy adsorpcji herbicydów w układzie woda/gleba opisałam za pomocą dwóch współczynników podziału K_d i K_{OC} oraz izotermy adsorpcji Freundlicha. Uzyskane metodą dynamicznego rozpraszania światła funkcje korelacji analizowanych układów poddałam analizie modelem wielowykładniczym.

Na podstawie przeprowadzonych badań dowiodłam, iż adiuwanty w bardzo zróżnicowany sposób wpływają na badane procesy. Mogą przyspieszać jak i hamować procesy degradacji oraz istotnie oddziaływać na procesy adsorpcji herbicydów w układzie woda-gleba. Zależne jest to od środowiska, w którym zachodzą i jego właściwości fizykochemicznych.

Dowiodłam, iż dodatkowymi czynnikami wpływającymi na analizowane procesy są właściwości fizykochemiczne herbicydów jak i adiuwantów. Dodatkowo zastosowanie metody dynamicznego rozpraszania światła (DLS) umożliwiło mi uzyskanie informacji o strukturze i właściwościach analizowanych układów. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziłam, że roztwory adiuwantów jak i mieszanin adiuwantów z preparatem Aspect 500 SC mają charakter silnie polidispersyjny, w których dominują struktury o małych promieniach hydrodynamicznych.

Po obronie mojej pracy doktorskiej od 01 września 2005 zostałam zatrudniona na stanowisku asystenta z doktoratem (0,9 etatu) w Katedrze Chemii Ogólnej i Ekologicznej Akademii Rolniczej w Szczecinie. Od października 2006 roku pracuję na stanowisku adiunkta w Zakładzie Chemii Ogólnej i Ekologicznej, obecnie Zakładzie Chemii, Mikrobiologii i Biotechnologii Środowiska Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie pod kierownictwem dr hab. inż. Hanny Siwek prof. ZUT.

Byłam kierownikiem jednego grantu tematycznie związanego z rozprawą habilitacyjną, wykonawcą w trzech projektach badawczych finansowanych przez MNiSW i NCN (**Zał. 3, pkt. IIJ, poz. 1-4**) oraz dwóch projektów współfinansowanych przez Unię Europejską (**Zał. 3, pkt. IIJ, poz.5-6**). W okresie zatrudnienia podejmowałam także dodatkowe próby zdobycia funduszy na badania oraz na rozbudowę infrastruktury badawczej z: Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej program POMOST, NCN

program OPUS, NCBR ścieżka A, NCBR ścieżka B we współpracy z FOSFAN S.A., Konkursu ERA-NET COFUND WATERWORKS 2015.

Biorę czynny udział w projektach i pracach badawczych realizowanych w macierzystym Zakładzie. Współpracuję również z jednostkami Wydziału Kształtowania Środowiska i Rolnictwa Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie (ZUT): Katedrą Fizyki i Agrofizyki, Katedrą Gleboznawstwa, Łąkarstwa i Chemii Środowiska, Katedrą Agronomii. W ramach pracy badawczej nawiązałam współpracę z Centrum Bioimmobilizacji i Innowacyjnych Materiałów Opakowaniowych ZUT w Szczecinie, Instytutem Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska Zakładem Chemii Fizycznej Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej ZUT w Szczecinie, oraz Zakładem Badania Środków Ochrony Roślin Instytutu Ochrony Roślin - Państwowego Instytutu Badawczego w Poznaniu.

Główne kierunki mojej działalności badawczej i naukowej koncentrują się wokół zagadnień związanych z:

- *badaniem wpływu formy użytkowej na zachowanie się agrochemikaliów w środowisku wodnym i glebowym;*
- *badaniem wpływu wybranych czynników stresowych (susza, zasolenie) na przyswajalność makro i mikroelementów przez wybrane gatunki roślin;*
- *oceną jakości osadów dennych pobranych ze zbiorników wodnych zlokalizowanych na obszarach wiejskich;*
- *badaniami nad proekologicznymi biosorbentami do dezaktywacji fosforu w środowisku wodnym;*
- *oceną potencjału energetycznego i przemysłowego wykorzystania biomasy z upraw energetycznych.*

Badania wpływu formy użytkowej na zachowanie się agrochemikaliów w środowisku wodnym i glebowym

Przeprowadzone w pracy doktorskiej badania stały się wyznacznikiem kierunku moich dalszych badań. Dalej kontynuowałam badania poświęcone agrochemikaliom, w tym środkom ochrony roślin. Agrochemikalia do których zaliczamy środki ochrony roślin oraz nawozy wprowadzane są do środowiska naturalnego w wyniku zamierzonej decyzji człowieka. Ich zużycie istotnie zwiększyło się w ciągu ostatnich pięćdziesięciu lat, co

przyczyniło się do wzrostu produkcji rolniczej. Światowy rynek środków ochrony roślin systematycznie rośnie, a Europa jest obecnie ich największym odbiorcą. Stanowią one istotny element rolnictwa, w którym dominującą rolę pełnią herbicydy. Jednym z głównych kierunków badań jakim podlegają środki ochrony roślin są badania określające ich wpływ na środowisko. Standardem stały się badania mające na celu określenie ich trwałości, dążące do wyznaczenia czasów ich rozkładu. Ze względu jednak na zmienne warunki środowiskowe niezbędne są badania mające na celu określenie czynników wpływających na przemiany jakim ulegają zarówno w środowisku wodnym jak i glebowym. Rozkład substancji czynnych wchodzących w skład preparatów pestycydowych to proces złożony, obejmujący procesy chemiczne, fizyczne i biologiczne. Na podstawie swoich badań stwierdziłam, że dominacja poszczególnych procesów i ich szybkość zależy przede wszystkim od właściwości substancji czynnej, formy użytkowej preparatu pestycydowego, oraz warunków środowiskowych, z których istotną rolę pełnią: rodzaj gleby / osadu dennego, zawartość węgla organicznego, wilgotność, temperatura czy jej aktywności biologiczna. Wyniki swoich badań opublikowałam w pracach: **Zał. 3, pkt. IIA poz. 1-22, 25, 27; Zał. 3, pkt. IIE poz. 1.**

W ramach prowadzonych badań, wspólnie z Katedrą Fizyki i Agrofizyki wzięłam udział w projekcie N N305 396838 finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki pt.: *"Wykorzystanie fotoindukowanej luminescencji do badania interakcji substancji humusowych z wybranymi pestycydami"* (**Zał. 3, pkt. IIJ, poz. 4**).

Celem projektu było wykorzystanie metod luminescencyjnych: fluorescencji i długotrwałej opóźnionej luminescencji w badaniach interakcji substancji humusowych, będących najważniejszym przedstawicielem materii organicznej z wybranymi pestycydami. W projekcie odpowiedzialna byłam za wyznaczenie czasów równowagi adsorpcyjnej wybranych pestycydów w układzie woda/kwas huminowy. Przeprowadziłam badania mające na celu określenie wpływu rodzaju adsorbentu o różnej zawartości węgla organicznego na kinetykę adsorpcji pendimetaliny – substancji aktywnej zawartej preparacie Panida 330 EC oraz wyznaczenie współczynników podziału woda/torf oraz woda/osad denny (K_d i K_{OC}) dla fazy liniowej (sorpcji „mikro”) badanego procesu. W badaniach wykorzystano liofilizowane próbki osadów dennych pobranych z jezior oraz powietrznie suche próbki torfów. Stwierdziłam, że istnieje ścisła zależność adsorpcji od czasu kontaktu emulsji pestycydu z próbkami torfów i osadów dennych. Adsorpcja pendimetaliny zawartej w preparacie herbicydowym Panida 330 EC zachodziła wyraźnie w dwóch etapach: adsorpcji „makro” – etap nieliniowy ze stosunkowo szybko ustalającą się równowagą oraz adsorpcji „mikro” –

etap liniowy z powoli ustalającą się równowagą. Istotnym parametrem decydującym o czasie trwania nieliniowego etapu adsorpcji pendimetaliny była zawartość węgla organicznego w próbkach torfowych i osadów dennych. Dla wszystkich analizowanych układów w ciągu 24 godzin osiągnięty został stan równowagi adsorpcyjnej, dodatkowo czas ten został istotnie skrócony (do 10 godzin) w wyniku zastosowania większej dawki adsorbentu.

Uzyskane wyniki stanowią istotny element raportu końcowego z projektu złożonego do Narodowego Centrum Nauki, zostały również opublikowane w pracy (**Zal. 3, pkt. IIA, poz. 32, 38**).

Pomimo wszystkich wysiłków czynionych w celu ograniczenia zagrożeń związanych ze stosowaniem pestycydów, nadal stwierdza się obecność niepożądanych ilości niektórych pestycydów w elementach środowiska naturalnego i występowanie pozostałości przekraczających limity ustawowe w produktach rolnych. Z uwagi na powyższe, istnieje konieczność zmniejszenia zagrożeń środowiska naturalnego związanych ze stosowaniem pestycydów przez ograniczenie ich stosowania do minimum m.in. poprzez rozwój badań nad mniej szkodliwymi środkami alternatywnymi (dyrektywa 2009/128). Ograniczenie ilości stosowanych pestycydów jest możliwe przez zastosowanie do walki z chwastami, chorobami i szkodnikami preparatów pochodzenia naturalnego otrzymanych na bazie **związków allelopatycznych** występujących w roślinach. Rośliny mają zdolność syntetyzowania i gromadzenia tzw. substancji swoistych, które nie są bezpośrednimi produktami fotosyntezy i nie odgrywają podstawowej roli w życiu rośliny. Należą do nich: żywice, olejki eteryczne, garbniki, substancje gorczyczne, glikozydy, kwasy organiczne, alkaloidy, saponiny i inne związki.

Dzięki swoim doświadczeniom, nawiązałam współpracę z Instytutem Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska ZUT w Szczecinie. Wspólnie opracowaliśmy nowy rodzaj funkcjonalizowanego, stałego nawozu mineralnego o wydłużonym działaniu, którego stosowanie ma sprzyjać ochronie środowiska naturalnego przez **ograniczenie ilości stosowanych pestycydów oraz podniesienie efektywności przyswajania składników mineralnych** nawozu. Funkcjonalizacja nawozu polegała na wprowadzeniu do jego składu substancji aktywnych o działaniu allelopatycznym. Do otrzymania nawozu wykorzystane zostały materiały otrzymane przy udziale odpadów z roślin uprawnych (min.: gryka zwyczajna, słonecznik zwyczajny, ogórek siewny, sorgo zwyczajne), których allelopatyczne właściwości, w szczególności inhibicyjne, w stosunku do wybranych gatunków chwastów zostały potwierdzone w licznych badaniach naukowych. Rezultatem

uzyskanych wyników jest zgłoszenie patentowe nr P.411185 pt.: "*Wieloskładnikowy nawóz mineralny zawierający związki allelopatyczne oraz sposób jego otrzymywania*" (**Załącznik 3, pkt. C, poz. 7**).

Nawozy mineralne, są obok środków ochrony roślin jednym z najważniejszych produktów przemysłu agrochemicznego. Będąc źródłem składników odżywczych dla roślin przyspieszają ich rozwój, jednocześnie pełnią istotną rolę w regulowaniu pH i żyzności gleby. Jednym z istotnych problemów wynikających ze stosowania nawozów jest niska efektywność przyswajania składników mineralnych. Szacuje się, że w przypadku azotu wynosi 50-70%, fosforu 10-25%, potasu 50-60%. Pozostałość stanowi niepotrzebny balast zalegający w środowisku, co stanowi poważny problem z punktu widzenia ochrony środowiska oraz zdrowia ludzi i zwierząt. Prowadzi do rozproszenia w środowisku nadmiaru niewykorzystanych w produkcji roślinnej związków biogenicznych i tym samym rozpoczyna się ich migracja w ujęciu globalnym. Składniki nawozowe migrują z ekosystemów glebowych do ekosystemów wodnych wraz ze spływami obszarowymi oraz w wyniku erozji i wymywania, powodując przyspieszoną eutrofizację powierzchniowych wód lądowych i wód oceanicznych. Poprawę efektywności przyswajania składników mineralnych przez rośliny można zrealizować między innymi przez rozwój, produkcję i zastosowanie tzw. „**nawozów inteligentnych**”, które uwalniają składniki mineralne zgodnie z wymaganiami pokarmowymi roślin. Przykładem takich materiałów są nawozy o spowolnionym lub kontrolowanym uwalnianiu składników mineralnych, czyli tzw. *slow release fertilizers (SRF)* i *controlled release fertilizers (CRF)*. Dzięki nawiązanej współpracy z dr hab. inż. Krzysztofem Lubkowskim z Instytutu Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska ZUT w Szczecinie przeprowadziłam badania wpływu formy użytkowej nawozu mineralnego na szybkość uwalniania nieorganicznych form fosforu i azotu w środowisku glebowym. W badaniach wykorzystałam nawóz mineralny (nawóz wieloskładnikowy NPK Polifoska 6), nawóz otoczkowany Osmocote oraz eksperymentalne formułacje nawozowe powlekanie:

- kopoliesterem alifatyczno-aromatycznym bursztynianu i tereftalanu etylenowego; stosunek masy polimeru/nawozu = 0,26;
- kopoliesterem alifatyczno-aromatyczny bursztynianu i tereftalanu etylenowego; stosunek masy polimeru/nawozu = 0,19;
- kopoliesterem alifatycznym bursztynianu butylenowego i estru butylenowego dimeryzowanego kwasu linolowego; stosunek masy polimeru/nawozu = 0,26.

Na podstawie przeprowadzonych badań dowiodłam istotny wpływ formy użytkowej nawozu na kinetykę uwalniania mineralnych form fosforu i azotu w środowisku glebowym. Nawóz Polifoska 6 charakteryzował się najszybszym uwalnianiem fosforu fosforanowego i azotu amonowego w glebie. Zastosowanie otoczki polimerowej z nawozem istotnie spowolniło ten proces. Istotne znaczenie odgrywa także rodzaj i grubość zastosowanej otoczki polimerowej. Spowolnienie uwalniania N_{NH_4} do środowiska glebowego odnotowano dla nawozu powlekanego kopoliesterem alifatyczno-aromatycznym bursztynianu i tereftalanu etylenowego; przy stosunku masy polimer/nawóz = 0,26. Nawóz otoczkowany Osmocote charakteryzował się najwolniejszym uwalnianie składników pokarmowych (związków P i N) w środowisku glebowym. Dodatkowymi czynnikami determinującymi analizowany proces są właściwości fizykochemiczne oraz skład granulometryczny gleb.

Uzyskane wyniki prezentowałam na Międzynarodowych Seminariach Naukowo Technicznych "Chemistry for Agriculture". Obecnie uzyskane wyniki są przygotowywane do opublikowania w międzynarodowych czasopismach naukowych (**Zał. 3, pkt. IIIB, poz. 43, 45**).

Badania nad wpływem wybranych czynników stresowych (susza, zasolenie) na przyswajalność makro i mikroelementów przez wybrane gatunki roślin

W środowisku naturalnym rośliny rosnąc i rozwijając się są narażone na działanie czynników stresowych. Jednym z ważniejszych czynników środowiskowych ograniczającym produktywność roślin uprawnych jest zasolenie gleby. Zasolenie może być spowodowane naturalnym nagromadzeniem się soli w glebie lub efektem niewłaściwej działalności człowieka, co prowadzi do powstawania gleb słonych. W warunkach nadmiernego zasolenia podłoża zaburzeniu ulegają procesy fizjologiczne roślin (naruszona zostaje równowaga jonowa oraz dochodzi do zatrucia jonami Na^+ i Cl^-), dochodzi do zmian w ich rozwoju, niestabilności i przepuszczalności błon komórkowych, zmniejsza się również wydajność procesu fotosyntezy. Zakłócenia w gospodarce jonowej, spowodowane nadmierną akumulacją jonów sodu i chloru, prowadzą do ograniczonego pobierania innych jonów zarówno makro jak i mikroelementów. Relacja między zasoleniem a zawartością innych jonów w tkankach roślinnych zależy od wielu czynników m.in. gatunku rośliny, fazy rozwojowej organu wegetatywnego, rodzaju i stężenia soli oraz warunków środowiska. W przypadku mikroelementów ich dostępność zależy także od pH i przewodnictwa elektrolitycznego roztworu glebowego. W glebach silnie zasolonych pH zwiększa się od neutralnego do

alkalicznego zmniejsza się tym samym przyswajalność wielu mikroelementów tj.: Mn, Zn, Fe, Cu i Co.

Badania nad wpływem zasolenia na przyswajalność mikro i makro elementów przez rośliny uprawne prowadziłam we współpracy z Katedrą Fizyki i Agrofizyki macierzystego Wydziału ZUT w Szczecinie. W badaniach jako roślinę testową wykorzystano siewki pszenicy ozimej odmiany Almari rosnące w kulturach wodnych, w warunkach kontrolowanych. Na podstawie przeprowadzonych oznaczeń zawartości wybranych mikro i makroelementów w liściach i korzeniach siewek pszenicy stwierdziłam, iż wpływ zasolenia na ich zawartość jest bardzo zróżnicowany. Badania potwierdziły, że siewki pszenicy rosnące w obecności NaCl charakteryzowały się istotnie większą zawartością sodu w liściach i korzeniach, przy czym zawartość sodu była istotnie wyższa w korzeniach. Wskazuje to na istnienie mechanizmów hamujących transport jonów sodu do liści. Dodatkowo zwiększonej akumulacji sodu w liściach i korzeniach badanych roślin testowych towarzyszyły zmiany zawartości badanych makro i mikroelementów. Zaobserwowałam, iż wraz ze wzrostem zasolenia spada zawartość analizowanych makroelementów (potasu, wapnia i magnezu) zarówno w liściach jak i korzeniach w stosunku do roślin kontrolnych, przy czym większą akumulację magnezu i wapnia odnotowałam, w korzeniach niż liściach, natomiast potasu w liściach niż korzeniach. W konsekwencji nadmiar sodu może doprowadzić do deficytu tych istotnych dla rośliny makroelementów, gdyż w wyniku wymiany jonowej mogą one zostać usunięte ze środowiska korzeni. Pierwiastki te pełnią jednak istotne dla rośliny funkcje. Wapń odpowiedzialny jest za integralności błony komórkowej oraz jako wtórny przekaźnik informacji, uczestniczący w mechanizmach przekazywania sygnałów ze środowiska. Natomiast potas jest pierwiastkiem uczestniczącym w osmoregulacji i utrzymaniu równowagi jonowej. Kierunek przemieszczania się mikroelementów, poza oddziaływaniem czynników biologicznych zależy od właściwości pierwiastków. W przypadku mikroelementów wzrost stężenia chlorku sodu przyczynił się do nieznacznych zmian w ich zawartości zarówno w liściach jak i korzeniach siewek pszenicy odmiany Almari. Odnotowałam zwiększoną kumulację Mn i Zn i spadek zawartości Fe w korzeniach, natomiast mniejszą akumulację Mn i nieznaczne zmiany w zawartości Fe i Zn w liściach, w porównaniu z roślinami kontrolnymi. Wprowadzenie NaCl do pożywki spowodowało również zmiany ilościowe stosunku Fe/Mn. Zachowanie właściwej proporcji tego stosunku jest niezbędna do zachowania równowagi enzymatycznych procesów w roślinach.

Uzyskane rezultaty zostały opublikowane w pracach **poz. 14, 26 (Zał. 3, pkt. IIA)** i stały się wskazówką do dalszych badań nad ograniczeniem czynników stresowych wpływających na wzrost i rozwój roślin.

Jednym ze sposobów przeciwdziałającym szkodliwym skutkom czynników stresowych wykorzystanych w dalszych badaniach były substancje humusowe (HS) (**Zał. 3, pkt. E, poz. 2**). HS są bardzo ważnym składnikiem gleb i wpływają na ich fizyczne, chemiczne, a także biologiczne właściwości, w szczególności na stabilność agregatów glebowych, właściwości buforowe gleb, sorpcję hydrofobowych organicznych substancji, transport, bioprzyswajalność i kompleksowanie metali w środowisku. HS dostarczają energii mikroorganizmom glebowym, wpływają pozytywnie na wilgotność gleb, poprawiają strukturę uwalniając nutriety z minerałów glebowych i użyźniają glebę.

Substancje humusowe jako czynnik zmniejszający stres abiotycznych stały się materiałem badawczym wykorzystanym w projekcie nr NN 310 162338, finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki pt.: *"Wpływ drobno i wielkocząsteczkowych frakcji kwasów huminowych na wzrost i rozwój siewek soi w warunkach stresu solnego i suszy"* który realizowałam wspólnie z Katedrą Fizyki i Agrofizyki Wydziału Kształtowania Środowiska i Rolnictwa ZUT w Szczecinie (**Zał. 3, pkt. IIJ, poz. 3**).

Celem projektu badawczego była ocena wpływu dwóch frakcji kwasu huminowego o rozmiarach $>30\text{kDa}$ i $<30\text{kDa}$ na wzrost i rozwój rośliny testowej w warunkach zasolenia i suszy. Badania prowadzono na siewkach soi *Glycine max (L.) Merr* (jednej z najcenniejszych roślin strączkowych) ze względu na dużą przydatność jej nasion w żywieniu ludzi i zwierząt oraz ze względu na jej zalety agrotechniczne i biologiczne.

W projekcie odpowiedzialna byłam za realizację zadania związanego z określeniem wpływu frakcji nisko i wielkocząsteczkowej kwasów huminowych na przyswajalność makro i mikroelementów (dodawanych w pożywce), przez siewki dwóch odmian soi (Nawiko, Progres) rosnące w warunkach stresu solnego i suszy w kulturach „*in vitro*” oraz w hydroponice, w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych.

W suchej masie nadziemnej części siewek soi Nawiko i Progres, metodą Absorpcyjnej Spektrometrii Atomowej określiłam zawartość dodawanych w pożywce mikroskładników jakimi były: Cu; Mn; Zn; Fe, Co oraz czterech makroskładników: Mg; Ca; K; Na.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdziłam, iż niezależnie od warunków prowadzenia doświadczenia (kultury „*in vitro*”, hydroponica) oba czynniki stresogenne: NaCl wywołujący stres solny, mannitol (kultury „*in vitro*”) czy glikol polietylenowy (hydroponica) wywołujące

stres suszy istotnie wpływają na zawartość analizowanych mikro- i makroelementów w liściach dwóch odmian soi Progres i Nawiko. W przypadku kultur "in vitro" zastosowane czynniki stresowe spowodowało spadek zawartości mikroelementów tj.: Mn, Zn, Fe, Co i Cu tylko w przypadku mannitolu oraz makroelementów tj.: Mg, Ca, K w obu badanych odmianach soi. Zwiększoną kumulację odnotowano tylko w przypadku sodu w wyniku działania stresu solnego. Natomiast zastosowane łącznie z NaCl i mannitolem frakcje kwasów humusowych w bardzo różnicowany sposób wpływały na zawartość analizowanych mikro- i makroskładników w badanych siewkach soi. Stwierdziłam, iż niezależnie od rozmiaru, frakcje kwasów huminowych obecne w środowisku stresu mogą zmniejszać negatywny wpływ czynników stresowych na przyswajalność analizowanych pierwiastków przez roślinę testową, jak i potęgować właściwości stresogenne NaCl i mannitolu prowadząc do zmniejszonej kumulacji zarówno makro jak i mikroskładników niezbędnych roślinom do prawidłowego wzrostu i rozwoju. Stwierdziła również, iż w przypadku kultur *in vitro* obie odmiany soi w podobny sposób reagują na analizowane czynniki stresowe.

Uzyskane wyniki dla roślin rosnących hydroponicznie, w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych charakteryzowały się większą różnorodnością. Oba czynniki NaCl, glikol polietylenowy spowodowały istotne zmiany w zawartości pierwiastków w liściach soi. Zaobserwowałam również, że badane odmiany soi w odmienny sposób reagowały na zastosowane czynniki stresowe. Stres solny spowodował istotny wzrost zawartości Mn i Zn w liściach soi odmiany Progress, oraz Cu, Mn, Zn, Fe w liściach soi odmiany Nawiko. W przypadku odmiany soi Progress, NaCl odpowiedzialny za stres solny zmniejszył natomiast zawartość Cu i Fe. Pod wpływem stresu solnego, odnotowałam spadek zawartości Mg i K w liściach obu badanych odmian soi, natomiast wzrost zawartości Ca i Na w liściach soi odmiany Progress i Na w liściach soi odmiany Nawiko. Nie stwierdziłam natomiast wpływu zasolenia na zawartość Ca w liściach soi odmiany Nawiko. Stres suszy wywołany glikolem polietylenowy, spowodował spadek zawartości wszystkich analizowanych mikroskładników: Cu, Mn, Zn, Fe w liściach soi odmiany Progress. Natomiast w przypadku odmiany soi Nawiko, przyczynił się do wzrostu zawartości Mn i Zn w liściach. Nie stwierdziłam natomiast jego wpływu na zawartość Cu i Fe w liściach badanej odmiany soi. Zaobserwowałam również, że u roślin odmiany Progres pobór zarówno makro jak i mikroelementów w obecności frakcji kwasów huminowych powyżej 30kDa w stosunku do samego stresu jest obniżony. U odmiany Nawiko pobór makroelementów nie wykazuje istotnych różnic. Zaś w przypadku mikroelementów zaobserwowano statystycznie istotny

wzrost pobierania Fe i Zn w obecności kwasów huminowych, szczególnie frakcji HA powyżej 30kDa.

Uzyskane wyniki stanowią istotny element raportu końcowego z projektu złożonego do Narodowego Centrum Nauki. Zostały również opublikowane w pracach **poz. 34, 36. (Zał. 3, pkt. IIA).**

Ocena jakości osadów dennych pobranych ze zbiorników wodnych zlokalizowanych na obszarach wiejskich

Osady denne są mieszaniną mineralnych i organicznych składników chemicznych, które mają powierzchnię kontaktową z wodą. W zbiornikach wodnych osad tworzy się wskutek sedimentacji substancji pochodzących ze źródeł allo- i autochtonicznych. Ilość tych substancji może tworzyć rocznie warstwę od ułamka do kilku i więcej milimetrów. Struktura osadów sprawia, że stanowią one naturalny geosorbent, na którego właściwości sorpcyjne składają się głównie substancje chemogeniczne, minerały ilaste oraz materia organiczna. W efekcie ostatnim etapem rozpraszania w środowisku wielu zanieczyszczeń antropogenicznych jest odkładanie się ich w osadzie dennym. Dotyczy to głównie metali ciężkich, radionuklidów oraz hydrofobowych trwałych zanieczyszczeń organicznych, takich jak pestycydy, polichlorowane bifenyle, dioksyny oraz środki farmaceutyczne. Skład chemiczny osadu dennego jest wskaźnikiem odzwierciedlającym procesy zachodzące w całym ekosystemie wodnym, w dużym stopniu jest on uzależniony od gospodarki prowadzonej przez człowieka w zlewni. Ekosystemami szczególnie wrażliwymi na zmiany zachodzące w ich zlewni są małe polimiktyczne zbiorniki. Zbiorniki te, w przeciwieństwie do jezior głębokich, charakteryzują się wewnętrzną jednorodnością środowiska wodnego, które ma bezpośredni kontakt z osadem dennym (tzw. dno czynne), co znacznie intensyfikuje wszystkie procesy przebiegające z udziałem tych osadów.

Z uwagi na rosnące potrzeby nawozowe, wyczerpywanie zasobów fosforu oraz gospodarowanie zgodnie z ideą zrównoważonego rozwoju, podejmowane są coraz częstsze próby wykorzystania osadów dennych jako nawozy organiczne w produkcji roślinnej (**Zał. 3, pkt. IIE, poz. 3**). Taki sposób zagospodarowania wydaje się najbardziej odpowiedni w przypadku urobku pochodzącego z rekultywacji zeutrofizowanych zbiorników wodnych oraz czyszczenia zbiorników zaporowych i stawów rybnych. Osady denne pochodzące ze zbiorników wodnych zlokalizowanych na terenach rolniczych charakteryzują się dużą

zawartością materii organicznej i substancji biogenicznych, które po wprowadzeniu do gleby mogą znacznie poprawić jej strukturę i żyzność.

W ramach tego tematu wspólnie z zespołem przeprowadziłam badania, oceny struktury powierzchni osadów dennych pochodzących z małych polimiktycznych zbiorników wodnych zlokalizowanych na obszarach wiejskich, przeprowadzono ocenę wpływu wybranych składników chemogenicznych osadu na ich strukturę (**Zał. 3, pkt. II A, poz. 31**), zbadano wpływ ich wybranych parametrów fizyczno-chemicznych na zawartość nieorganicznych form fosforu (**Zał. 3, pkt. II A, poz. 23**). Przeprowadziłam również badania wybranych chemicznych wskaźników osadów dennych pobranych z małych zbiorników wodnych zlokalizowanych na obszarach wiejskich oraz z rzeki Chotli, będącej pod wpływem oddziaływania silnych czynników antropogenicznych: wsi Zaspy Małe oraz gospodarstwa rybnego specjalizującego się w hodowli pstrąga tęczowego (**Zał. 3, pkt. II A, poz. 30, 33**).

Badania wskazują, że istotnym źródłem osadów dennych jest sedimentacja chemogeniczna, która może wyraźnie nasilać się w przypadku zasilania zbiorników wodnych nawozami z obszarów uprawnych, czy ściekami bytowo-gospodarczymi. Osady te charakteryzują się małą powierzchnią właściwą (0,62–2,39 m²/g). Średnia wielkość porów próbek badanych osadów dennych odpowiadała zakresowi mezoporów i wynosiła 10,5 nm. Stwierdzono statystycznie istotną dodatnią zależność między całkowitą zawartością wapnia, żelaza i glinu a wielkością powierzchni właściwej oraz objętością mezoporów badanych osadów. Pomimo stosunkowo małej powierzchni właściwej badanych osadów dennych, mogą one polepszyć strukturę gleby. Wynika to ze znacznego udziału objętości mezoporów w ogólnej objętości kapilar, który w badanych osadach mieścił się w zakresie 55,3–65,4%. Badania wskazują również, że wraz ze wzrostem zawartości węgla organicznego w osadzie istotnie wzrastała zawartość fosforu zaadsorbowanego na tlenkach glinu i związanego z wapniem, natomiast zawartość fosforu uwalnianego w warunkach zredukowanych istotnie maleje. Dodatkowo wzrost pH osadu powoduje, iż znacząco wzrastała frakcja fosforu związanego z wapniem i z żelazem oraz fosforu praktycznie nierozpuszczalnego, który pozostaje w osadzie. Analiza zawartości cynku w wodzie i osadach dennych małych zbiorników wodnych wykazuje, iż istotne korelacje między zawartością materii organicznej i cynku w osadzie dennym. Dodatkowo stwierdzono iż stężenie cynku w wodzie oraz współczynnik jego kumulacji w osadzie wykazuje wyraźnie sezonowość zmian.

W przypadku analizowanego odcinka rzeki Chotli, stwierdziłam, iż zawartość metali w osadach dennych głównie determinowana była ilością materii organicznej w nich

zdeponowanej. Jej duże zróżnicowanie w analizowanym odcinku rzeki wynikało z procesów akumulacji wody i stosowanych w hodowli ryb urządzeń i budowli hydrotechnicznych. Dodatkowo lekko alkaliczne pH wody ułatwiało długotrwałą kumulację metali w osadach.

Badania nad proekologicznymi biosorbentami do dezaktywacji fosforu w środowisku wodnym

Wspólnie z zespołem prowadzę badania nad proekologicznymi biosorbentami do dezaktywacji fosforu w środowisku wodnym. Zagadnienie to jest ściśle związane z metodami rekultywacji zeutrofizowanych zbiorników wodnych i są wynikiem badań, dotyczących czynników i procesów kontrolujących przemieszczanie fosforu w środowisku wodnym, oraz realizowanych przez Polskę kolejny Unijny Program Działań w Zakresie Środowiska Naturalnego i Ramowej Dyrektywy Wodnej 2000/60/WE, w których to znalazły się zalecenia działań ochronnych ograniczających tempo procesu eutrofizacji.

Stosowane obecnie chemiczne metody rekultywacji wód polegają głównie na dezaktywacji fosforu przy udziale roztworów lub zawiesin związków metali wielowartościowych (głównie żelaza, glinu i wapnia). Bezpośrednie dozowanie ich do wód stanowi kolejny problem środowiskowy, gdyż mogą one zmieniać pH ekosystemów wodnych, a przy zbyt wysokich stężeniach i zmianie odczynu wody stosowane koagulanty mogą stanowić zagrożenie toksyczne dla organizmów wodnych. Dodatkowo nie ma możliwości wydajnej regeneracji większości koagulantów i w efekcie są one raczej zalecane do jednorazowego wykorzystania. W chwili obecnej brak jest w Polsce proekologicznych i innowacyjnych technologii stanowiących alternatywę dla propagowanych u nas rozwiązań opracowanych w innych krajach (np. preparat Phoslock). W tym zakresie podejmowane są jedynie próby otrzymania innych adsorbentów na bazie bentonitu (np. preparaty objęte ogólną nazwą SINOBENT – zgłoszenie patentowe nr 388253). Jednak tego typu substancje adsorbujące dodawane są do zbiorników wodnych w postaci proszków, które osiadają na ich dnie i nie są z niego usuwane, tworząc cienką warstwę nośnika mineralnego, zmieniającą często charakter biologiczny rekultywowanego zbiornika wodnego.

Wspólnie z zespołem zaproponowaliśmy koncepcję stosowania do immobilizacji fosforu aktywowanych biosorbentów, które można otrzymać poprzez wbudowanie metali wielowartościowych w powierzchniowe struktury biopolimerów. Przy współpracy z Zakładem Opakowalnictwa i Biopolimerów na Wydziale Technologii Żywności i Rybactwa

Akademii Rolniczej w Szczecinie (obecnie Centrum Bioimmobilizacji i Innowacyjnych Materiałów Opakowaniowych Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie), kierowanym przez prof. dr hab. Artura Bartkowiaka w ramach tego tematu realizowałam jako wykonawca projekt badawczy własny finansowany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (2007-2010), N N305 1515 33, pt.: „*Immobilizacja fosforu w osadach dennych przy zastosowaniu biodegradowalnych mikrokapsulek hydrożelowych o kontrolowanej szybkości uwalniania jonów metali wielowartościowych*” (**Zał. 3, pkt. IIJ, poz. 2**).

Celem projektu było określenie możliwości wiązania nadmiernych ilości fosforu w osadach dennych wód stojących przy zastosowaniu biodegradowalnych matryc hydrożelowych o kontrolowanej szybkości uwalniania soli metali wielowartościowych. Uczestniczyłam w badaniach modelowych nad możliwością zastosowania biosorbentów zawierających jony żelaza, wapnia i glinu do wiązania fosforu rozpuszczonego w wodzie, w warunkach laboratoryjnych oraz w małych polimiktycznych zbiornikach wodnych. Przeprowadzone badania wykazały, że najtrwalsze były układy typu biopolimer/sole żelaza(III), biopolimer/getyt i biopolimer/sole wapnia. Na proces usuwania jonów fosforanowych z udziałem badanych biosorbentów składają się dwa mechanizmy: adsorpcja na powierzchni biosorbenta wzmocniona obecnością w jego strukturze jonów metali oraz strącanie trudno rozpuszczalnych związków fosforu w fazie wodnej z udziałem jonów metali uwalniających się z kapsuł biosorbenta do roztworu. Wydajność tego procesu istotnie zależy od składu chemicznego wody i osadu oraz od temperatury, natomiast w mniejszym stopniu zależy ona od warunków oxydo-redukcyjnych i pH.

Na podstawie uzyskanych w projekcie wyników podjęta została decyzja o zgłoszeniu patentowym dla rozwiązań w nich opisanych. W tym celu, w ramach konkursu II/2010 dla Poddziałania 1.3.2/Działania 1.3. Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, został złożony wniosek o finansowanie projektu pt.: „*Ochrona patentowa rozwiązań z zakresu opakowalnictwa, bioimmobilizacji oraz rekultywacji zbiorników wodnych*” o numerze WND-POIG.01.03.02-32-077/10 (**Zał. 3, pkt. IIJ, poz. 5**), który uzyskał rekomendację. W ramach tego projektu przygotowanych zostało 6 zgłoszeń patentowych (**Zał. 3, pkt. IIC, poz. 1-6**).

11 sierpnia 2015 roku został przyznany nam patent amerykański **US 9101910 B2** autorstwa Siwek H., Włodarczyk M., Bartkowiak A, Sobecka K. pt.: "*Method of producing*

agent for removing dissolved phosphorus compounds from water and agent for removing dissolved phosphorus compounds from water" (Załącznik 3, pkt. IIC, poz. 1).

Dodatkowo osiągnięte rezultaty badań dotyczące biosorbentów zawierających getyt oraz opracowanych w projekcie rozwiązań zostały opublikowane w pracach: **poz. 28, 29, 35, 37 (Załącznik 3, pkt IIA); poz. 5 (Załącznik 3, pkt IIE).**

Ocena potencjału energetycznego i przemysłowego wykorzystania biomasy z upraw energetycznych

Odnawialne źródła energii (OZE) odgrywają obecnie coraz większą rolę w energetyce światowej. Rozwój OZE stał się jednym z głównych celów polityki energetycznej państw Unii Europejskiej. Wyrazem tego jest między innymi opublikowana 23 kwietnia 2009 roku Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady Europy 2009/28/WE w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych, która ustanowiła wspólne ramy promocji energii ze źródeł odnawialnych oraz określiła obowiązkowe krajowe cele ogólne w odniesieniu do całkowitego udziału energii ze źródeł odnawialnych w końcowym zużyciu energii i w odniesieniu do udziału energii ze źródeł odnawialnych w transporcie.

Obecnie biomasa jest jednym z głównych źródeł energii odnawialnej do produkcji ciepła, energii elektrycznej i dla celów transportowych. Jej wykorzystanie szybko wzrasta. Z uwagi na konieczność osiągnięcia celów wskaźnikowych zawartych w Dyrektywie, wymogi klimatyczne i środowiskowe oraz stale rosnące ceny paliw kopalnych ocenia się, że w najbliższych dekadach wykorzystanie biomasy dla celów energetycznych w Unii Europejskiej będzie szybko wzrastało. Jednak ze względu na jej ograniczone zasoby biomasa wymaga zrównoważonego wytwarzania i wykorzystywania. Koniecznym staje się także poszukiwanie nowych rozwiązań w tym nowych gatunków roślin będących źródłem surowca potencjalnie o największych możliwościach zapewnienia dostaw biomasy na cele energetyczne.

Mając powyższe na uwadze, wspólnie ze stworzonym zespołem Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, składającym się z pracowników Zakładu Chemii, Mikrobiologii i Biotechnologii Środowiska, Katedry Gleboznawstwa, Łąkarstwa i Chemii Środowiska, Katedry Agronomii Wydziału Kształtowania Środowiska i Rolnictwa wzięliśmy udział w międzynarodowym konkursie ERA-NET COFUND FACCE SURPLUS. W ramach przygotowań projektu nawiązaliśmy współpracę z jednostkami naukowo-badawczymi i przedsiębiorstwami z krajów Unii

Europejskiej tj.: Albert-Ludwigs-University Freiburg (Niemcy) , 3N Centre of Experts - Lower Saxony Network for Renewable Resources e.V. (Niemcy), Consiglio per la ricerca in agricoltura e l'analisi dell'economia agraria (Włochy), Consiglio Nazionale delle Ricerche (Włochy), Cranfield University (Wielka Brytania),

Nawiązana współpraca zaowocowała wspólnym projektem pt.: "*Novel Pathways of Biomass Production: Assessing the Potential of Sida hermaphrodita and Valuable Timber Trees - Nowatorskie ścieżki produkcji biomasy: ocena potencjału Sida hermaphrodita i wartościowych roślin drzewiastych*", którego realizację rozpoczęliśmy w ramach międzynarodowego konsorcjum w maju 2016 (**Zał. 3, pkt. IIJ, poz. 6**).

Celem projektu jest ocena potencjału produkcyjnego, możliwości wykorzystania energetycznego i przemysłowego *Sida hermaphrodita* i *Silphium perfoliatum*, pionierskich gatunków roślin w Polsce i w Europie oraz możliwości produkcji wartościowych gatunków drzew w tzw. marginalnych systemach agro-leśnych i porównanie wytworzonej tam biomasy z biomasą roślin zielnych. Badania prowadzone są wspólnie przez jednostki naukowo-badawcze oraz przedsiębiorstwa w czterech krajach europejskich. Wraz z zespołem jako przedstawiciele strony polskiej, uczestniczę w badaniach dotyczących oceny możliwości produkcji i wykorzystania ślazu pensylwańskiego (*Sida hermaphrodita*) i różnika przerośniętego (*Silphium perfoliatum*), porównując ich do wierzby energetycznej i innych wartościowych gatunków drzew, w zróżnicowanych warunkach agroekologicznych w Europie.

Sida i *Silphium* są to gatunki pochodzące z Ameryki Północnej, które cechują się wieloma korzystnymi walorami przyrodniczymi, rolniczymi i użytkowymi. Zespół polski, którego jestem członkiem odpowiedzialny jest za określenie wybranych parametrów morfologicznych i fizjologicznych roślin oraz ich potencjału produkcyjnego i energetycznego. Uzupełniająco prowadzone są badania mające na celu określenie inwazyjności *Sida* i *Silphium* oraz ich wpływu na środowisko glebowe, m.in. na bilans węgla organicznego w glebie. Uzyskane wyniki badań pozwolą na ocenę przydatności tych pionierskich gatunków roślin do uprawy na gruntach rolnych, określą możliwe do uzyskania plony biomasy oraz pozwolą na ocenę ich pod względem wykorzystania materiałowego i energetycznego.

W ramach projektu, we wrześniu 2016 roku wzięłam udział w spotkaniu wszystkich partnerów projektu FACCE SURPLUS oraz w organizowanym przez Arhus University w Danii seminarium "*International biorefining seminar and partnering workshop*".

Uzyskane wstępne wyniki badań prezentowałam w 2017 roku na Międzynarodowym Seminarium Naukowo Technicznym "Chemistry for Agriculture".

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono brak istotnego wpływu sposobu założenia plantacji (sadzenie siew) na wartość opałową oraz zawartość węgla ogólnego obu genotypów *Sida hermaphrodita* we wczesnej fazie jej rozwoju – w pierwszym roku założenia plantacji, która dla obu genotypów *Sida* wahała się w przedziale od 15,95 MJ/kg do 16,38 MJ/kg. Oba genotypy *Sida* charakteryzowały się stosunkowo niską zawartością popiołu od 2,59% do 3,80%. Niestety uzyskany w pierwszym roku założenia doświadczenia plon obu genotypów *Sida hermaphrodita* charakteryzował się niską wydajnością rzędu od 0,43 do 1,69 t·ha⁻¹, przy czym w pierwszym roku założenia doświadczenia istotnie wyższy plon uzyskano dla sadzonek obu genotypów *Sida*.

Obecnie uczestniczę w dalszych badaniach mających na celu :

- porównanie parametrów *Sida* z wierzbą pod kątem energetycznego wykorzystania,
- porównanie parametrów *Sida* z *Silphium* pod kątem produkcji biogazu,
- ocenę efektywności uprawy *Sida hermaphrodita* i jej wpływ na zawartość węgla organicznego w glebie oraz zmian zawartości węgla organicznego w glebie pod wpływem wieloletniego użytkowania tego gatunku.

Moje doświadczenie naukowe znalazło uznanie w środowisku naukowym, o czym świadczą zaproszenia do wykonania recenzji publikacji w takich czasopismach, jak: Environmental Science and Pollution Research, Water, Air & Soil Pollution, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, Journal of Hazardous Materials oraz Progress in Plant Protection/Postępy w Ochronie Roślin.

W uznaniu oryginalnych i twórczych osiągnięć w działalności naukowej wyróżniona zostałam przez JM Rektora Akademii Rolniczej w Szczecinie **nagrodą zespołową III^o** w roku 2007. Za osiągnięcia naukowe otrzymałam również w 2009 roku **nagrodę zespołową II^o**, **dwie nagrody zespołowe III^o** w roku 2011 i 2013 roku. Nagrody te zostały przyznane przez JM Rektora Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. W latach 2010, 2012 i 2016 otrzymałam także stypendium JM Rektora Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, z własnego funduszu stypendialnego.

Znaczącą część mojej pracy stanowią zajęcia dydaktyczne. Będąc doktorantką w Katedrze Chemii Ogólnej Wydziału Kształtowania Środowiska i Rolnictwa Akademii Rolniczej w Szczecinie realizowałam część dydaktyczną mojej pracy prowadząc ćwiczenia audytoryjne z *Chemii Technicznej* ze studentami kierunku Technika Rolnicza i Leśna, ćwiczenia laboratoryjne z *Chemii Żywności, Chemii Ogólnej* ze studentami kierunku Technologia Żywności z Wydziału Nauk o Żywności i Rybactwa oraz ćwiczenia laboratoryjne z *Chemii Ogólnej* ze studentami kierunku Biologia z Wydziału Biotechnologii i Hodowli Zwierząt.

Po uzyskaniu stopnia doktora od 2005 roku prowadziłam lub nadal prowadzę zajęcia ze studentami studiów stacjonarnych i niestacjonarnych Wydziału Kształtowania Środowiska i Rolnictwa na kierunkach:

1) Ochrona Środowiska:

- *Metody Analizy Instrumentalnej* - wykłady, ćwiczenia audytoryjne i laboratoryjne
- *Podstawy Chemii Fizycznej* - wykłady, ćwiczenia audytoryjne
- *Chemia Ogólna* - ćwiczenia audytoryjne i laboratoryjne,

2) Gospodarka Odpadami i Rekultywacja Terenów Zdegradowanych:

- *Chemia* - wykłady, ćwiczenia laboratoryjne

3) Technika Rolnicza i Leśna

- *Chemia Techniczna* – ćwiczenia audytoryjne

4) Gospodarka Przestrzenna

- *Chemia Środowiska* - ćwiczenia laboratoryjne

5) Ogrodnictwo

- *Chemia Ogólna* - ćwiczenia audytoryjne i laboratoryjne

6) Rolnictwo

- *Analiza Instrumentalna* - wykłady, ćwiczenia laboratoryjne
- *Chemia Ogólna* - ćwiczenia audytoryjne i laboratoryjne

7) Odnawialne Źródła Energii

- *Chemia* - wykłady, ćwiczenia laboratoryjne

oraz Wydziału Biotechnologii i Hodowli Zwierząt Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie na kierunkach:

1) Biotechnologia

- *Chemia Fizyczna* - wykłady i ćwiczenia laboratoryjne
- *Chemia Ogólna i Organiczna* – ćwiczenia audytoryjne i laboratoryjne

2) Biologia

- *Elementy Chemii Fizycznej i Analizy Instrumentalnej* – wykłady
- *Chemia Ogólna* - ćwiczenia audytoryjne i laboratoryjne

W latach 2009 – 2011 prowadziłam również zajęcia wyrównawcze – *Wprowadzenie do Chemii* dla studentów pierwszego roku Ochrony Środowiska, na Wydziale Kształtowania Środowiska i Rolnictwa ZUT w Szczecinie.

W ramach współpracy z Wyższą Szkołą Administracji Publicznej w Szczecinie, w latach 2006 – 2013 dla kierunku Administracja studiów stacjonarnych i niestacjonarnych prowadziłam wykłady z przedmiotu *Ochrona Środowiska*.

Brałam czynny udział w tworzeniu programów zajęć do wszystkich prowadzonych przeze mnie przedmiotów. Brałam również udział w modyfikowaniu i opracowywaniu nowych ćwiczeń dla przedmiotów *Chemia Fizyczna*, *Chemia Ogólna*. Opracowałam i przygotowałam ćwiczenia laboratoryjne i audytoryjne dla przedmiotu *Analiza Instrumentalna*, za który jestem odpowiedzialna. Opracowałam również treści programowe z przedmiotów: *Metody Referencyjne w Badaniach Środowiska* dla studentów pierwszego stopnia Ochrony Środowiska, *Chemia Spożywcza* dla studentów pierwszego stopnia Uprawa Win i Winorośli, *Paliwa Syntetyczne* dla studentów drugiego stopnia Odnawialnych Źródeł Energii, *Pestycydy w Środowisku* dla studentów studiów trzeciego stopnia (Studia Doktoranckie), oraz treści programowe dla przedmiotu prowadzonego w języku angielskim *General Chemistry*, i *Environmental Analytical Chemistry*, który w semestrze letnim 2017/2018 prowadzę.

Prowadziłam także *seminaria dyplomowe* dla studentów studiów stacjonarnych i niestacjonarnych kierunku Ochrona Środowiska. Byłam opiekunem i promotorem 5 prac inżynierskich 14 prac magisterskich studentów studiów stacjonarnych i niestacjonarnych kierunku Ochrona Środowiska. W dniu 24 czerwca 2016 roku Rada Wydziału Kształtowania Środowiska i Rolnictwa Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie powołała mnie na promotora pomocniczego rozprawy doktorskiej Pani mgr Edyty Rafacz pt.: "*Ocena wpływu aktywności enzymów fosfohydrolitycznych na trofię małych zbiorników śródpolnych*".

W ramach moich obowiązków dydaktycznych pełniłam również funkcję **opiekuna roku** studentów studiów stacjonarnych, kierunków: Ochrona Środowiska – sp. Rekultywacja i zagospodarowanie gruntów; Rolnictwo, studia pierwszego stopnia; Rolnictwo studia drugiego stopnia.

W czasie mojej pracy w Akademii Rolniczej w Szczecinie, a później w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie (z wyłączeniem przerwy związanej z urlopem macierzyńskim w latach 2007-2008) moje obciążenie dydaktyczne nie było mniejsze od obowiązującego pensum dydaktycznego (wynoszącego obecnie w moim przypadku 240 godzin) a często znacznie je przekraczało.

6. Działalność organizacyjna

Byłam i jestem członkiem Rady Wydziału Kształtowania Środowiska i Rolnictwa na kadencje 2012 - 2016 i 2016 - 2020.

Od 2016 roku jestem także senatorem Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. W ramach obowiązków senatora pełnię funkcję członka Komisji Skrutacyjnej.

Dodatkowo uczestniczę w pracach dwóch komisji wydziałowych:

- Wydziałowej Komisji do Oceny Nauczycieli Akademickich zatrudnionych na Wydziale Kształtowania Środowiska i Rolnictwa (kadencje 2010-2012, 2012-2016 i 2016-2020).
- Wydziałowej Komisji ds. Jakości Kształcenia (kadencja 2016 - 2020)

Wchodziłam w skład Zespołu do opracowania projektu o dofinansowanie termoizolacji budynków WKŚiR. Uczestniczę także w pracach Zespołu ds. promocji kierunków studiów prowadzonych na Wydziale Kształtowania Środowiska i Rolnictwa (kadencja 2016 - 2020).

Wielokrotnie wchodziłam w skład Wydziałowej Komisji Egzaminacyjnej.

Jako członek Wydziałowej Komisji do Oceny Nauczycieli Akademickich brałam czynny udział w ocenie nauczycieli akademickich. Natomiast w ramach pracy w Komisji Jakości Kształcenia opracowałam nową procedurę nr WKSIR_III_6.1 pt.: "*Zasady przeprowadzania okresowej oceny nauczycieli przez kierownictwo Wydziału Kształtowania Środowiska i Rolnictwa ZUT w Szczecinie*". W trakcie swojej pracy brałam również udział w promocji Wydziału Kształtowania Środowiska i Rolnictwa w trakcie trwania na Wydziale "Dnia Owada" czy podczas "Dnia Flisaka". Przygotowałam i prowadziłam także zajęcia laboratoryjne w ramach prowadzonych na Wydziale warsztatów ekologicznych pt.: "*Poznajemy akweny Szczecina i ich tajemnice*".

Od 2013 roku jestem członkiem Polskiego Towarzystwa Inżynierii Ekologicznej w Oddziale Szczecińskim.

W 2017 roku uczestniczyłam w pracach Komitetu Organizacyjnego Seminarium Naukowo - Szkoleniowego, pt.: "Nowatorskie ścieżki produkcji biomasy. Projekt SidaTim", które odbyło się 6 października 2017 roku w Lipniku, w Rolniczej Stacji Doświadczalnej Wydziału Kształtowania Środowiska i Rolnictwa ZUT w Szczecinie.

7. Plany naukowo badawcze

Moje plany naukowe są związane z kontynuacją badań dotyczących modyfikacji oraz funkcjonalizacji form użytkowych agrochemikaliów. Chciałabym kontynuować badania związane z wprowadzaniem do nawozów mineralnych odpadów rolno-spożywczych, jako potencjalne źródła allelopatin. W celu pozyskania funduszy na realizację tych badań, przy współpracy z Zakładem Chemii Fizycznej Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej ZUT w Szczecinie w lutym 2018 roku złożony został projekt unijny w ramach programu ERC Consolidator Grant 2018 pt.: *Mineral fertilizers functionalized with allelochemicals and polymers* o akronimie PAFunFert.

Chciałabym również kontynuować badania nad proekologicznymi biosorbentami do dezaktywacji fosforu w środowisku wodnym. Szczególnie interesuje mnie możliwość powtórnego ich wykorzystania jako istotne źródło związków pokarmowych, w tym fosforu niezbędnych do wzrostu i rozwoju roślin. Mogą one stanowić składnik innowacyjnych proekologicznych nawozów, których wartością dodaną są biopolimery, mogące poprawiać właściwości biologiczne i fizyczne gleby.

8. Wykaz dorobku naukowego

8.1. Zestawienie osiągnięć naukowych z podziałem na: oryginalne prace twórcze, artykuły przeglądowe, popularno-naukowe, monografie, prace, komunikaty konferencyjne i patenty

Rodzaj osiągnięcia	Liczba publikacji	IF ^{a)}	Suma punktów	
			wg roku wydania	MNiSW 2016 ^{b)}
Oryginalne prace twórcze				
opublikowane w czasopismach z bazy JCR	19	15,055	336	340
opublikowane w czasopismach spoza bazy JCR	34		212	375
Monografie	5		20	21
Ogółem oryginalne prace twórcze	58		592	736
Materiały konferencyjne				
- streszczenia i postery	49			
Ogółem publikacje naukowe	107			
Patenty				
- przyznane	1			25
- zgłoszenia	7			14
Ogółem dorobek naukowy	115	15,055	631	775

a) Sumaryczny *impact factor* według listy Journal Citation Reports (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania

b) Suma punktów za publikacje wg ujednoliconego wykazu czasopism Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 12 grudnia 2016 r.

8.2. Zestawienie liczbowe czasopism, w których opublikowano prace naukowe

Czasopismo	Liczba publikacji
Acta Agrobotanica	1
Acta Agrophysica	5
Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology	1
Ecological Chemistry and Engineering A	3
Ekologia i Technika	4
Environmental Monitoring and Assessment	1
Folia Universitatis Agriculturae Stetinensis	1
Journal of Elementology	1
Journal of Soils and Sediments	1
Limnological Review	1

Plant Growth Regulation	1
Polish Journal of Environmental Studies	1
Polish Journal of Soil Science	1
Progress in Plant Protection/Postępy w Ochronie Roślin	13
Przemysł Chemiczny	12
Roczniki Gleboznawcze	1
Water, Air, & Soil Pollution	1
Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie	1
Zeszyty Problemowe Postępu Nauk Rolniczych	3
Razem	53

8.3. *Sumaryczne zestawienie dorobku naukowego*

Mój dotychczasowy dorobek naukowy składa się z 115 pozycji, z **których 12 opublikowałam jako współautorka przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora, a 103 opublikowałam jako autorka lub współautorka po jego uzyskaniu.**

Na dotychczasowy dorobek składają się :

- **53 oryginalne prace naukowe**, w tym 46 prac opublikowanych po uzyskaniu stopnia doktora., 19 prac posiada Impact Factor (z bazy JCR),

- **5 prac opublikowanych jako rozdziały w monografii**, w tym cztery opublikowane po uzyskaniu stopnia naukowego doktora,

- **1 przyznany patent amerykański**,

- **7 zgłoszeń patentowych**, są to 3 zgłoszenia na Polskę, 2 na Europę i 2 na Stany Zjednoczone. Wszystkie zgłoszenia patentowe zostały opracowane po uzyskaniu stopnia naukowego doktora.

- **49 streszczeń w materiałach konferencyjnych i posterów**, w tym 33 streszczenia opublikowane po uzyskaniu stopnia naukowego doktora.

8.4. *Wartość naukowa dorobku publikacyjnego*

- Suma punktów za publikacje:

a) wg roku wydania: **631**

b) wg ujednoliconego wykazu czasopism MNiSW z dnia 12 grudnia 2016 r.: **775**

- Sumaryczny *impact factor* według listy Journal Citation Reports (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania: **15,055**

- publikacji w bazie Scopus – 19
- Ilość publikacji w bazie Web of Science Core Collection – 16
- Liczba cytowań publikacji:
 - a) według bazy Web of Science Core Collection (Author Search) – 17
(bez autocytowań) – 12
 - b) według bazy Web of Science Core Collection (Cited Reference Search) – 24
 - c) według bazy SCOPUS - 14 (bez autocytowań – 7)
 - d) według Google Scholar na podstawie obliczeń Publish of Perish – 29
- Indeks Hirscha
 - a) według bazy Web of Science Core Collection – 2
 - b) według bazy SCOPUS – 2
 - c) według Google Scholar na podstawie obliczeń Publish of Perish – 3

