



UNIwersytet
PRZYRODNICZY
WE WROCLAWIU

Załącznik 3

Autoreferat

dr Irmina Ćwieląg-Piasecka

Wydział Przyrodniczo-Technologiczny
Instytut Nauk o Glebie, Żywnienia Roślin i Ochrony Środowiska

Wrocław 2023

Spis treści

1. Imię i nazwisko:	3
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej:	3
3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych:	3
4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 Ustawy.	4
4.1. Wykaz prac naukowych wchodzących w skład jednotematycznego cyklu publikacji	4
4.2. Wprowadzenie	5
4.3. Główne cele badawcze	9
4.4. Materiały badawcze.....	10
4.4.1 Substancje aktywne pestycydów	10
4.4.2 Koloidy glebowe	10
4.4.3 Badane biowęgłe	11
4.4.4 Gleba wykorzystana do badań sorpcyjno-desorpcyjnych.....	12
4.5. Najważniejsze wyniki badań.....	12
4.6. Wnioski.....	22
4.7. Bibliografia	24
5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej	28
6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę	30
6.1. Osiągnięcia dydaktyczne	30
6.2. Osiągnięcia organizacyjne i popularyzujące naukę lub sztukę.....	33
7. Inne informacje, nie wymienione w pkt. 1-6, ważne z punktu widzenia przebiegu kariery zawodowej.	34
7.1. Opieka naukowa nad doktorantami.....	34
7.2. Omówienie pozostałych osiągnięć badawczo-naukowych.....	34

1. Imię i nazwisko:

Irmina Ćwieląg-Piasecka

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej:

- **magister chemii środowiska**, 25.06.2007, Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego
- **doktor nauk chemicznych w zakresie chemii nieorganicznej**, 22.09.2011, Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego

Tytuł rozprawy doktorskiej: **Oksydacyjne właściwości naturalnych frakcji przemysłowej hydrolizy estrów.**

Promotor: prof. dr hab. Adam Jezierski, Uniwersytet Wrocławski

Recenzenci: prof. dr hab. Teresa Kowalik-Jankowska, Uniwersytet Wrocławski
dr hab. Maria Łabanowska, Uniwersytet Jagielloński

- ukończenia studiów podyplomowych „Menadżer projektów badawczych”, 2013, Wyższa Szkoła Ekonomii i Innowacji w Lublinie

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych:

- 01.10.2011- 30.09.2013 – asystent ze stopniem naukowym doktora w Instytucie Nauk o glebie i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu.
- 01.10.2013-29.09.2021 – adiunkt w Instytucie Nauk o Glebie i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu.
- 30.09.2021-obecnie – adiunkt w Instytucie Nauk o Glebie, Żywnienia Roślin i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu.

(mianowanie, umowa o pracę na czas nieokreślony)

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 Ustawy.

Tytuł osiągnięcia naukowego:

WPLYW WYBRANYCH CZYNNIKÓW FIZYKOCHEMICZNYCH NA WIĄZANIE PESTYCYDÓW PRZEZ MATERIEŃ ORGANICZNĄ W GLEBIE

4.1. Wykaz prac naukowych wchodzących w skład jednotematycznego cyklu publikacji

Osiągnięcie naukowe składa się z pięciu recenzowanych publikacji naukowych, które zostały opracowane i opublikowane po otrzymaniu stopnia naukowego doktora, w czasopismach znajdujących się na liście Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz w bazie Web of Science.

A1. Ćwieląg-Piasecka I., Medyńska-Juraszek A., Jerzykiewicz M., Dębicka M., Bekier J., Jamroz E., Kawałko D. Humic Acid and Biochar as Specific Sorbents of Pesticides. *Journal of Soils and Sediments* 2018, 18, 2692–2702. doi.org/10.1007/s11368-018-1976-5

30 pkt (2023: 100pkt), IF₂₀₁₈: 2,669 cytowania wg WoS: 54

A2. Ćwieląg-Piasecka I., Debicka M., Medyńska-Juraszek A. Effectiveness of Carbaryl, Carbofuran and Metolachlor Retention in Soils under the Influence of Different Colloid. *Minerals* 2021, 11(9), 924- 942. doi.org/10.3390/min11090924

100 pkt, IF₂₀₂₁: 2,818 cytowania wg WoS: 4

A3. Ćwieląg-Piasecka I. Soil organic matter composition and pH as factors affecting retention of carbaryl, carbofuran and metolachlor in soil. *Molecules* 2023, 28(14), 5552. doi.org/10.3390/molecules28145552

140 pkt, IF₂₀₂₂: 4,6 cytowania wg WoS: 0

A4. Ćwieląg-Piasecka I., Debicka M., Fleszar A. Influence of SOM composition, clay minerals and pH on 2,4-D and MCPA retention in peri-urban soils. *Sustainability* 2023, 15(16), 12525. doi.org/10.3390/su151612525

100 pkt, IF₂₀₂₂: 3,9 cytowania wg WoS: 0

A5. Ćwieląg-Piasecka, I.; Jamroz, E.; Medyńska-Juraszek, A.; Bednik, M.; Kosyk, B.; Polláková, N. Deashed Wheat-Straw Biochar as a Potential Superabsorbent for Pesticides. *Materials* 2023, 16(6), 2185. doi:10.3390/ma16062185

140 pkt, IF₂₀₂₂: 3,4 cytowania wg WoS: 3

Łączna liczba punktów za publikacje wchodzące w skład jednotematycznego cyklu publikacji, zgodnie z punktacją MNiSW obowiązującą w latach ich wydania wynosi **510 pkt**, natomiast ich sumaryczny współczynnik wpływu Impact Factor IF wynosi **17,387**. Oświadczenia współautorów prac wraz z określeniem indywidualnego wkładu w ich powstanie stanowią Załącznik 5. a-e. Kopie 5 prac zostały zebrane w Załączniku 3. A1-A5.

Żadna z ww. prac nie była częścią monotematycznego cyklu prac w innym postępowaniu habilitacyjnym.

4.2. Wprowadzenie

Los pestycydów w agroekosystemach w większości przypadków jest silnie skorelowany ze środowiskiem glebowym, gdzie dochodzi do ich akumulacji w warstwie powierzchniowej przy udziale roślin np. poprzez resztki poźniwne, jak również na drodze transportu przez wiatr, deszcz czy spływ powierzchniowy (Wauchope i in., 2002). W samej glebie substancje te mogą podlegać zjawiskom absorpcji (z ang. partitioning), oznaczającej równomierny podział substancji rozpuszczonej pomiędzy roztwór glebowy oraz frakcję koloidalną, oraz adsorpcji, w wyniku której pestycydy są wiązane siłami fizycznymi i/lub chemicznymi na powierzchniach zawierających aktywne miejsca sorpcyjne (Rasool i in., 2022). Na siłę i trwałość tego wiązania wpływać będą zarówno struktura chemiczna samej substancji aktywnej pestycydu, która determinuje jego właściwości fizykochemiczne, ale również czynniki środowiskowe takie jak pH, granulometria gleby oraz rodzaj koloidów organicznych i nieorganicznych. Regulują one uwalnianie cząsteczek substancji aktywnej pestycydów z powrotem do roztworu glebowego (desorpcję), określając czy faza stała gleby będzie stanowić dla nich trwałą czy tylko tymczasowym rezerwuarem. Oddziałuje to znacząco na mobilność tych substancji w środowisku, a co za tym idzie ich biodostępność, podatność na degradację oraz wymywanie w profilu glebowym, które może skutkować zanieczyszczeniem wód gruntowych.

Wpływ poszczególnych właściwości oraz składowych gleby na sorpcję pestycydów jest przedmiotem szeroko zakrojonych badań od czasu wprowadzenia tych substancji do środowiska (Pierce i in., 2009; Copaja i Gatica, 2022). Wśród czynników regulujących ich retencję ważne miejsce zajmuje zawartość glebowej materii organicznej (z ang. soil organic matter, SOM) (Spark i Swift, 2002; Barchańska i in., 2020), jak również obecność jej egzogennych źródeł (biowęgiel, kompost, torf) (Cox i in., 2000; Sadegh-Zadeh i in., 2017; Bejger i in., 2018). Spośród wielu związków organicznych występujących w glebie na szczególną uwagę zasługują substancje humusowe (HS), które stanowią do 70% materii organicznej gleb (De Nobili i in., 2020) i wykazują wysokie powinowactwo do nieorganicznych oraz organicznych zanieczyszczeń trafiających do środowiska glebowego (Barancikova i Makovnikova, 2003; Chianese i in., 2020; Nguyen i in., 2022). Substancje humusowe stanowią polidispersyjną mieszaninę produktów biochemicznego rozpadu pozostałości biomasy roślinnej, którą pod względem ich rozpuszczalności można umownie podzielić na: kwasy fulwowe (FA), kwasy huminowe (HA) oraz huminy (HN) (Weber i in., 2018). Pierwsze dwie frakcje SOM są ekstrahowalne przy użyciu roztworów alkalicznych, przy czym FA rozpuszczają się w całym zakresie pH, natomiast HA wytrącają się w roztworach o pH poniżej 2. Huminy nie ulegają rozpuszczeniu ani w kwasach, ani w zasadach, a tym samym podczas ekstrakcji alkalicznymi pozostają w glebie, wnosząc istotny wkład w pulę węgla rezydualnego (CR). Jest to najmniej dotychczas zbadana frakcja glebowej materii organicznej, która ze względu na trudności związane z jej izolacją (Hayes i in., 2017; Weber i in., 2022; Song i Hayes, 2023) rzadko stanowi obiekt badań sorpcyjnych. Tymczasem powszechnie uważa się, że kwasy huminowe oraz fulwowe są najbardziej

aktywnymi w wiązaniu pestycydów frakcjami glebowej materii organicznej, a głównymi miejscami sorpcji są zazwyczaj ich grupy karboksylowe i fenolowe (Shea, 1989; Senesi, 1992). Wśród najistotniejszych mechanizmów interakcji organicznych substancji chemicznych z substancjami humusowymi w glebie postuluje się oddziaływanie hydrofobowe, siły van der Waalsa, wiązanie wodorowe, reakcje wymiany ligandów oraz oddziaływania jonowe, wiązanie kowalencyjne jak również reakcje z przeniesieniem ładunku (tzw. kompleksy charge-transfer).

W ostatnich dekadach dużą popularnością cieszą się badania nad wykorzystaniem biowęgla (z ang. biochar, BC) w sorpcji pestycydów, wskazując jednocześnie na ich wysoki potencjał i możliwość zastosowania w remediacji gleby i wody (Medyńska-Juraszek i Ćwieląg-Piasecka, 2022). Ten produkt pirolizy odpadowej biomasy roślinnej lub zwierzęcej na drodze różnych jego modyfikacji może stanowić efektywny sorbent dla szerokiej gamy związków (Ogura i in., 2021). Proces adsorpcji cząsteczek pestycydów przez biowęgiel w glebie zanieczyszczonej pestycydami jest złożony, ze względu na różnorodność matrycy glebowej jak również zróżnicowanie właściwości fizykochemicznych substancji organicznych docelowo przez niego wiązanych. Istnieje co najmniej kilka mechanizmów kontrolujących adsorpcję pestycydów w zależności od rodzaju BC (Cara i in., 2022). Zasadniczo, może on adsorbować pestycydy na dwa sposoby w oparciu o siłę oddziaływania sorbent-sorbat. Po pierwsze, poprzez sorpcję fizyczną, która zachodzi w wyniku dyfuzji, oddziaływań hydrofobowych, wiązań π - π , sił van der Waalsa i wiązań wodorowych, które są odwracalnymi, słabymi międzycząsteczkowymi oddziaływaniami fizycznymi. Po drugie, na drodze chemisorpcji w postaci trwałych, nieodwracalnych wiązań kowalencyjnych lub kompleksów tworzących monowarstwy na aktywnych powierzchniach sorbentu. Oba mechanizmy mogą zachodzić niezależnie od siebie lub synergistycznie, a ich rodzaj jest silnie uzależniony od cech chemicznych i fizycznych biowęgla (zawartość grup funkcyjnych, minerałów, powierzchnia właściwa sorbentu i struktura porów) jak również od właściwości gleby.

Według doniesień literaturowych, niejonowe substancje chemiczne, ze względu na swój często niepolarny charakter, są priorytetowo wiązane przez materię organiczną w glebie (Li i in., 2022; Ukalska-Jaruga i in., 2023), a u podstawy tego wiązania leży oddziaływanie hydrofobowe. Tymczasem adsorpcja związków organicznych o właściwościach polarnych lub jonowych jest powszechnie korelowana z zawartością minerałów ilastych oraz półtoratlenków żelaza i glinu (Barchańska i in., 2020; Copaja i in., 2022). Jest to częściowo spowodowane stosunkowo dobrą rozpuszczalnością tych związków w wodzie, a zatem ich swobodną dyfuzją w roztworze glebowym, jak również powinowactwem do hydrofilowych miejsc sorpcji w glebie. Postuluje się, że w glebach o niskiej zawartości węgla organicznego to właśnie nieorganiczna składowa koloidalnej frakcji gleby może znacząco przyczyniać się do sorpcji tych grup agrochemikaliów (Hsieh i Kao, 1998). Należy jednak mieć na uwadze, że oprócz minerałów ilastych i półtoratlenków, również częściowo polarne frakcje SOM (kwas fulwowe i huminowe), mogą być determinantami losu jonowych pestycydów w glebie (Kah i Brown, 2007; Tunega i in., 2020) - poprzez ich unieruchomienie lub transport na nośnikach. Trendy badawcze ostatnich lat wskazują, iż coraz więcej uwagi poświęca się składowi glebowej materii organicznej, który obok samej zawartości węgla organicznego w glebie może stanowić ważny wskaźnik stopnia zatrzymywania przez nią pestycydów (Novotny i in.,

2020). Pomimo dużej rangi tego odkrycia naukowego, prace odnoszące się do związku między właściwościami chemicznymi SOM, a zdolnością sorpcyjną całego materiału glebowego w stosunku do zanieczyszczeń organicznych są nieliczne (Mitchell i Simpson, 2013; Smernik i Kookana, 2015; Savini i in., 2017). Stąd aby w pełni zrozumieć rolę glebowej materii organicznej w wiązaniu pestycydów istotnym jest określenie udziału poszczególnych frakcji SOM w pojemności sorpcyjnej całej gleby. Podejście takie powinno uwzględniać zarówno powinowactwo agrochemikaliów do poszczególnych składników SOM, ale także zawartość i wzajemny udział frakcji węgla organicznego w glebie, takich jak węgiel kwasów fulwowych (CFA), kwasów huminowych (CHA) oraz frakcja węgla rezydualnego (CR). Uzyskane dane mogą być kluczowe dla zrozumienia podstawowych oddziaływań między pestycydem, a glebową materią organiczną na tle innych czynników fizykochemicznych wpływających na retencję tych związków w glebie.

Ważnym czynnikiem określającym dostępność potencjalnych miejsc sorpcji w glebie jest również jej pH. Kontroluje ono reaktywność substancji sorbowanej, wpływając na wzajemną proporcję jej obojętnych i jonowych form, co ma miejsce w przypadku pestycydów anionowych bądź kationowych (Spadotto i in., 2020). W badaniach pestycydów niejonowych wpływ pH jest często pomijany, ze względu na fakt, iż pestycydy te w całym jego zakresie są obecne w swoich formach molekularnych. Tymczasem, należy mieć na uwadze, że pH moduluje także ładunki na powierzchni organicznych oraz nieorganicznych koloidów glebowych, wpływając na ich rozpuszczalność oraz udział w procesach zatrzymywania różnych zanieczyszczeń organicznych. Tym samym może determinować rodzaje interakcji pomiędzy związkiem organicznym, a poszczególnymi składnikami gleby.

Karbaryl i karbofuran należą do grupy insektycydów karbaminianowych. Są niejonowymi, podatnymi na hydrolizę w środowisku glebowym i wodnym pestycydami o umiarkowanej mobilności, co silnie wpływa na ich los środowiskowy, w tym potencjał do wymywania z gleby (Hsieh i Kao, 1998; Singh i in., 2011; Mondal i in., 2013). W niektórych krajach są powszechnie stosowane w rolnictwie ze względu na swoją minimalną toksyczność wobec ssaków i krótki okres półtrwania w środowisku (Asem i in., 2023). Jednakże ze względu na ich potencjalne działanie zaburzające gospodarkę hormonalną (z ang. endocrine disrupting chemical, EDC) oraz stosunkowo wysoką toksyczność wobec organizmów wodnych (Trotter i in., 1991) zostały wycofane ze stosowania w krajach Unii Europejskiej. Mimo to ich pozostałości są nadal wykrywane w glebach niektórych regionów Europy Środkowej i Wschodniej, w tym w Polsce (Ukalska-Jaruga i in., 2020). Sorpcja karbarylu oraz karbofuranu częściowo oparta jest na interakcjach między karbaminianową grupą funkcyjną, a kationami wymiennymi w glebie, chociaż w literaturze podkreślane jest duże powinowactwo tych insektycydów do węgla organicznego (Raturi i in., 2005; Singh i Srivastava, 2009). Według doniesień literaturowych, oba insektycydy wykazują umiarkowaną sorpcję w glebach, zależną zarówno od materii organicznej i zawartości minerałów ilastych (Singh i in., 2009; Isak i Xhaxhiu 2023), choć nie jest wiadomym, do którego składnika gleby ich powinowactwo jest najwyższe. Tymczasem badania karbaminianów dotyczące ich zdolności adsorpcyjnych w glebach o różnym zakresie pH są często sprzeczne i ograniczone do chemicznej hydrolizy insektycydów w środowisku o odczynie neutralnym oraz alkalicznym (Getzin 1973; BrahmaPrakash i Sethunathan, 1985; Zhang i in., 2013).

Metolachlor to selektywny herbicyd przedwiosenny, często stosowany w Europie i Stanach Zjednoczonych Ameryki (Janaki i in., 2015), który należy do grupy chloroacetanilidów. W zależności od zawartości minerałów ilastych i materii organicznej w glebie wykazuje w niej umiarkowaną do wysokiej trwałość, choć jednocześnie z powodu bardzo dobrej rozpuszczalności w wodzie jego stosowanie stwarza ryzyko zanieczyszczenia wód powierzchniowych i gruntowych (Ding, 2002; Gikas i in., 2018). Wysoka lipofilowość metolachloru plasuje go w grupie substancji podejrzewanych o aktywność endokrynną (Mathias, 2012), podobnie jak w przypadku karbarylu i karbofuranu. Tymczasem badania nad sorpcją metolachloru w zmiennych warunkach pH wydają się ograniczać do jednej tylko pracy, w której stwierdzono, że jego maksymalne zatrzymywanie następuje przy pH gleby wynoszącym 5 (Spongberg i Ganliang, 2000). Ze względu na fragmentaryczność różnych doniesień literaturowych oraz rozbieżności w literaturze dotyczącej możliwych scenariuszy retencji karbarylu, karbofuranu i metolachloru, konieczne są dalsze badania w celu zrozumienia wpływu poszczególnych czynników fizykochemicznych na los tych hydrofobowych, niejonowych pestycydów w środowisku glebowym.

Grupa kwasów fenoksyoctowych, do których należą 2,4-D i MCPA zaliczana jest do herbicydów anionowych, powszechnie stosowanych w rolnictwie i ogrodnictwie, także na obszarach miejskich i podmiejskich (Mierzejewska i in., 2018; Meftaul i in., 2020). Oba agrochemikalia są zatwierdzone do użytku w Unii Europejskiej, a także w wielu innych krajach, pomimo faktu, że są podejrzane o działanie zaburzające gospodarkę hormonalną zwierząt (Coady i in., 2014). Stanowią one potencjalne zagrożenie dla źródeł wody ze względu na ich dużą mobilność związaną z obecnością grupy karboksylowej, której stopień sprotonowania i wiązania w glebie spada wraz ze wzrostem pH (Paszko, 2014). Spośród puli czynników decydujących o retencji 2,4-D i MCPA w glebie, istotną rolę odgrywają materia organiczna oraz tlenki żelaza (Waldner i in., 2012; Hiller i in., 2010). Tymczasem badania dotyczące powinowactwa montmorylonitu i kaolinitu do badanych kwasów fenoksyoctowych są sprzeczne, wskazując na ich wysoką lub z kolei minimalną sorpcję na minerałach ilastych (Clausen i in., 2001; Werner i in., 2013). Pomimo wieloletnich badań dotyczących zachowania 2,4-D i MCPA w glebie, problem dużej mobilności w środowisku tej powszechnie stosowanej grupy herbicydów nie został rozwiązany. Stąd priorytetowym wydaje się być lepsze zrozumienie mechanizmów ich efektywnego zatrzymywania przez potencjalne sorbenty w glebie, takie jak minerały ilaste oraz poszczególne frakcje materii organicznej, w celu wypracowania efektywnych strategii ich zrównoważonego stosowania.

Środowiskowe skutki wynikające ze stosowania opisanych wyżej pestycydów w glebach, w tym zmiany ich wiązania oraz desorpcję przez poszczególne frakcje koloidów glebowych, zależą od współdziałania wielu czynników towarzyszących i nie zostały jeszcze dobrze poznane. Wyniki badań opisywanych w literaturze w tym zakresie są często niepełne lub rozbieżne, dlatego zagadnienia te wymagają prowadzenia dalszych, wieloaspektowych badań. Niniejszy cykl publikacji przedstawia wyniki badań nad zachowaniem i losem karbaminianów, metolachloru oraz kwasów fenoksyoctowych w środowisku glebowym, na tle czynników fizykochemicznych mających największy wpływ na ich wiązanie przez materię organiczną w glebach użytkowanych rolniczo.

Badania stanowiące podstawę niniejszego cyklu publikacji realizowane były w ramach projektu finansowanego ze środków NCN (nr 2012/05 /D/ST10/02223).

4.3. Główne cele badawcze

Cel naukowy

Wspólnym celem naukowym wymienionych prac, stanowiących moje osiągnięcie badawczo-naukowe była ocena wpływu pH, właściwości chemicznych i strukturalnych wybranych koloidów organicznych i nieorganicznych oraz składu frakcyjnego węgla organicznego na procesy wiązania pestycydów przez endogenną i egzogenną materię organiczną w glebie.

Dodatkowo zostały sformułowane następujące cele szczegółowe:

1. Zbadanie wpływu właściwości chemicznych i strukturalnych kwasów huminowych oraz biowęgla ze słomy pszenicznej na skuteczność wiązania badanych karbaminianów, metolachloru oraz kwasów fenoksyoctowych (**A1**)
2. Ocena udziału wybranych minerałów ilastych (kaolinitu, montmorylonitu, illitu), getytu oraz kwasów huminowych w wiązaniu karbarylu, karbofuranu i metolachloru przez glebę o granulometrii piasku gliniastego oraz gliny zwykłej (**A2**)
3. Określenie powinowactwa niejonowych pestycydów (karbarylu, karbofuranu i metolachloru) do poszczególnych frakcji węgla organicznego w glebie (**A3**)
4. Ocena udziału indywidualnych frakcji węgla organicznego oraz kaolinitu i montmorylonitu w wiązaniu 2,4-D oraz MCPA w glebach (**A4**)
5. Określenie wpływu pH na sorpcję oraz desorpcję badanych pestycydów w glebie piaszczystej i gliniastej (**A1, A3, A4**)
6. Wyznaczenie parametrów charakteryzujących mobilność (K_{oc} , $\log K_{oc}$) oraz podatność na wymywanie (GUS) badanych insektycydów i herbicydów z gleby o uziarnieniu piasku gliniastego oraz gliny zwykłej (**A3, A4**)
7. Porównanie skuteczności i ewaluacja możliwości zastosowania biowęgla ze słomy pszenicznej przed i po jego odpopieleniu jako uniwersalnego sorbentu glebowego efektywnie zatrzymującego zarówno anionowe jak i niejonowe pestycydy w glebach (**A1, A5**)

4.4. Materiały badawcze

4.4.1 Substancje aktywne pestycydów

Do badań wybrano pięć substancji aktywnych pestycydów o kontrastujących właściwościach fizykochemicznych (Tabela 1), należących do grupy:

a) karbaminianów

- karbaryl (N-metylokarbaminian 1-naftyli)
- karbofuran (N-metylokarbaminian 2,3-dihydro-2,2-dimetylo-7-benzofuranolu)

b) chloroacetanilidów

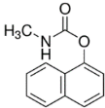
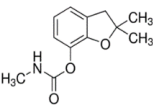
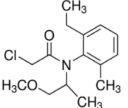
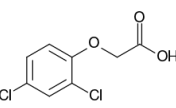
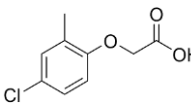
- metolachlor (2-chloro-N-(2-etylo-6-metylofenylo)-N-(-2-metoksy-1-metyloetylo)acetamid)

c) kwasów fenoksyoctowych

- 2,4-D (2,4-dichlorofenoksyoctowy)
- MCPA (4-chloro-2-metylofenoksyoctowy)

Zastosowane we wszystkich badaniach związki były czystości analitycznej i zostały zakupione w firmie Merck (dawniej Sigma-Aldrich, Schnellendorf, Niemcy). Roztwory pestycydów użyte w badaniach sorpcyjnych zostały sporządzone na bazie wody ultraczystej (Milli-Q® Direct, Merck Millipore).

Tabela 1. Podstawowe właściwości pestycydów stosowanych w badaniach (IUPAC PPDB- Pesticides Properties Database, <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>)

Właściwość	Karbaryl	Karbofuran	Metolachlor	2,4-D	MCPA
Wzór chemiczny					
Zastosowanie	Insektycyd	Insektycyd	Herbicyd	Herbicyd	Herbicyd
Rozpuszczalność w wodzie (mg L ⁻¹) w 20°C	9,1	322	530	24 300	250 000
Współczynnik podziału oktanol-woda (Log P)	2,36	1,8	3,4	-0,82	-0,81
pKa	10,4	nd	nd	3,40	3,73

nd-nie dotyczy

4.4.2 Koloidy glębowe

Kaolinit (KGa-1b, dobrze skryształizowany kaolin), illit (IMt-2, 85-90% illitu i 10-15% kwarcu) i montmorylonit (STx-1b, montmorylonit bogaty w Ca²⁺) zostały zakupione w Repozytorium Mineralów Ilastych (Clay Minerals Society Repository, Chantilly, USA). Ich podstawowa charakterystyka została przedstawiona w Tabeli 2 oraz omówiona w pracach **A2**

i **A4**, w których badana była sorpcja ww. pestycydów na materiałach glebowych z dodatkiem różnych frakcji koloidalnych.

Tabela 2. Charakterystyka właściwości sorpcyjnych minerałów ilastych zastosowanych w badaniach (www.clays.org/sourceclays_data/)

Minerał ilasty	Typ budowy	CEC [cmol _c ·kg ⁻¹] (metoda NH ₄ Ac)	Powierzchnia właściwa [m ² g ⁻¹] (metoda N ₂ BET)
Kaolinit (KGa-1b)	1:1	2,0	10,1
Illit (IMt-2)	2:1	25,0	24,2
Montmorylonit (Stx-1b)	2:1	84,4	83,8

Czysty, krystaliczny getyt (α -FeOOH) został zsyntetyzowany zgodnie z metodą Schwertmanna i Cornella (2000), a jego struktura potwierdzona przy pomocy dyfraktografii rentgenowskiej. Powierzchnia właściwa getytu wynosiła 38 m² g⁻¹, określona metodą analizy izotermny adsorpcji azotu N₂-BET (Gemini 2360, Micromeritics, Norcross, GA, USA).

Kwas huminowy (HA) wykorzystany w badaniach został wyekstrahowany z poziomu powierzchniowego gleby uprawnej Gleyic Phaeozem (czarna ziemia wytworzona z ilów, zgodnie z WRB 2014), zlokalizowanej w rejonie Domaniowa (okolice Wrocławia), zgodnie z metodą rekomendowaną przez Międzynarodowe Towarzystwo Substancji Humusowych (IHSS) (Swift, 1996). Wytrącone kwasy huminowe zostały potraktowane mieszaniną 0,1 M HCl i 0,3 M HF w celu ich oczyszczenia z frakcji mineralnych, a następnie poddane dializie (Spectra Por®7 MWCO 10,000, Spectrum Europe B.V.), do momentu usunięcia chlorków. Tak uzyskany HA został zliofilizowany. Ocena jego podstawowych właściwości chemicznych i spektroskopowych została przedstawiona w pracy **A1**.

4.4.3 Badane biowęgle

Biowęgiel (BC), którego podstawowe właściwości zostały omówione w pracy **A1** oraz **A5**, został wyprodukowany ze słomy pszenicznej w procesie pirolizy, w warunkach ograniczonej dostępności tlenu oraz temperaturze 550°C, której został poddany przez 30 s. Uzyskany materiał pozostawiono do schłodzenia przez noc w temperaturze pokojowej. W dalszej kolejności został on zmielony, uzyskując konsystencję drobnego proszku (średnica cząstek <2 mm). Tak przygotowany sorbent zamknięto w szklanym pojemniku do momentu użycia.

Odpopielony biowęgiel (praca **A5**) został przygotowany na drodze modyfikacji chemicznej biowęgla ze słomy pszenicznej (BC), polegającej na demineralizacji pirolizatu za pomocą 1 M HCl i 10% (v/v) HF w stosunku 1:20 (m/v). Mieszaninę wytrząsano w temperaturze 25°C przez 5 dni. Po jej odwirowaniu supernatant odrzucono, a całą procedurę powtórzono sześciokrotnie w celu uzyskania sorbentu o odpowiednio niskiej popielności, która była monitorowana przez cały czas trwania eksperymentu. Po etapie wytrawiania w mieszaninie HF/HCl, biowęgiel przemywano wielokrotnie wodą o czystości MilliQ w celu

jego neutralizacji, po czym zliofilizowano, uzyskując bezwodny i odpopielony sorbent oznaczony jako BCd.

4.4.4 Gleba wykorzystana do badań sorpcyjno-desorpcyjnych

Wytypowane gleby do badań, znajdujące się w użytkowaniu rolniczym jako grunty orne, zlokalizowane były w południowo-zachodniej części Polski (51.243 E, 17.0453 N) w Ligocie Pięknej, w pobliżu Wrocławia. Według klasyfikacji WRB (2014) zaliczono je do typu Phaeozems i Umbrisols. Próbkę gleb pobrano z poziomu próchnicznego (0-30 cm) i oznaczono w dalszej części badań jako L (według kategorii agrotechnicznej – gleby lekkie) i C (według kategorii agrotechnicznej – gleby ciężkie). Uziarnienie wyselekcjonowanych do badań gleb jest najczęściej występującym typem uziarnienia poziomów powierzchniowych gleb uprawnych na terenie województwa dolnośląskiego, tj. piasek gliniasty (próbka L) oraz glina zwykła (próbka C) (Kabała i in., 2015). Wszystkie analizy wykonano w trzech powtórzeniach, a uzyskane wyniki zostały przedstawione i szczegółowo omówione w pracach A2-A4.

4.5. Najważniejsze wyniki badań

Uzyskane wyniki badań pozwoliły na realizację postawionych sobie celów naukowych:

Zbadanie wpływu właściwości chemicznych i strukturalnych kwasów huminowych oraz biowęgla ze słomy pszenicznej, na skuteczność wiązania badanych karbaminianów, metolachloru oraz kwasów fenoksyoctowych. Zagadnienie to zostało omówione w publikacji A1.

Materia organiczna uznawana jest za najważniejszy sorbent pestycydów w glebie. Zarówno endogenne frakcje glebowej materii organicznej (w szczególności kwasy huminowe) jak i jej egzogenne źródła, takie jak biowęgiel, odgrywają istotną rolę w procesie wiązania oraz transportu związków organicznych w glebie. Zdolności sorpcyjne kwasów huminowych oraz biowęgla są ściśle skorelowane z cechami strukturalnymi tych sorbentów oraz wynikającymi z nich właściwościami fizykochemicznymi, które będą z kolei determinować ich powinowactwo do jonowych oraz niejonowych pestycydów o różnej polarności.

Aby porównać wpływ dwóch modelowych sorbentów organicznych - kwasów huminowych wyekstrahowanych z gleby uprawnej (HA) oraz biowęgla ze słomy pszenicznej (BC) – na zachowanie sorpcyjne pestycydów o różnej polarności (2,4-D, MCPA, metolachloru, karbarylu i karbofuranu), w pierwszej fazie badań określono właściwości strukturalne obu sorbentów. Oznaczono ich skład elementarny, popielność, jak również przeprowadzono analizę widm FTIR, a dla kwasu huminowego oznaczono całkowitą kwasowość, w tym zawartość ugrupowań fenolowych oraz karboksylowych (Schnitzer i Gupta, 1965). Uzyskane wyniki potwierdziły stosunkowo dużą aromatyczność i powierzchnię właściwą ($237,39 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) badanego biowęgla, jego umiarkowaną hydrofobowość oraz wysoką popielność (28,08% m/s.m), co tłumaczy alkaliczny odczyn sorbentu (pH 9,6 mierzone w 10 mM CaCl_2). Badane kwasy huminowe cechowała z kolei niska popielność

(1,19% m/s.m.) jak również niskie pH (2,9) oraz całkowita kwasowość na poziomie 5,46 meq g⁻¹, w której udział grup fenolowych był dominujący i wynosił 69%, zaś resztę stanowiły ugrupowania karboksylowe. Uzyskane stosunki atomowe były typowe dla opisanych w literaturze kwasów huminowych czarnych ziem glejowych, zlokalizowanych w rejonie Wrocławia. Zgodnie z diagramem van Krevelena, badane HA można uznać za produkty degradacji lignin, które w trakcie humifikacji uległy procesom demetylacji i dekarboksylacji (H/C=0,7–1,5; O/C=0,1–0,67). Stosunki atomowe wyznaczone dla badanego biowęgla plasowały go w tym samym rejonie, aczkolwiek były niższe niż dla HA, co świadczy o większej aromatyczności i niższej polarności tego węglowego sorbentu. Biowęgiel zawierał także zdecydowanie mniej grup funkcyjnych zasobnych w tlen i wodór, co potwierdziły widma FTIR oraz jego niski stopień wewnętrznej utlenialności.

Dalsza część badań przeprowadzona była w oparciu o eksperyment sorpcyjno-desorpcyjny, w którym zweryfikowano skuteczność retencji badanych pestycydów na materii organicznej (HA lub BC). Kwasy huminowe wykazywały silne powinowactwo do substancji jonowych, dla których uzyskano wysoki procent ich adsorpcji – odpowiednio 74,6 i 67,9% dawki początkowej 2,4-D i MCPA. Zatrzymywanie niejonowych karbaminianów na HA było znacznie słabsze (35,4% wprowadzonej dawki karbofuranu i 10,2% karbarylu). Tymczasem sorpcja wspomnianych insektycydów na BC była silnie zredukowana (od 76,4 do 84,3%) przez hydrolizę alkaliczną, która ze względu na wysokie pH mieszanin z udziałem biowęgla i wybitną podatność karbaminianów na ten rodzaj degradacji chemicznej, była monitorowana w dodatkowym eksperymencie kontrolnym. Metolachlor był wiązany porównywalnie silnie zarówno przez HA (72,9%), jak i BC (70,2%), chociaż mechanizmy jego zatrzymywania na obu materiałach były potencjalnie różne. Jeśli chodzi o trwałość wiązania pestycydów na badanych sorbentach to zauważalna desorpcja wystąpiła tylko w przypadku 2,4-D związanego z kwasami huminowymi (ponad 50%), podczas gdy uwalnianie pozostałych związków do roztworu z HA zachodziło w zakresie 4,4–10,8% dawki zaadsorbowanej. W przeciwieństwie do kwasów huminowych, desorpcja wszystkich badanych pestycydów z biowęgla była niemal całkowicie zahamowana, z wyjątkiem 2,4-D, w którego przypadku zmierzono uwalnianie do roztworu na poziomie 3,7% dawki wcześniej zasorbowanej.

Podsumowując, badane kwasy huminowe wykazywały wysokie powinowactwo do polarnych, jonowych kwasów fenoksyoctowych o wysokiej rozpuszczalności w wodzie, które były sorbowane na drodze specyficznych oddziaływań z grupami funkcyjnymi HA. Ten sam rodzaj interakcji był postulowany w celu wyjaśnienia sorpcji metolachloru na kwasach huminowych. Tymczasem biowęgiel ze słomy pszenicznej, ze względu na swój umiarkowanie hydrofobowy charakter oraz niskie obsadzenie tlenowymi grupami funkcyjnymi, preferencyjnie przyciągał niejonowe pestycydy o stosunkowo wysokich wartościach logP i niskiej rozpuszczalności w wodzie. Wiązanie hydrofobowe jest postulowane jako główny mechanizm ich sorpcji na BC.

Eksperyment desorpcyjny ujawnił znaczną redukcję uwalniania kwasów fenoksyoctowych, metolachloru oraz karbaminianów z biowęgla, w porównaniu z kwasami huminowymi. Należy zatem wnioskować, że sorbent ten ma duży potencjał jako materiał filtracyjny, który może być stosowany w najbardziej newralgicznych dla środowiska glebowego punktach kontaktu z pestycydami, takimi jak miejsca napełniania zbiorników preparatami środków ochrony roślin do oprysków, mycia sprzętu rolniczego

(wyposażonych w maty z biożłozami z ang. bio-beds), czy składowania pojemników po zużytych środkach ochrony roślin.

Duże zróżnicowanie w powinowactwie kwasów huminowych oraz wysokotemperaturowego biowęglu w wiązaniu poszczególnych klas pestycydów omawianych w cyklu, może okazać się korzystne ze względu na możliwość ich komplementarnego działania w momencie zastosowania biowęglu jako dodatku do gleby. Jednakże należy mieć na uwadze, że przeprowadzone badania mają charakter modelowy, a pozytywny bądź negatywny wymiar synergistycznego efektu tych dwóch rodzajów materii organicznej wymaga dalszego zgłębienia i będzie zależeć jeszcze od innych potencjalnych sorbentów badanych związków organicznych w glebie jak również, co wydaje się mieć kluczowe znaczenie dla wiązania i losu dyskutowanych klas pestycydów, warunków pH w niej panujących.

Kolejnym celem naukowym przeprowadzonych badań była:

Ocena udziału wybranych mineralów ilastych (kaolinitu, montmorylonitu, illitu), getytu oraz kwasów huminowych w wiązaniu karbarylu, karbofuranu i metolachloru przez glebę o granulometrii piasku gliniastego oraz gliny zwykłej (A2).

Wyniki uzyskane w pracy **A1** dostarczyły informacji na temat istotnych cech fizykochemicznych dwóch ważnych dla sorpcji pestycydów form materii organicznej – endogennych dla gleby kwasów huminowych oraz egzogenego źródła OM jakim jest biowęgiel. Jednakże przeprowadzone badania miały charakter modelowy, a zatem mimo ich dużej wagi, nie uwzględniały warunków środowiskowych panujących w naturalnym i złożonym układzie jakim jest gleba. Tymczasem jest to szczególnie istotne w kontekście oceny wpływu innych niż materia organiczna gleby adsorbentów, takich jak minerały ilaste lub tlenki i półtoratlenki żelaza, które mogą zawierać konkurencyjne dla materii organicznej miejsca sorpcji pestycydów. Dlatego badania koloidów nieorganicznych oraz MO w ich naturalnych układach mają kluczowe znaczenie, ponieważ interakcja między tymi składnikami gleby może znacząco wpłynąć na wielkość powierzchni dostępnej dla adsorpcji pestycydów.

Zatem w dalszym etapie badań określono potencjał różnych koloidów glebowych do zatrzymywania karbarylu, karbofuranu i metolachloru w glebie o granulometrii piasku gliniastego (L) oraz gliny zwykłej (C), pochodzących z poziomu powierzchniowego gleb uprawnych, co opisano w pracy **A2**. Materiały glebowe zostały wybrane nie tylko ze względu na sposób użytkowania gleby z której pochodzą, ale na fakt, iż piaski gliniaste stanowią najczęstsze uziarnienie w grupie granulometrycznej piasków, a glina zwykła w grupie glin na obszarze gleb uprawnych województwa dolnośląskiego (Kabała i in. 2015). Warianty eksperymentalne przeprowadzonych badań sorpcyjnych dla gleby L i C uwzględniały 20% dodatek kaolinitu (K), montmorylonitu (Mt), illitu (Il) lub getytu (Ge) oraz wariant z 4% wzbogaceniem gleby L lub C w kwasy huminowe (HA). Jako materiały odniesienia posłużyły wyjściowe gleby L lub C bez dodatków.

Przeprowadzone badania wykazały, że wielkość sorpcji, wyrażona jako procent dawki początkowej pestycydu zatrzymanej przez glebę, maleje na obu wyjściowych

glebach w szeregu: metolachlor > karbaryl > karbofuran. Przy czym należy podkreślić, że **gleba gliniasta zatrzymywała pestycydy bardziej efektywnie niż gleba piaszczysta, co przy zbliżonych wartościach pH obu utworów miało związek z wyższą zasobnością gleby C w węgiel organiczny oraz frakcję koloidów nieorganicznych.** Istotną desorpcję, na poziomie 25% dawki zasorbowanej przez glebę C, zaobserwowano jedynie dla karbofuranu.

Zarówno dodatek organicznych, jak i wybranych koloidów mineralnych istotnie poprawiał retencję karbarylu w badanej glebie piaszczystej, co potwierdzają szczególnie wysokie wartości procentowej sorpcji tego insektycydu w glebie L z dodatkiem HA (92,7%), Il (92,3%) i Ge (87,5%). Karbofuran z kolei był adsorbowany w glebie lekkiej i jej badanych wariantach w znacznie mniejszym stopniu niż karbaryl i metolachlor. Co więcej, wykazywał on największe powinowactwo do gleb wzbogaconych w uwodniony tlenek żelaza (52,3%), nieco niższe do minerałów ilastych o typie budowy 2:1 (od 35-40%) oraz kwasów huminowych (32%), w którym to przypadku zaobserwowano jednak największą desorpcję insektycydu. Na pobieranie metolachloru z roztworu glebowego istotny wpływ miały zarówno Mt (85,0%) i Il (69,4%), getyt (73,3%) oraz kwasy huminowe (75,4%). Desorpcja tego herbicydu była zasadniczo niewielka, co wskazuje na wysoką efektywność koloidów w jego zatrzymywaniu w glebie.

Tymczasem wzbogacenie gleby gliniastej w koloidy nie poskutkowało znaczącymi zmianami jej zdolności sorpcyjnych w stosunku do badanych pestycydów. Przyczyną mogło być zablokowanie potencjalnych miejsc sorpcji przez naturalną materię organiczną tej gleby na drodze powstawania kompleksów organiczno-mineralnych, które mogą znacząco zmniejszać powierzchnie aktywne w sorpcji związków organicznych. Jedynym czynnikiem, który istotnie, choć nieznacznie wpłynął na zwiększenie sorpcji karbarylu w glebie gliniastej (66,8%) było jej wzbogacenie w kwasy huminowe. Metolachlor był zatrzymywany w takim samym stopniu we wszystkich wariantach dodatków do gleby gliniastej (75,8-83,6%), a jego wartości desorpcji były najniższe wśród badanych pestycydów. Sorpcja karbofuranu była wyraźnie zwiększona tylko przy wzbogaceniu gleby C w montmorylonit (55,1%), potencjalnie z powodu fizycznej dyfuzji pestycydu do przestrzeni międzypakietowych minerału. W przypadku tego karbaminianu, skuteczność retencji była najniższa wśród badanych pestycydów, co potwierdziły najwyższe wartości desorpcji – zarówno w testowanych wariantach na glebie piaszczystej, jak i gliniastej. Wskazuje to na wysoki potencjał insektycydu do wymywania i chociaż stosunkowo łatwo ulega on w glebie biodegradacji, to w przypadku skażenia punktowego, ze względu na swoją dobrą rozpuszczalność w wodzie, może stanowić poważne zagrożenie dla środowiska.

Przedstawione wyniki podkreślają tak samo ważną rolę wybranych koloidów nieorganicznych jak i organicznych w wiązaniu karbarylu i metolachloru w glebach piaszczystych o niskiej zawartości węgla organicznego. Sugerują również, że w zatrzymywaniu karbofuranu na glebach większy udział mogą mieć koloidy nieorganiczne, niż sama materia organiczna gleby. Tymczasem w glebie gliniastej, o zawartości węgla organicznego 1,5%, wpływ dodatku różnych koloidów był mocno ograniczony, prawdopodobnie ze względu na obecne w glebie kompleksy organiczno-mineralne, które mogły znacząco zmniejszać pulę dostępnych miejsc sorpcyjnych dla karbarylu, karbofuranu oraz metolachloru.

Kolejny cel naukowy podjętych przeze mnie badań miał **określić powinowactwo badanych niejonowych pestycydów do poszczególnych frakcji węgla organicznego w glebach**. Problem ten poruszony został w publikacji **A3**.

Udział poszczególnych frakcji SOM w całkowitej puli węgla organicznego był rozpatrywany jako czynnik kluczowy w określeniu wielkości adsorpcji omawianych hydrofobowych związków do obu gleb. W pracy **A3** kontynuowano badania nad sorpcją karbarylu, karbofuranu i metolachloru na materiałach glebowych L (piasek gliniasty) oraz C (głina zwykła), z wyznaczeniem ich izoterm sorpcji. W obu glebach określono skład frakcyjny węgla organicznego, który dowiódł, że w glebie piaszczystej dominowała frakcja kwasów huminowych (CHA), a w glebie gliniastej frakcja węgla rezydualnego (CR).

Skonstruowane na podstawie danych doświadczalnych izoterm sorpcji oraz wyliczone z ich przybliżeń matematycznych parametry wykazały, iż sorpcja badanych hydrofobowych pestycydów na glebie L i C jest procesem korzystnym energetycznie oraz spontanicznym. Modele Langmuira, Freundlicha i Temkina dobrze opisywały uzyskane izotermi typu L, wskazując na wielowarstwową adsorpcję agrochemikaliów z wyższym stopniem pokrycia powierzchni pestycydami na glebie gliniastej w porównaniu z glebą piaszczystą. Model Dubinina-Raduszkiewicza potwierdził fizyczny charakter interakcji badanych pestycydów z aktywnymi miejscami sorpcji.

Obliczone z modelu Langmuira maksymalne pojemności sorpcyjne (Q_{\max} , mg kg⁻¹), dla hydrofobowych pestycydów na glebie piaszczystej (L), dobrze korelowały z ich stałymi Freundlicha (K_f) i rosły w szeregu: karbaryl (15,25) < karbofuran (27,93) < metolachlor (32,47). **Wartości parametru Q_{\max} wyznaczone dla karbarylu i karbofuranu na glebie gliniastej wzrosły dwukrotnie w porównaniu z glebą L, co współgrało z również podwojoną dla gleby C zawartością frakcji węgla rezydualnego.** Ponadto ważnych danych dostarczył współczynnik podziału normalizowany na zawartość węgla organicznego (K_{oc}). Porównując jego wartości dla pestycydów w badanych glebach L i C, zaobserwowano **wzrost powinowactwa gleby C do karbaminianów, w przeciwieństwie do metolachloru.** Jest to szczególnie widoczne w przypadku karbarylu, gdzie uzyskano ponad 5,7-krotnie wyższą wartość K_{oc} dla gleby gliniastej, co świadczy o wysokim powinowactwie tego insektycydu do węgla organicznego. Dla karbofuranu wzrost ten był 1,25-krotny, zaś dla metolachloru zaobserwowano 1,5-krotny spadek. Sugeruje to potencjalny udział również koloidów nieorganicznych w zatrzymywaniu tych dwóch pestycydów w glebie.

Uzyskane przeze mnie wyniki wskazują na wysokie powinowactwo karbarylu do węgla organicznego, a w szczególności do jego frakcji rezydualnej, co współgra z najwyższą spośród badanych związków sorpcją tego insektycydu na glebie gliniastej, w której udział tej frakcji SOM był dominujący. Retencja karbofuranu w glebie była silnie związana zarówno z obecnym we frakcji koloidalnej badanych gleb montmorylonitem, jak również z frakcją węgla rezydualnego. Tymczasem głównymi sorbentami metolachloru w badanych glebach były kwasy huminowe oraz Mt. Przeprowadzone badania wskazują, że skład SOM i wzajemny udział poszczególnych frakcji węgla organicznego mogą odgrywać kluczową rolę w sorpcji niejonowych pestycydów w glebie.

Ocena udziału indywidualnych frakcji węgla organicznego oraz kaolinitu i montmorylonitu w wiązaniu 2,4-D oraz MCPA w glebach została opisana w pracy A4.

Stosowanie herbicydów jonowych z grupy kwasów fenoksyoctowych w rolnictwie i ogrodnictwie, zarówno na obszarach rolniczych jak i miejskich, ma poważne konsekwencje środowiskowe i zdrowotne ze względu na ich nadmierne dawkowanie i mobilność w profilu glebowym, związaną z dobrą rozpuszczalnością tych związków w wodzie. Wybrane minerały ilaste, tlenki oraz półtoratlenki żelaza, jak również materia organiczna są uznawane za ich skuteczne sorbenty w glebie, przy czym duży udział w badaniach nad tą grupą herbicydów stanowią prace na układach modelowych. Tymczasem badania dotyczące udziału poszczególnych frakcji SOM w wiązaniu 2,4-D oraz MCPA są fragmentaryczne, zwłaszcza na tle gleby jako całości.

Doświadczenia sorpcyjne badanych fenoksykwasów na glebie L i C, opisane w pracy A4, zostały przeprowadzone w oparciu o skonstruowanie ich izoterm sorpcji, a uzyskane dane eksperymentalne przybliżono z zastosowaniem równań adsorpcji Henry'ego, Freundlicha oraz Temkina. Uzyskany kształt izoterm - typ C – liniowa izoterma dla MCPA na glebie L wskazuje na sorpcję herbicydu, w której dominującym mechanizmem może być podział między fazę stałą gleby, a roztwór glebowy, przy założeniu równomiernego rozproszczenia cząsteczek w całej objętości próbki (z ang. partitioning). Natomiast izotermy typu S obserwowane w pozostałych przypadkach, sugerują niekorzystną energetycznie adsorpcję badanych agrochemikaliów na glebach L i C. Ma to potwierdzenie w wartościach parametrów uzyskanych z zastosowaniem wspomnianych modeli izoterm, które świadczą o słabej sorpcji oraz fizycznej naturze oddziaływań 2,4-D i MCPA na badanych materiałach glebowych. Należy jednak podkreślić dużo wyższe wartości adsorpcji oraz niższą desorpcję obserwowaną dla 2,4-D na obu badanych materiałach glebowych, w porównaniu do MCPA.

Analizowany w pracy dodatek koloidów nieorganicznych (kaolinit lub montmorylonit) do gleby L oraz C spowodował wzrost wielkości sorpcji 2,4-D oraz zmniejszenie jego uwalniania do roztworu w cyklu desorpcji. Postulowanym mechanizmem interakcji 2,4-D z badanymi minerałami ilastymi były mostki kationowe z dominującym udziałem jonów Ca^{2+} . Tymczasem retencja MCPA była znacząco podwyższona tylko pod wpływem dodatku kwasów huminowych do obu badanych gleb, co również zmniejszyło stopień jego desorpcji, prawdopodobnie na drodze oddziaływań hydrofobowych z aromatycznymi strukturami SOM, oraz wiązań wodorowych. Jednak ze względu na fakt, iż w warunkach eksperymentalnych (pH 6,8) badane kwasy fenoksyoctowe występowały głównie w postaci anionowej, mechanizm ich wiązania przez grupy funkcyjne kwasów fulwowych i huminowych zachodził prawdopodobnie w dominującym stopniu z udziałem mostków kationowych z jonami Ca^{2+} .

Uzyskane przeze mnie wyniki wskazują na **wysokie powinowactwo 2,4-D do polarnych frakcji SOM, a także do kaolinitu i montmorylonitu, obecnych w badanych glebach. Tymczasem sorpcja MCPA skorelowana była głównie z zawartością kwasów fulwowych i huminowych w glebie, a sam pestycyd ze względu na jego bardzo wysoką rozpuszczalność w wodzie, sorbowany był w dużo mniejszym stopniu niż 2,4-D.**

W oparciu o przeprowadzone badania można wywnioskować, że **informacje na temat składu frakcyjnego SOM są kluczowe w przewidywaniu stopnia zatrzymywania 2,4-D i MCPA w glebach**, zarówno podczas ich zrównoważonego i bezpiecznego stosowania w

rolnictwie, jak i na obszarach miejskich, gdzie ich nieefektywne i nieuregulowane użycie może skutkować zanieczyszczeniem gleby, wody oraz żywności. **W związku z tym na obszarach stosowania kwasów fenoksyoctowych zasadnym jest regularne nawożenie gleby egzogennymi źródłami materii organicznej takimi jak w pełni dojrzałe komposty lub biowęgle bogate w polarne grupy funkcyjne (praca A5), jako zrównoważoną strategię unikania zanieczyszczenia środowiska tymi związkami.**

Kolejny cel naukowy podjętych przeze mnie badań miał określić **wpływ pH na sorpcję badanych pestycydów w glebie piaszczystej i gliniastej (A1, A3, A4).**

W pracy **A2 i A4** wskazano na istotną rolę wybranych koloidów nieorganicznych w wiązaniu badanych pestycydów w glebach. Również pH może znacząco wpływać na rodzaj i siłę interakcji między związkami organicznymi o zróżnicowanej polarności, co potwierdzają wyniki uzyskane w pracy **A1**. Sugerują one, iż ważnym czynnikiem wpływającym na losy zarówno jonowych jak i niejonowych pestycydów było pH zawiesin sorbentów z kwasami huminowymi i biowęgłem. **Silnie kwaśny odczyn obecny w próbkach z HA sprzyjał sorpcji kwasów fenoksyoctowych, podczas gdy podwyższone pH próbek z BC zwiększało odpychanie ich zdeprotonowanych cząsteczek na ujemnie naładowanej powierzchni biowęgla, co skutkowało ich niską retencją.** W warunkach alkalicznych konkurencyjnym mechanizmem dla adsorpcji karbaminianów była ich hydroliza chemiczna, która zachodziła w mieszaninach z dodatkiem biowęgla, co znacznie zawiązało wypadkowe wielkości sorpcji karbarylu i karbofuranu na tym sorbencie. W związku z tym **oba procesy (sorpcji oraz hydrolizy chemicznej) powinny być brane pod uwagę przy prognozowaniu losu karbaminianów w glebach rolniczych, poddawanych regularnie procesowi wapnowania, jak również wzbogacanych wysokotemperaturowymi biowęgłami o potencjalnym efekcie alkalizującym glebę.**

Stąd na dalszych etapach badań wpływ pH (w zakresie 3-7) na wielkość sorpcji oraz desorpcji karbarylu, karbofuranu oraz metolachloru został zbadany w glebie piaszczystej oraz gliniastej (praca **A3**), co pozwoliło na ustalenie warunków najbardziej efektywnego wiązania tych związków w glebie. Wyniki te uważam za szczególnie ważne, ponieważ w większości badań dotyczących zachowania tych niejonowych pestycydów w glebie wpływ pH jest pomijany, stąd uzyskane dane wnoszą istotny wkład w zrozumienie zachowania tych związków w środowisku glebowym.

Niższe pH zwiększało retencję badanych niejonowych agrochemikaliów na drodze oddziaływań hydrofobowych, za wyjątkiem sorpcji karbarylu w glebie piaszczystej. W tym przypadku zaobserwowano, że stopień związania tego insektycydu przez glebę L wzrastał wraz z pH. Mogło to być spowodowane specyficznymi oddziaływaniami między karbaminianową grupą funkcyjną, a kationami wymiennymi tworzącymi wiązania mostkowe np. z udziałem obecnych w roztworze jonów Ca^{2+} , które w niskim pH konkurują z jonami wodoru o aktywne miejsca sorpcji. Obserwowany trend spadkowy sorpcji karbarylu na glebie C wraz ze wzrostem pH nie był istotny statystycznie. Niemniej jednak wyższa sorpcja karbarylu na glebie C w najniższym badanym pH w porównaniu z glebą L, została skorelowana z wyższą zawartością węgla organicznego, a także wysokim udziałem w niej

frakcji węgla rezydualnego (praca A3), co sprzyjało powstaniu oddziaływania hydrofobowego. **Niskie pH skutecznie ograniczało desorpcję karbarylu z badanych gleb, przy czym był on skuteczniej zatrzymywany przez glebę C, co potwierdza, że frakcja węgla rezydualnego może mieć zasadniczy udział w stabilizacji i unieruchamianiu pozostałości tego insektycydu w środowisku glebowym.**

Sorpcja jak również desorpcja karbofuranu oraz metolachloru wykazały zależność odwrotną do pH. Ich zatrzymywanie w badanym zakresie pH było dużo bardziej efektywne na glebie gliniastej, a desorpcja na niej znacząco niższa niż w glebie piaszczystej. **Przeprowadzone przeze mnie badania wskazują na wysokie ryzyko zanieczyszczenia środowiska wodnego związane ze stosowaniem karbofuranu na glebie piaszczystej o odczynie obojętnym.** W tych warunkach adsorpcja insektycydu była znikoma (<10% dawki wprowadzonej), a desorpcja niemalże całkowita, co świadczy o bardzo słabym wiązaniu tego związku przez koloidy glebowe. **Zatrzymywanie metolachloru na glebach o pH 7 podobnie jak w przypadku karbofuranu było bardzo niewielkie,** choć ze względu na dwojaki mechanizm sorpcji tego pestycydu w glebie – zarówno poprzez wiązania wodorowe jak i oddziaływania hydrofobowe, jego desorpcja na obu glebach była dużo niższa w porównaniu do karbofuranu. **Uzyskane wyniki świadczą o bardzo ważnej roli odczynu gleby w regulacji mobilności i wymywania tych niejonowych związków, jednocześnie potwierdzając znamienne rolę składu i wzajemnego udziału organicznych i nieorganicznych frakcji koloidów w retencji agrochemikaliów.**

Badane herbicydy fenoksyoctowe były najskuteczniej zatrzymywane w warunkach niskiego pH gleb (3-4), w którym dominowały ich formy molekularne, co pozwoliło na weryfikację i potwierdzenie wcześniejszych doniesień literaturowych w tym zakresie uzyskanych dla gleb mineralnych (Paszko, 2011; Paszko, 2014). Przy pH poniżej pK_a herbicydów, sprotonowana grupa karboksylowa kwasu fenoksyoctowego może uczestniczyć w wiązaniu wodorowym z grupami hydroksylowymi i karbonylowymi kwasów huminowych lub fulwowych, co było postulowane jako dominujący mechanizm ich wiązania do SOM w badanych glebach. Tymczasem wraz ze wzrostem pH oraz udziałem anionowych form 2,4-D i MCPA ich sorpcja do aktywnych miejsc na powierzchni materii organicznej opierała się na wiązaniu poprzez mostki jonowe z udziałem Ca^{2+} . Warto podkreślić, że **2,4-D zatrzymywany był w większym stopniu na glebie gliniastej, ze względu na jej wyższą zasobność w węgiel organiczny i skuteczniejsze wychwytywanie herbicydu przez materię organiczną działającą na zasadzie sita molekularnego** (Spadotto i in., 2005). Herbicyd ten wykazywał bardzo niską desorpcję z obu badanych gleb w analizowanym zakresie pH (do ok. 25% dawki zasorbowanej), co przeczy opisywanemu w niektórych doniesieniach literaturowych wysokiemu potencjałowi do jego wymywania z gleb. **Tymczasem MCPA był sorbowany w podobnym stopniu na obu materiałach glebowych, a jego desorpcja znacząco wzrastała wraz z pH i była skorelowana ze słabym i odwracalnym wiązaniem przez frakcje kwasów fulwowych i huminowych badanych gleb L i C. Najwyższą desorpcję MCPA odnotowaną w glebie C przy pH 7 przypisano bardzo wysokiej rozpuszczalności herbicydu w wodzie, słabej interakcji ze składnikami mineralnymi i niskiemu udziałowi polarnych frakcji SOM w glebie gliniastej.** Uzyskane wyniki są zgodne z doniesieniami Paszko i in. (2011), gdzie stwierdzono, że zarówno adsorpcja, jak i desorpcja MCPA w poziomach glebowych jest silnie i ujemnie związana z pH gleby, przy czym oddziaływanie

hydrofobowe może odgrywać dominującą rolę w retencji MCPA w poziomach powierzchniowych gleb mineralnych.

Gleby użytkowane rolniczo oraz podmiejskie cechuje zazwyczaj pH w zakresie 5,5-7,5. W tych warunkach oba kwasy fenoksyoctowe występują głównie w postaci anionowej, a to w świetle przeprowadzonych badań, może skutkować ich słabym zatrzymywaniem nie tylko na glebach piaszczystych, ale również na glebach gliniastych. Dodatkowo wzmożona desorpcja MCPA, w porównaniu z 2,4-D w glebach o odczynie obojętnym, powoduje że jego stosowanie, zwłaszcza w dawkach wyższych niż zalecane, może stwarzać poważne ryzyko dla jego przenikania do wód gruntowych w stężeniach przekraczających wartość progową. W kontekście powszechnie stosowanej praktyki rolniczej związanej z wapnowaniem gleb uprawnych, wzbogacanie ich w materię organiczną o wysokim udziale polarnych frakcji (praca A4 i A5) może być kluczowe dla zminimalizowania ryzyka środowiskowego związanego ze stosowaniem 2,4-D i MCPA.

Jednym z celów szczegółowych omawianego osiągnięcia było także *wyznaczenie parametrów charakteryzujących mobilność (K_{oc} , $\log K_{oc}$) oraz podatność na wymywanie (GUS) badanych insektycydów i herbicydów z gleby o uziarnieniu piasku gliniastego oraz gliny zwykłej (A3, A4).*

W ocenie „losu” pestycydów w środowisku glebowym ważne jest oszacowanie ich potencjału do przemieszczania się w glebie. Powszechnie stosuje się w tym celu takie parametry jak współczynnik podziału na węgiel organiczny – K_{oc} (oraz jego zlogarytmowaną wartość $\log K_{oc}$) oraz indeks GUS (z ang. Groundwater Ubiquity Score), dające informacje kolejno o mobilności pestycydów oraz ich podatności na wymywanie.

W prezentowanych badaniach opublikowanych w pracach A3 i A4 stwierdzono, że obliczone wartości K_{oc} dla badanych pestycydów (z wyjątkiem karbarylu w glebie gliniastej) miały wartość poniżej 500, co wskazuje na minimalną adsorpcję agrochemikaliów w glebie L oraz C lub jej całkowity brak, i sugeruje wysokie prawdopodobieństwo ich wymywania. Zgodnie z podziałem na klasy mobilności związków w glebach wg Mc Call'a (McCall i in., 1981), najwyższą mobilnością wykazał się MCPA ($K_{oc} < 50$) na glebie C, co zostało skorelowane z jej niską zasobnością we frakcje węgla kwasów fulwowych i huminowych, do których herbicyd ten ma wysokie powinowactwo. Znalazło to także potwierdzenie w najwyższych wartościach procentowej desorpcji herbicydu. Dla pozostałych pestycydów wartości K_{oc} mieściły się w przedziale 50-500, wskazując na wysoką oraz średnią zdolność do przemieszczania się w badanych glebach. Najwyższą wartość K_{oc} (ponad 750) uzyskano dla karbarylu w glebie gliniastej, co potwierdza postulowaną w pracy A3 silną adsorpcję tego insektycydu na frakcji węgla rezydualnego.

Obliczone indeksy GUS wskazują na bardzo niski potencjał do wymywania metolachloru na glebie piaszczystej ($GUS \leq 1,8$), w przeciwieństwie do innych badanych związków. Herbicyd ten był także desorbowany w najmniejszym stopniu w grupie badanych substancji niejonowych. W glebie gliniastej z kolei najniższe ryzyko przemieszczania się w profilu glebowym, biorąc pod uwagę średni okres półtrwania agrochemikaliów w glebie, uzyskano dla karbarylu, metolachloru i 2,4-D.

Wyjątkowo dużym ryzykiem obarczone jest stosowanie MCPA oraz karbofuranu, które ze względu na swoją dobrą rozpuszczalność w wodzie i słabe powinowactwo do koloidów glebowych cechują się znaczną mobilnością w badanych glebach. Mimo stwierdzonej względnie dobrej efektywności zatrzymywania karbofuranu na minerałach o typie budowy 2:1 (praca A2), jego wiązanie na nim ma charakter sorpcji fizycznej i jest nietrwałe co powoduje znaczącą desorpcję insektycydu. Również MCPA, mimo wyraźnego powinowactwa do polarnych frakcji SOM, jest na nich wiązany słabo i prawdopodobnie ulega szybkiej dyfuzji do roztworu glebowego.

Uzyskane rezultaty wskazują na poważne ryzyko wymywania wszystkich badanych pestycydów z gleby o granulometrii piasku gliniastego, za wyjątkiem metolachloru. Obliczone wskaźniki wymywania (GUS) stanowią dobre narzędzie do szacowania potencjału do przemieszczania się badanych anionowych jak i niejonowych pestycydów w glebach, oraz relatywnie dobrą zgodność z trendami desorpcyjnymi. Zostało to potwierdzone wysokimi wartościami samego współczynnika oraz znaczącą desorpcją karbofuranu i MCPA w glebie piaszczystej i gliniastej.

Ostatnim celem naukowym postawionym w podjętych przeze mnie pracach badawczych było *porównanie skuteczności i ewaluacja możliwości zastosowania biowęgla ze słomy pszenicznej przed i po jego odpopieleniu jako uniwersalnego sorbentu glebowego efektywnie zatrzymującego zarówno anionowe jak i niejonowe pestycydy w glebach*. Zagadnienie to przedstawiono w publikacjach A1 i A5.

Metody aktywacji biowęgla są przedmiotem wielu badań, ze względu na ich ogromną rolę w projektowaniu oraz modulowaniu właściwości sorpcyjnych materiałów na bazie węgla. W rezultacie, chemicznie oraz fizycznie modyfikowane biowęgłe zyskały duży potencjał aplikacyjny w oczyszczaniu gleby i wody z różnych związków organicznych, w tym pestycydów.

W ostatnim etapie omawianych badań zastosowano metodę aktywacji chemicznej biowęgla ze słomy pszenicznej (BC, opisywanego w pracy A1) poprzez jego odpopielenie przy użyciu 1M HCl oraz 10% HF, a następnie zweryfikowano zdolności sorpcyjne nowo powstałego materiału (BCd) wobec badanych w cyklu pestycydów o różnej hydrofobowości.

W przeprowadzonych eksperymentach najbardziej znamiennym efektem procesu odpopielenia BC był spadek zawartości frakcji mineralnych w materiale z 28,08% do 4,30% (s.m.). W efekcie tak znaczącej redukcji masy, związanej z usunięciem soli nieorganicznych, w materiale wzrósł procentowy udział węgla organicznego z 59,72% do 78,18%, co przełożyło się również na wzrost aromatyczności sorbentu. Po wytrząsaniu w mieszaninie HF/HCl wartość pH biowęgla spadła z początkowej wartości 8,97 do 2,16, co potwierdza usunięcie pierwiastków alkalicznych z próbki BC. Odpopielony biowęgiel wykazywał bardziej rozwiniętą mezo- i mikroporowatość oraz prawie trzykrotnie większą powierzchnię właściwą niż BC, co ma ogromny wpływ na zdolność zatrzymywania przez niego związków organicznych na drodze ich dyfuzji oraz fizycznego uwięzienia w porach na powierzchni sorbentu. Ponadto analiza widm FTIR potwierdziła całkowity brak krzemianów w próbce BCd oraz wzrost intensywności pasm charakterystycznych dla grup hydroksylowych, co

wskazuje na wysoką skuteczność metody w usuwaniu składników nieorganicznych z materiałów węglowych.

Na biowęglu przed (BC) oraz po chemicznej aktywacji (BCd) zbadano zatrzymywanie pięciu omawianych w osiągnięciu pestycydów, różniących się właściwościami fizykochemicznymi. Hydrofobowe pestycydy (metolachlor i karbaminiany) wykazywały porównywalnie wysoką (88-98%) i nieodwracalną adsorpcję na obu biowęglach, ze względu na ich dyfuzję w przestrzenie porów (tzw. mechanizm „pore filling”) oraz oddziaływanie hydrofobowe z aromatyczną składową obu sorbentów. Tymczasem, hydrofilowe i jonowe kwasy fenoksyoctowe były słabo i odwracalnie (desorpcja >75% dawki zasorbowanej) zatrzymywane na BC (7,3 i 39,0% wprowadzonej dawki 2,4-D i MCPA). **Ze względu na odblokowanie wewnętrznych porów w odpopielonym biowęglu wzrosła liczba oraz dostępność potencjalnych miejsc sorpcji dla testowanych agrochemikaliów oraz obniżeniu uległo pH co również zwiększyło wydajność sorpcji pestycydów jonowych. W rezultacie, wcześniej nieaktywne grupy funkcyjne biowęgla zostały odsłonięte, dzięki czemu stały się zdolne do chemicznego wiązania 2,4-D i MCPA. W pracy postuluje się, że po odpopieleniu, ta forma sorpcji, w połączeniu z fizycznymi mechanizmami zatrzymywania, miała znaczący udział w retencji jonowych i polarnych pestycydów.**

Zatem porównując oba sorbenty (BC i BCd) pod względem rodzaju grup związków organicznych skutecznie przez nie zatrzymywanych, można zauważyć, że **czysty biowęgiel najlepiej sorbuje niejonowe, hydrofobowe pestycydy (karbaryl, karbofuran, metolachlor).** Tymczasem jego odpopielony odpowiednik stał się superabsorbentem, **nieodwracalnie zatrzymując wszystkie trzy klasy związków organicznych w ponad 90%.** Ulepszone właściwości fizykochemiczne aktywowanego biowęgla ze słomy pszenicznej sprawiają, że może on stać się obiecującym sorbentem zarówno dla hydrofobowych jak i hydrofilowych ksenobiotyków w środowisku wodnym i glebowym. Niemniej jednak hipoteza ta wymaga dalszej weryfikacji opartej na badaniach sorpcji pestycydów na glebach z jego dodatkiem. Przedstawione wyniki mogą służyć jako wstępne wytyczne przy wyborze odpowiednich biowęgla oraz projektowaniu skutecznych strategii prewencyjnych w miejscach związanych z dużym ryzykiem zdrowotnym i środowiskowym wynikającym ze stosowania pestycydów.

4.6. Wnioski

Chemiczne środki ochrony roślin pełnią niezwykle ważną rolę w podnoszeniu efektywności produkcji rolniczej. Bezpieczeństwo ich stosowania jest z jednej strony gwarantem uzyskiwania wysokich plonów o dobrej jakości, z drugiej strony dbałością o jakość i bezpieczeństwo środowiska naturalnego. Zrównoważone stosowanie agrochemikaliów wymaga jednak, oprócz stosowania dobrej praktyki rolniczej, uwzględnienia potencjału samej gleby w obszarze jej zdolności do trwałego zatrzymywania tych substancji i potencjalnego ryzyka ich migracji do ekosystemów wodnych. W przedstawionym osiągnięciu naukowym określono wpływ wybranych czynników fizykochemicznych na wiązanie pestycydów w glebie ze szczególnym naciskiem na dokładnie mechanizmy ich oddziaływania i procesy jakim podlegają w środowisku

glebowym. Omówione wyniki badań, wchodzące w skład cyklu publikacji **A1- A5**, można podsumować przedstawionymi poniżej wnioskami:

1. Pomiedzy kwasami huminowymi, a badanym biowęglem ze słomy pszenicznej istniały wyraźne różnice chemiczne i strukturalne, które miały przełożenie na rodzaj zatrzymywanych przez nie pestycydów. Polarne i wysyczone tlenowymi grupami funkcyjnymi kwasy huminowe zatrzymywały jonowe kwasy fenoksyoctowe oraz metolachlor, których adsorpcja zachodziła na drodze wiązań jonowych oraz wodorowych. Biowęgiel ze słomy pszenicznej, który miał bardziej aromatyczny i hydrofobowy charakter niż kwasy huminowe okazał się efektywnym sorbentem karbarylu, karbofuranu i metolachloru. Te niejonowe pestycydy o stosunkowo wysokich wartościach logP były na nim trwale wiązane na drodze oddziaływania hydrofobowego.

2. W wiązaniu karbarylu i metolachloru w glebach piaszczystych o niskiej zawartości węgla organicznego ważną rolę oprócz samej materii organicznej odgrywały koloidy nieorganiczne. Efektywność sorpcji karbarylu na glebie piaszczystej została zwiększona poprzez dodatek illitu getytu oraz kwasów huminowych, tymczasem w przypadku metolachloru także montmorylonitu. W zatrzymywaniu karbofuranu na glebach większy udział miały koloidy nieorganiczne takie jak getyt oraz minerały ilaste o typie budowy 2:1, niż sama materia organiczna gleby. W glebie o granulometrii gliny zwykłej i zawartości węgla organicznego 1,5%, wpływ dodatku różnych koloidów na sorpcję karbarylu, karbofuranu oraz metolachloru był mocno ograniczony, ze względu na obecne w glebie kompleksy próchniczno-mineralne.

3. Karbaryl wykazywał wysokie powinowactwo do frakcji rezydualnej węgla organicznego w badanej glebie gliniastej. Retencja karbofuranu była silnie związana zarówno z obecnym we frakcji koloidalnej badanych gleb montmorylonitem, jak również z frakcją węgla rezydualnego. Tymczasem głównymi sorbentami metolachloru w badanych glebach były kwasy huminowe oraz montmorylonit. 2,4-D cechowało wysokie powinowactwo do polarnych frakcji SOM, a także do kaolinitu i montmorylonitu obecnych w analizowanych glebach. Sorpcja MCPA skorelowana została głównie z zawartością kwasów fulwowych i huminowych w ogólnej puli węgla organicznego badanych gleb i nie zależała od obecnych w nich minerałów ilastych.

4. Ważnym czynnikiem wpływającym na losy zarówno jonowych jak i niejonowych pestycydów było pH. Niższe wartości pH badanej gleby piaszczystej i gliniastej zwiększały retencję karbofuranu, metolachloru, 2,4-D oraz MCPA na drodze oddziaływań hydrofobowych. Sorpcja karbarylu w glebie piaszczystej wykazała rosnący trend wraz z pH, przypisany również rosnącemu udziałowi oddziaływań mostkowych między grupami funkcyjnymi kwasów huminowych, jonami Ca^{2+} , a karbaminianową grupą insektycydu. W glebie gliniastej zasobnej we frakcję węgla rezydualnego sorpcja karbarylu była niezależna od pH, prawdopodobnie ze względu na dominację efektu hydrofobowego w wiązaniu tego insektycydu przez SOM.

5. Mobilność badanych pestycydów na glebie piaszczystej i gliniastej, oszacowana na podstawie obliczonych parametrów K_{oc} , mieściła się w przedziale od bardzo wysokiej do umiarkowanej, za wyjątkiem karbarylu, który był skutecznie unieruchamiany na glebie gliniastej. Obliczone indeksy GUS wskazały na bardzo niski potencjał do wymywania metolachloru na glebie piaszczystej ($GUS \leq 1,8$), w przeciwieństwie do innych badanych związków. W glebie gliniastej najniższe ryzyko przemieszczania się w profilu glebowym, biorąc pod uwagę średni okres półtrwania agrochemikaliów w glebie, wyznaczono dla karbarylu, metolachloru oraz 2,4-D.

6. Odpopielenie biowęgla ze słomy pszenicznej było skuteczną metodą jego aktywacji chemicznej, zwiększającą powierzchnię właściwą jak również dostępność grup hydroksylowych tego węglowego sorbentu. W efekcie jego modyfikacji retencja polarnych pestycydów (2,4-D i MCPA) na tym biowęglu osiągnęła maksymalne wartości, a sam materiał okazał się przydatny do trwałego zatrzymywania wszystkich badanych pestycydów, niezależnie od ich kontrastujących właściwości chemicznych.

Przeprowadzone badania sorpcyjne mają charakter poznawczy – wnoszą istotne informacje, ale też weryfikują dotychczasowy stan wiedzy na temat dominującego wpływu jednego bądź też jednocześnie kilku z ujętych w projekcie czynników modulujących procesy sorpcji-desorpcji pestycydów w środowisku glebowym. Pozwalają na bardziej holistyczne zgłębienie problemu immobilizacji, ale również określenie warunków uwalniania badanych związków z frakcji koloidalnych gleby oraz ich potencjalnego przemieszczania w głąb profilu glebowego. Z uwagi na niewielką ilość badań naukowych w tym zakresie zaprezentowany cykl z całą pewnością wnosi nowe aspekty poznawcze, a uzyskane rezultaty mogą posłużyć lepszemu zrozumieniu mechanizmów zatrzymywania jonowych oraz niejonowych pestycydów w glebach, na podstawie których modeluje się mobilność oraz ogólnie rozumiany „los” tych substancji w środowisku.

Uzyskane wyniki mają również charakter aplikacyjny - mogą być wykorzystane do opracowania strategii prewencyjnych dla rolnictwa i ogrodnictwa, związanych z często zwiększonym ryzykiem środowiskowym i zdrowotnym stosowania omawianych w dziele agrochemikaliów, również na terenach miejskich. Ważnym osiągnięciem praktycznym przeprowadzonych badań było opracowanie uniwersalnego sorbentu na drodze modyfikacji chemicznej biowęgla, który wykazuje duży potencjał jako materiał filtrujący lub dodatek do gleby, mogący efektywnie zatrzymywać zarówno polarne, jak i hydrofobowe pestycydy obecne w środowisku wodnym i glebowym.

4.7. Bibliografia

Asem, D.; Kumari, M.; Singh, L.R.; Bhushan, M. Chapter 11 - Pesticides: Pollution, Risks, and Abatement Measures. In *Emerging Aquatic Contaminants*; Kumar, M., Mohapatra, S., Weber, K., Eds.; Elsevier, 2023; pp. 307–326 ISBN 978-0-323-96002-1.

Barancikova, G.; Makovnikova, J. The Influence of Humic Acid Quality on the Sorption and Mobility of Heavy Metals. *Plant, Soil and Environment* 2003, 49, 565–571.

- Barchańska, H.; Czaplicka, M.; Kyzioł-Komosińska, J. Interaction of Selected Pesticides with Mineral and Organic Soil Components. *Archives of Environmental Protection* 2020, 46, 80–91, doi:10.24425/aep.2020.134538
- Bejger, R.; Mielnik, L.; Włodarczyk, M.; Nicia, P. Studying of the Interaction between Peat Humic Acids and Metazachlor Using Spectroscopy Methods. *Journal of Soils and Sediments* 2018, 18, 2675–2681, doi:10.1007/s11368-018-1917-3.
- Brahmaprakash, G.P.; Sethunathan, N. Metabolism of Carbaryl and Carbofuran in Soil Planted to Rice. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 1985, 13, 33–42, doi:10.1016/0167-8809(85)90099-4.
- Cara, I.G.; Țopa, D.; Puiu, I.; Jităreanu, G. Biochar a Promising Strategy for Pesticide-Contaminated Soils. *Agriculture* 2022, 12, doi:10.3390/agriculture12101579.
- Chianese, S.; Fenti, A.; Iovino, P.; Musmarra, D.; Salvestrini, S. Sorption of Organic Pollutants by Humic Acids: A Review. *Molecules* 2020, 25, doi:10.3390/molecules25040918.
- Clausen, L.; Fabricius, I.; Madsen, L. Adsorption of Pesticides onto Quartz, Calcite, Kaolinite, and α -Alumina. *Journal of Environmental Quality* 2001, 30, 846–857, doi:10.2134/jeq2001.303846x.
- Copaja; S. V.; Gatica, P. Effects of clay content in soil on pesticides sorption process. *JCCHEMS* 2021, 66.
- Coady, K.K.; Lynn Kan, H.; Schisler, M.R.; Bhaskar Gollapudi, B.; Neal, B.; Williams, A.; LeBaron, M.J. Evaluation of Potential Endocrine Activity of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Using in Vitro Assays. *Toxicology in Vitro* 2014, 28, 1018–1025, doi:10.1016/j.tiv.2014.04.006.
- De Nobili M., Bravo C., Chen Y. The spontaneous secondary synthesis of soil organic matter components: A critical examination of the soil continuum model theory *Applied Soil Ecology*, 2020, 154, 103655
- Ding, G. Soil Organic Matter and Metolachlor Sorption Characteristics as Affected by Soil Management; Doctoral Dissertations 1896 - February 2014., 2002;
- Cox, L.; Celis, R.; Hermosín, M.C.; Cornejo, J.; Zsolnay, A.; Zeller, K. Effect of Organic Amendments on Herbicide Sorption as Related to the Nature of the Dissolved Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 2000, 34, 4600–4605, doi:10.1021/es0000293.
- Getzin, L.W. Persistence and Degradation of Carbofuran in Soil1. *Environmental Entomology* 1973, 2, 461–468, doi:10.1093/ee/2.3.461.
- Gikas, G.D.; Vryzas, Z.; Tsihrintzis, V.A. S-Metolachlor Herbicide Removal in Pilot-Scale Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetlands. *Chemical Engineering Journal* 2018, 339, 108–116, doi:10.1016/j.cej.2018.01.056.
- Hayes, M.H.B.; Mylotte, R.; Swift, R.S. Chapter Two - Humin: Its Composition and Importance in Soil Organic Matter. In *Advances in Agronomy*; Sparks, D.L., Ed.; Academic Press, 2017; Vol. 143, pp. 47–138 ISBN 0065-2113.
- Hiller, E.; Čerňanský, S.; Zemanova, L. Sorption, Degradation and Leaching of the Phenoxyacid Herbicide MCPA in Two Agricultural Soils. *Pol. J. Environ. Stud.* 2010, 19, 315–321.
- Hsieh, T-L.; Kao, M.-M. Adsorption of Carbofuran on Lateritic Soils. *Journal of Hazardous Materials* 1998, 58, 275–284, doi:10.1016/S0304-3894(97)00138-6.
- Isak, N.; Xhaxhiu, K. A Review on the Adsorption of Diuron, Carbaryl, and Alachlor Using Natural and Activated Clays. *Remediation Journal* 2023, n/a, doi:10.1002/rem.21757.
- IUSS Working Group WRB (2015). World Reference Base for Soil Resources 2014, Update 2015. International Soil Classification System for Naming Soils and Creating Legends for Soil Maps.; Rome, FAO, 2015.

Janaki, P.; Shamendra, M.; Chinnusamy Dynamics of Metolachlor in Sandy Clay Loam Soil and Its Residues in Maize and Soybean. *Trends in Biosciences* 2015, 8, 131–137.

Kabała, C.; Bekier, J.; Binczycki, T.; Bogacz, A.; Bojko, O.; Cwielał-Piasecka, I.; Debicka, M.; Cuske, M.; Gałka, B.; Gersztyn, L.; et al. *Soils of Lower Silesia: Origins, Diversity and Protection*; PTG, PTSH: Wrocław, Poland, 2015; ISBN 978-83-934096-4-8.

Kah, M.; Brown, C.D. Prediction of the Adsorption of Ionizable Pesticides in Soils. *J. Agric. Food Chem.* 2007, 55, 2312–2322, doi:10.1021/jf063048q.

Li, Y.-L.; He, W.; Liu, W.-X.; Kong, X.-Z.; Yang, B.; Yang, C.; Xu, F.-L. Influences of Binding to Dissolved Organic Matter on Hydrophobic Organic Compounds in a Multi-Contaminant System: Coefficients, Mechanisms and Ecological Risks. *Environmental Pollution* 2015, 206, 461–468, doi:10.1016/j.envpol.2015.07.047.

Mathias, F.T.; Romano, R.M.; Sleiman, H.K.; de Oliveira, C.A.; Romano, M.A. Herbicide Metolachlor Causes Changes in Reproductive Endocrinology of Male Wistar Rats. *ISRN Toxicology* 2012, 2012, 130846, doi:10.5402/2012/130846.

McCall, P.J.; Laskowski, D.A.; Swann, R.L.; Dishburger, H.J. Measurement of Sorption Coefficients of Organic Chemicals and Their Use, in *Environmental Fate Analysis. Test Protocols for Environmental Fate and Movement of Toxicants*. In Proceedings of the AOAC Symposium 1981, Washington, DC, USA, 19–22 October 1981.

Medyńska-Juraszek, A.; Cwielał-Piasecka, I. Engineered Biochar as Adsorbent for Removal of Emerging Contaminants from Aqueous and Soil Medium. In *Engineered Biochar: Fundamentals, Preparation, Characterization and Applications*; Ramola, S., Mohan, D., Masek, O., Méndez, A., Tsubota, T., Eds.; Springer Nature Singapore: Singapore, 2022; pp. 171–196 ISBN 978-981-19248-8-0.

Meftaul, I.M.; Venkateswarlu, K.; Dharmarajan, R.; Annamalai, P.; Megharaj, M. Movement and Fate of 2,4-D in Urban Soils: A Potential Environmental Health Concern. *ACS Omega* 2020, 5, 13287–13295, doi:10.1021/acsomega.0c01330.

Mierzejewska, E.; Baran, A.; Urbaniak, M. The Influence of MCPA on Soil Ecotoxicity and the Presence of Genes Involved in Its Biodegradation. *Archives of Environmental Protection* 2018, No 4, doi:10.24425/aep.2018.122303.

Mitchell, P.J.; Simpson, M.J. High Affinity Sorption Domains in Soil Are Blocked by Polar Soil Organic Matter Components. *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47, 412–419, doi:10.1021/es303853x.

Mondal, N.K.; Chattoraj, S.; Sadhukhan, B.; Das, B. Evaluation of Carbaryl Sorption in Alluvial Soil. *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 2013, 35, 727–738.

Nguyen, H.V.-M.; Hur, J.; Shin, H.-S. Humic Acids and Fulvic Acids: Characteristics, Sorption of Hydrophobic Organic Contaminants, and Formation of Disinfection by-Products during Chlorination. In *Humus and Humic Substances*; Abdelhadi Makan, Ed.; IntechOpen: Rijeka, 2022; p. Ch. 1 ISBN 978-1-80356-213-1.

Novotny, E.H.; Turetta, A.P.D.; Resende, M.F.; Rebello, C.M. The Quality of Soil Organic Matter, Accessed by ¹³C Solid State Nuclear Magnetic Resonance, Is Just as Important as Its Content Concerning Pesticide Sorption. *Environmental Pollution* 2020, 266, 115298, doi:10.1016/j.envpol.2020.115298.

Ogura, A.P.; Lima, J.Z.; Marques, J.P.; Massaro Sousa, L.; Rodrigues, V.G.S.; Espíndola, E.L.G. A Review of Pesticides Sorption in Biochar from Maize, Rice, and Wheat Residues: Current Status and Challenges for Soil Application. *Journal of Environmental Management* 2021, 300, 113753, doi:10.1016/j.jenvman.2021.113753.

Paszko T. Adsorption and desorption processes of MCPA in Polish mineral soils. *J Environ Sci Health B.* 2011;46(7):569-80. doi: 10.1080/03601234.2011.586593. PMID: 21722084.

Paszko, T. Modeling of pH-Dependent Adsorption and Leaching of MCPA in Profiles of Polish Mineral Soils. *Science of The Total Environment* 2014, 494–495, 229–240, doi:10.1016/j.scitotenv.2014.06.129.

Pierce, R.H.; Olney, C.E.; Felbeck, G.T. Pesticide Adsorption in Soils and Sediments. *Environmental Letters* 1971, 1, 157–172, doi:10.1080/00139307109434979.

Raturi, S.; Islam, K.R.; Carroll, M.J.; Hill, R.L. Carbaryl, 2,4-D, and Triclopyr Adsorption in Thatch-Soil Ecosystems. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 2005, 40, 697–710, doi:10.1080/03601230500189345.

Rasool, S.; Rasool, T.; Gani, K.M. A Review of Interactions of Pesticides within Various Interfaces of Intrinsic and Organic Residue Amended Soil Environment. *Chemical Engineering Journal Advances* 2022, 11, 100301, doi:10.1016/j.ceja.2022.100301

Sadegh-Zadeh, F.; Abd Wahid, S.; Jalili, B. Sorption, Degradation and Leaching of Pesticides in Soils Amended with Organic Matter: A Review. *Advances in Environmental Technology* 2017, 3, 119–132, doi:10.22104/aet.2017.1740.1100.

Savini, M.C.; Loewy, R.M.; Nicotra, V.E.; Parolo, M.E. Contribution of Soil Components on the Sorption of Chlorpyrifos. *Water, Air, & Soil Pollution* 2016, 228, 36, doi:10.1007/s11270-016-3153-z.

Schnitzer, M.; Gupta, U.C. Determination of Acidity in Soil Organic Matter. *Soil Science Society of America Journal* 1965, 29, 274–277, doi:10.2136/sssaj1965.03615995002900030016x.

Schwertmann, U.; Cornell, R.M. Goethite. In *Iron Oxides in the Laboratory*; 2000; pp. 67–92 ISBN 978-3-527-61322-9.

Senesi, N. Binding Mechanisms of Pesticides to Soil Humic Substances. *Science of The Total Environment* 1992, 123–124, 63–76, doi:10.1016/0048-9697(92)90133-D.

Shea, P.J. Role of Humified Organic Matter in Herbicide Adsorption. *Weed Technology* 1989, 3, 190–197.

Smernik, R.J.; Kookana, R.S. The Effects of Organic Matter–Mineral Interactions and Organic Matter Chemistry on Diuron Sorption across a Diverse Range of Soils. *Chemosphere* 2015, 119, 99–104.

Singh, R.P.; Srivastava, G. Adsorption and Movement of Carbofuran in Four Different Soils Varying in Physical and Chemical Properties. *Adsorption Science & Technology* 2009, 27, 193–203, doi:10.1260/026361709789625270.

Singh, R.P.; Singh, S.; Srivastava, G. Adsorption Thermodynamics of Carbaryl onto Four Texturally Different Indian Soils. *Adsorption Science & Technology* 2011, 29, 277–288, doi:10.1260/0263-6174.29.3.277.

Song, G.; Hayes, M.H.B. Chapter Four - Isolation and Fractionation of Organic Matter from Soils and Waters. In *Advances in Agronomy*; Sparks, D.L., Ed.; Academic Press, 2023; Vol. 177, pp. 169–214 ISBN 0065-2113.

Spadotto, C.A.; Hornsby, A.G.; Gomes, M.A.F. Sorption and Leaching Potential of Acidic Herbicides in Brazilian Soils. *J. Environ. Sci. Health Part B* 2005, 40, 29–37.

Spadotto, C.A.; Locke, M.A.; Bingner, R.L.; Mingoti, R. Estimating Sorption of Monovalent Acidic Herbicides at Different PH Levels Using a Single Sorption Coefficient. *Pest Management Science* 2020, 76, 2693–2698, doi:10.1002/ps.5815.

Swift, R.S. Organic Matter Characterization (Chap 35). In: D.L. Sparks et al. (eds). *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods.*; Soil Sci. Soc. Am. Book Series: 5. Soil Sci. Soc. Am.: Madison, WI, 1996; pp. 1018–1020.

Spark, K.M.; Swift, R.S. Effect of Soil Composition and Dissolved Organic Matter on Pesticide Sorption. *Science of The Total Environment* 2002, 298, 147–161, doi:10.1016/S0048-9697(02)00213-9. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.05.066.

Spongberg, A.L.; Ganliang, L. Adsorption of Atrazine and Metolachlor in Three Soils from Blue Creek Wetlands, Waterville, Ohio. *Sciences of Soils* 2000, 5, 1–9, doi:10.1007/s10112-000-0001-4.

Trotter, D.M.; Kent, R.A.; Wong, M.P. Aquatic Fate and Effect of Carbofuran. *Critical Reviews in Environmental Control* 1991, 21, 137–176, doi:10.1080/10643389109388412.

Tunega, D.; Gerzabek, M.H.; Haberhauer, G.; Lischka, H.; Solc, R.; Aquino, A.J.A. Adsorption Process of Polar and Nonpolar Compounds in a Nanopore Model of Humic Substances. *European Journal of Soil Science* 2020, 71, 845–855, doi:10.1111/ejss.12865.

Ukalska-Jaruga, A.; Smreczak, B.; Siebielec, G. Assessment of Pesticide Residue Content in Polish Agricultural Soils. *Molecules* 2020, 25, doi:10.3390/molecules25030587.

Ukalska-Jaruga, A.; Bejger, R.; Smreczak, B.; Podlasiński, M. Sorption of Organic Contaminants by Stable Organic Matter Fraction in Soil. *Molecules* 2023, 28, doi:10.3390/molecules28010429.

Waldner, G.; Friesl-Hanl, W.; Haberhauer, G.; Gerzabek, M.H. Differences in Sorption Behavior of the Herbicide 4-Chloro-2-Methylphenoxyacetic Acid on Artificial Soils as a Function of Soil Pre-Aging. *Journal of Soils and Sediments* 2012, 12, 1292–1298, doi:10.1007/s11368-012-0550-9.

Wauchope, R.D.; Yeh, S.; Linders, J.B.H.J.; Kloskowski, R.; Tanaka, K.; Rubin, B.; Katayama, A.; Kördel, W.; Gerstl, Z.; Lane, M.; et al. Pesticide Soil Sorption Parameters: Theory, Measurement, Uses, Limitations and Reliability. *Pest Management Science* 2002, 58, 419–445, doi:10.1002/ps.489.

Weber, J., Chen, Y., Jamroz, E., Miano, T. Preface: Humic substances in the environment J. *Soils Sediments*, 2018, 18, 2665-2667, doi:10.1007/s11368-018-2052-x.

Weber, J.; Jamroz, E.; Kocowicz, A.; Debicka, M.; Bekier, J.; Cwiąg-Piasecka, I.; Ukalska-Jaruga, A.; Mielnik, L.; Bejger, R.; Jerzykiewicz, M. Optimized Isolation Method of Humic Fraction from Mineral Soil Material. *Environmental Geochemistry and Health* 2022, 44, 1289–1298, doi:10.1007/s10653-021-01037-3.

Werner, D.; Garratt, J.A.; Pigott, G. Sorption of 2,4-D and Other Phenoxy Herbicides to Soil, Organic Matter, and Minerals. *Journal of Soils and Sediments* 2013, 13, 129–139, doi:10.1007/s11368-012-0589-7.

Zhang, P.; Sun, H.; Yu, L.; Sun, T. Adsorption and Catalytic Hydrolysis of Carbaryl and Atrazine on Pig Manure-Derived Biochars: Impact of Structural Properties of Biochars. *Journal of Hazardous Materials* 2013, 244–245, 217–224, doi:10.1016/j.jhazmat.2012.11.046.

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej

Moja dotychczasowa aktywność naukowa prowadzona we współpracy z innymi jednostkami naukowymi, w szczególności zagranicznymi, opierała się na realizacji wspólnych projektów oraz prowadzenia badań poza nimi, których wynikiem były wspólne publikacje. Potwierdzenia współpracy naukowej oraz odbytych staży zagranicznych znajdują się w załączniku 3.B.

- Współpraca naukowa z **prof. M.H.B Hayesem z Laboratorium Badań Materii Organicznej Uniwersytetu w Limerick (UL) w Irlandii** została zapoczątkowana tygodniowym pobytem w tej jednostce w listopadzie 2021r. Te konsultacje naukowe były ukierunkowane na dopracowanie założeń wspólnego wniosku projektowego do programu **Horizon 2020 research and innovation** (Zał. 4, pkt. II.9) oraz wymianę doświadczeń w zakresie badań glebowej frakcji humin, która jest najmniej dotychczas poznaną składową glebowej materii organicznej.

Efektem tego krótkiego stażu było zapoznanie się z procedurami ekstrakcji humin, wolnych od kwasów humusowych oraz minerałów ilastych, o których wiadomo, że mają duży wpływ na tworzenie i funkcjonowanie agregatów glebowych. Procedura zakłada wyczerpującą ekstrakcję humin, jako materiału rozpuszczalnego w stężonym kwasie siarkowym i dimetylosulfotlenku oraz degradację pozostałej frakcji ilastej przez mieszaninę kwasu fluorowodorowego i chlorowodorowego. Została ona z powodzeniem przeze mnie wdrożona w Zakładzie Badań Materii Organicznej i Waloryzacji Gleb UPWr.

Współpraca z Uniwersytetem w Limerick jest obecnie kontynuowana na drodze realizacji wspólnego projektu (Horizon 2020, SOMPACS), w ramach którego frakcje humin są izolowane (UPWr) oraz ekstrahowane (UL) z ośmiu wieloletnich doświadczeń polowych z różnymi systemami gospodarowania glebą, a w dalszym etapie zostaną zbadane pod kątem składu chemicznego i struktury technikami spektroskopowymi (spektrometria mas, NMR, FTIR, EPR, UV-Vis-NIR, fluorescencja).

- W roku 2022 nawiązałam również współpracę badawczą z **prof. Norą Pollakovą z Instytutu Nauk Rolniczych Uniwersytetu Rolniczego w Nitrze na Słowacji**. Obejmowała ona konsultacje naukowe w zakresie procedury odpopielania biowęgla oraz możliwości jego późniejszego zastosowania na glebach uprawnych. Efektem tej wymiany doświadczeń naukowych jest wspólna publikacja, stanowiąca istotny wkład w cyklu prac będących moim głównym osiągnięciem naukowym:

Ćwieliąg-Piasecka, I.; Jamroz, E.; Medyńska-Juraszek, A.; Bednik, M.; Kosyk, B.; Polláková, N. Deashed Wheat-Straw Biochar as a Potential Superabsorbent for Pesticides. Materials 2023, 16(6), 2185. doi:10.3390/ma16062185

W przyszłości planowana jest kontynuacja tej współpracy w zakresie ochrony gleb rolniczych oraz ich wzbogacania w materię organiczną.

- W ostatnim roku rozpoczęłam także współpracę naukową z **dr Yang Songiem z Instytutu Nauk o Glebach, Chińskiej Akademii Nauk w Pekinie w Chinach**. Jest ona efektem naszych wspólnych zainteresowań badawczych skoncentrowanych na losie środowiskowym zanieczyszczeń organicznych, roli biowęgla w ich unieruchamianiu oraz translokacji, jak również na badaniach mikroplastiku w glebach, który stanowi jeden z ostatnio bardzo aktualnych trendów badawczych. Rezultatem tej współpracy jest wspólna publikacja:

Cao, H., Yao, S., Xu, Li., Bian, Y., Jiang, X., Ćwieliąg-Piasecka, I., Song, Y. (2023). Aging of biodegradable-mulch-derived microplastics reduces their sorption capacity of atrazine, Environ. Poll. 331 Part 2, 1-10, nr 121877. doi:10.1016/j.envpol.2023.121877

Na dalszym etapie naszej współpracy planowane jest opublikowanie pracy przeglądowej dotyczącej wspólnego losu mikroplastiku i biowęgla w glebach oraz przygotowania wniosku projektowego związanego z przemianami pestycydów w środowisku glebowym na tle jego zanieczyszczenia mikroplastikiem.

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę

6.1. Osiągnięcia dydaktyczne

W ramach działalności dydaktycznej prowadzę wykłady i ćwiczenia na studiach I i II stopnia na kierunkach Ochrona Środowiska, Rolnictwo, Agrobiznes, Ogrodnictwo, Bezpieczeństwo Żywności, Zarządzanie i Inżynieria Produkcji, Medycyna Roślin, Biotechnologia Stosowana Roślin, Geodezja i Kartografia.

Zestawienie prowadzonych zajęć w ostatnim dziesięcioleciu (2011-2023).

Wydział Przyrodniczo-Technologiczny

Wykłady:

Kierunek: Ochrona Środowiska

- Metody badania stanu środowiska glebowego
- Organiczne zanieczyszczenia środowiska glebowego

Ćwiczenia laboratoryjne/audytoryjne/terenowe:

Kierunek: Ochrona Środowiska

- Gleboznawstwo cz. I i II
- Decyzje środowiskowe
- Zarządzanie ryzykiem środowiskowym na terenach przemysłowych
- Organiczne zanieczyszczenia środowiska glebowego
- Metody badań stanu środowiska glebowego
- Technologie remediacji gleb i gruntów zanieczyszczonych substancjami organicznymi
- Biochemia i fizjologia roślin

Kierunek: Rolnictwo

- Gleboznawstwo
- Biochemia i fizjologia roślin

Kierunek: Agrobiznes

- Podstawy gleboznawstwa i waloryzacji gleb
- Fizjologia roślin z elementami biochemii

Kierunek: Ogrodnictwo

- Gleboznawstwo

Kierunek: Biotechnologia stosowana roślin

- Biochemia

Kierunek: Medycyna Roślin

- Fizjologia roślin

Kierunek: Zarządzanie i inżynieria produkcji

- Ekologia i zarządzanie środowiskowe

Kierunek: Geodezja i kartografia

- Podstawy geologii, geomorfologii i gleboznawstwa

Wydział Nauk o Żywności**Ćwiczenia laboratoryjne/audytoryjne/terenowe**Kierunek: Bezpieczeństwo żywności

- Bezpieczeństwo Żywności w Ochronie Roślin

Zajęcia ogólnouczelniane prowadzone w języku angielskim (wykłady i ćwiczenia) dla studentów programu Erasmus:

- Organic pollutants in the soil environment
- Environmental impact assessment of investment projects
- Global environmental problems and sustainable development.

Uzyskałam najwyższą ocenę w ankiecie studentów oceniających jakość zajęć dydaktycznych w latach 2017/18.

Opracowanie materiałów i pomocy dydaktycznych

W toku mojej pracy dydaktycznej samodzielnie opracowałam wykłady i ćwiczenia z przedmiotu Organiczne zanieczyszczenia środowiska glebowego, Zanieczyszczenia biosfery, Organiczne zanieczyszczenia gleb i roślin oraz wykłady z przedmiotu Metody badań stanu środowiska glebowego i materiały do ćwiczeń z Gleboznawstwa. Ponadto w kilkusobowych zespołach przygotowałam ćwiczenia z przedmiotów: Decyzje środowiskowe, Metody badań stanu środowiska glebowego oraz Zarządzanie ryzykiem środowiskowym na terenach przemysłowych. Są to przedmioty realizowane w ramach Programów studiów inżynierskich i magisterskich na kierunkach Ochrona Środowiska oraz Rolnictwo.

Samodzielnie opracowałam przedmiot w języku angielskim: Organic pollutants in the soil environment, dla studentów zagranicznych programu Erasmus.

Opieka naukowa nad studentamiPromotorstwo i recenzje prac magisterskich oraz inżynierskich

W latach 2012-2023 byłam promotorem **10 prac magisterskich** oraz **5 prac inżynierskich**, jak również recenzentem 11 prac realizowanych przez studentów Wydziału Przyrodniczo-

Technologicznego na kierunku Ochrona Środowiska specjalności „Ochrona gleb i rekultywacja terenów zdegradowanych” oraz „Zarządzanie ryzykiem środowiskowym”.

Prace magisterskie realizowane pod moją opieką:

- 1) Wpływ odczynu gleby na sorpcję pestycydów. Data obrony 13.07.2015, kierunek Ochrona Środowiska
- 2) Wpływ minerałów ilastych na sorpcję MCPA w glebie. Data obrony 25.09.2015, kierunek Ochrona Środowiska
- 3) Ocena ryzyka środowiskowego związanego z występowaniem pestycydów w glebie na podstawie analizy sorpcji karbarylu na materii organicznej. Data obrony 11.07.2016, kierunek Ochrona Środowiska
- 4) Ocena ryzyka środowiskowego w oparciu o badanie właściwości sorpcyjnych karbarylu w zmiennych warunkach pH gleby. Data obrony: 11.07.2016, kierunek Ochrona Środowiska
- 5) Wpływ jonów metali na wiązanie glifosatu w glebie. Data obrony: 27.06.2018, kierunek Ochrona Środowiska
- 6) Zagrożenie dla środowiska związane ze stosowaniem preparatu Roundup - fakty i mity. Data obrony 11.07.2018, kierunek Ochrona Środowiska
- 7) Ocena ryzyka środowiskowego związanego z występowaniem pestycydów w glebie na podstawie analizy sorpcji glifosatu na materii organicznej. Data obrony 27.09.2018, kierunek Ochrona Środowiska
- 8) Ocena wpływu zmiennych warunków pH gleby na zatrzymywanie karbofuranu. Data obrony 03.07.2019, kierunek Ochrona Środowiska
- 9) Wykorzystanie biowęgla w remediacji gleb i wód zanieczyszczonych środkami ochrony roślin. Data obrony: 03.02.2020, kierunek Ochrona Środowiska
- 10) Wpływ odpopielania biowęgla na sorpcje pestycydów w glebie. Data obrony: 14.07.2020, kierunek Ochrona Środowiska

Prace inżynierskie realizowane pod moją opieką:

- 1) Wpływ nawożenia na zasobność materii organicznej gleb piaszczystych. Data obrony 15.02.2013, kierunek Ochrona Środowiska
- 2) Zasobność gleb użytkowanych rolniczo na Dolnym Śląsku. Data obrony 15.02.2013, kierunek Ochrona Środowiska
- 3) Projekt metodyki poboru próbek glebowych oraz oznaczania zawartości glifosatu w glebach użytkowanych rolniczo. Data obrony 12.02.2014, kierunek Ochrona Środowiska
- 4) Projekt metodyki poboru próbek glebowego oraz oznaczania zawartości pestycydu 2,4-D w glebach użytkowanych rolniczo. Data obrony: 12.02.2014, kierunek Ochrona Środowiska
- 5) Zwiększenie sorpcji karbarylu w glebie na drodze dodatku wybranych substancji koloidalnych. Data obrony: 13.02.2019, kierunek Ochrona Środowiska

Opieka merytoryczna nad studentami/ pracownikami naukowymi z zagranicy:

1) **Dr. Marika Shavlakadze.**

Okres stażu: 6 miesięcy (01.04-30.09.2015)

Kraj pochodzenia: Gruzja

Pracownik naukowy Tsothe Mirtskhulava Water Management Institute of Georgian Technical University. Staż finansowany z projektu: *Young Scientist Research Abroad Fellowship* przez Narodową Fundację Nauki im. Shota Rustaveli w Gruzji.

Podczas odbytego stażu dr Shavlakadze realizowała indywidualny projekt dotyczący potencjalnych możliwości wykorzystania materiałów zawierających mangan pochodzących z odpadów przemysłowych w chemicznym nawożeniu gleb. Badania objęły doświadczenia wazonowe z udziałem sałaty oraz szpinaku na trzech typach podłoża: torfie, glebie ogrodowej oraz materiału glebowego z obszaru podmokłego. Dodatkowo uczestniczyła w zadaniu projektowym polegającym na optymalizacji procedury ekstrakcji pestycydów fenoksyoctowych z gleby metodą QUECHERS, którego wyniki zostały zaprezentowane na 29 kongresie PTG we Wrocławiu.

Ćwieliąg-Piasecka I., Medyńska-Juraszek A., Dębicka M., Shavlakadze M. (2015): *Utilization of QUECHERS to pesticides residues assessment in soils*. 29 Kongres Polskiego Towarzystwa Gleboznawczego "Zasoby glebowe a zrównoważony rozwój" Wrocław, 31.08-03.09.2015.

2) Vilma Naujokiene

Okres stażu: 1 miesiąc (26.06-23.07.2017)

Kraj pochodzenia: Litwa

Pracownik naukowy Aleksandras Stulginskis University (Lithuanian University of Agriculture), Wydziału Inżynierii Chemicznej.

Podczas stażu pani Naujokiene odbyła praktyki rolnicze z zakresu uprawy szklarniowej i zastosowania w niej wskaźników biometrycznych dla roślin. Zdobyła wiele praktycznych umiejętności jak również nabyła wiedzę z zakresu żywienia roślin, gleboznawstwa i praktyk rolniczych.

Inne formy opieki nad studentami:

W latach 2014-2016 byłam opiekunem roku na studiach stacjonarnych I stopnia na kierunku Ochrona Środowiska.

6.2. Osiągnięcia organizacyjne i popularyzujące naukę lub sztukę

1) Działalność organizacyjna:

- Sekretarz Polskiego Towarzystwa Substancji Humusowych (od 2015r. do dzisiaj)
- Pełnomocnik Dyrektora Instytutu ds. Centrum Analiz Jakości Środowiska (CAJŚ) - nadzór merytoryczny nad metodyką badawczą (od 2014 - 2017r.)
- członek Komisji ds. Bezpieczeństwa i Higieny Pracy UPWr; Wydziałowy SIP - Wydziału Przyrodniczo-Technologicznego (od 2019r. do dzisiaj)
- Udział - jako członek - w komisjach obron prac magisterskich i inżynierskich na kierunku Ochrona Gleb specjalizacji Zarządzanie Ryzykiem Środowiskowym od 2019 roku do dzisiaj

2) Działalność związana z upowszechnianiem wiedzy

- Udział w organizacji i przeprowadzeniu warsztatów "Człowiek w świecie przyrody" 12.04.2013, Wydział Przyrodniczo-Technologiczny
- Prezentacja oferty edukacyjnej kierunku Ochrona Środowiska na Wydziale Przyrodniczo-Technologicznym w ramach "Drzwi otwartych", 11. 04.2014
- "Co w glebie piszczy? Tajemnice naszej ziemi". Udział w organizacji i przeprowadzeniu warsztatów " Bio-Agro technologie przyszłości" 09.05.2014 Wydział Nauk o Żywności
- „Biotechnologia i medycyna roślin wyzwanie współczesnej nauki” (warsztaty dla młodzieży) 2015
- „Z czego składa się gleba?” (warsztaty z okazji Międzynarodowego Dnia Gleby; 2018)

7. Inne informacje, nie wymienione w pkt. 1-6, ważne z punktu widzenia przebiegu kariery zawodowej

7.1. Opieka naukowa nad doktorantami

Promotor pomocniczy w przewodzie doktorskim **Magdaleny Bednik**: pt.: „Czynniki decydujące o degradacji biowęglu w glebie w kontekście możliwości wykorzystania węgla pirogenicznego jako narzędzia sekwestracji CO₂”.

Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Wydział Przyrodniczo-Technologiczny, promotor: dr hab. Agnieszka Medyńska-Juraszek.

Planowana data obrony: wrzesień 2023

7.2. Omówienie pozostałych osiągnięć badawczo-naukowych

Po zakończeniu studiów doktoranckich i obronie pracy doktorskiej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego rozpoczęłam pracę zawodową jako asystent w Instytucie Nauk o Glebie i Ochrony Środowiska, w Zakładzie Badań Materii Organicznej. Od początku zatrudnienia głównym nurtem badawczym, który realizowałam były **interakcje pestycydów z glebową materią organiczną**, a także **możliwości wykorzystania biowęgli do poprawy właściwości oraz remediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi**, a także jego wykorzystania jako potencjalnego podłoża ogrodniczego.

Na dalszych etapach rozwoju naukowego swoje zainteresowania ukierunkowałam na **glebową frakcję humin**, która stanowi duże wyzwanie poznawcze. Badania nad nią skupione były na **metodyce jej izolacji z gleby**, roli w **wiązaniu pestycydów oraz wpływowi użytkowania gleby na właściwości samych humin oraz sekwestrację węgla** – tematów ważnych ze względu bezpieczeństwa środowiskowego oraz zmian klimatycznych. Moja ostatnia aktywność naukowa związana jest z **badaniami strukturalnymi przeciwutleniaczy w glebach pod różnym użytkowaniem oraz roli mikroplastiku w wiązaniu pestycydów w środowisku glebowym**.

W ramach realizacji pierwszego z opisanych wyżej nurtów, związanego z **interakcjami pestycydów z glebową materią organiczną**, w roku 2013 uzyskałam finansowanie dla projektu NCN (SONATA 3, 2012/05/D/ST10/02223), który był podstawą do opracowania mojego wiodącego osiągnięcia naukowego pt. *Wpływ wybranych czynników fizykochemicznych na wiązanie pestycydów przez materię organiczną w glebie* opisanego we wcześniejszym rozdziale.

W ramach zrealizowanego projektu udało się **dotatkowo** uzyskać następujące rezultaty:

- Określenie ścieżek przemian rodnikowych badanych pestycydów w środowisku glebowym w warunkach utleniających. Uznaję to za jedno z ważniejszych osiągnięć zrealizowanego projektu, które było efektem **opracowania nowego warsztatu badawczego pozwalającego na charakterystykę oddziaływania pestycydu z poszczególnymi frakcjami materii organicznej**. To podejście metodyczne opierało się na połączeniu spektroskopii EPR (technika pułapkowania spinowego oraz zmiatania wolnych rodników, analiza parametrów powstających adduktów oraz intensywności zmiatania rodników), ze spektroskopią UV-Vis (wygaszanie wolnych rodników galwinoksyłowego oraz DPPH, badanie kinetyki tych reakcji) wspartą obliczeniami teoretycznymi DFT oraz ab initio (analiza obliczonych stałych termodynamicznych pozwalająca na określenie mechanizmu i reaktywności poszczególnych grup funkcyjnych w reakcjach z materią organiczną).

Dzięki temu możliwe było określenie które ugrupowania chemiczne badanych substancji pestycydów biorą udział w reakcjach rodnikowych z kwasami fulwowymi oraz które z nich ze względu na swoją budowę najbardziej preferencyjnie ulegają inkorporacji w strukturę kwasów huminowych poprzez oddziaływanie z obecnymi w glebowej materii organicznej rodnikami semichinonowymi. Powstające w warunkach utleniających centro-węglowe rodniki wywodzące się z kwasów fulwowych były najefektywniej zmiatane przez karbaminiany, a w szczególności przez karbofuran. Jego aktywność do wygaszania rodników galwinoksyłowych i DPPH była wyższa niż badanych w projekcie modelowych fenoli oraz kwasów karboksylowych – porównywalna do tej jaką wykazuje jeden z najsilniejszych w przyrodzie antyutleniaczy – kwas galusowy. Kwasy fenoksyoctowe (MCPA, 2,4-D), a w dalszej kolejności glifosat oraz metolachlor wykazywały słabsze niż karbaminiany zdolności redukcyjne względem badanych rodników.

Powyższe osiągnięcie było możliwe dzięki kontynuowanej przez wiele lat **współpracy z Wydziałem Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego** (potwierdzenie współpracy w załączniku 3.B), a jej owocem jest publikacja w prestiżowym czasopiśmie o znacznym współczynniku wpływu (IF):

Ćwiela-Piasecka I., Witwicki M., Jerzykiewicz M., Jezierska J. (2017). Can Carbamates Undergo Radical Oxidation in the Soil Environment? A Case Study on Carbaryl and Carbofuran. Environmental Science and Technology, 51 (24), 14124–14134. doi:10.1021/acs.est.7b03386 (IF₂₀₁₇: 6,198)

Dotatkowo w ramach badań nad układami rodnikowymi, przeprowadzonych we współpracy z Wydziałem Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, określono wpływ obecności kwasów fulwowych na fotolizę herbicydu 2,4-D pod wpływem promieniowania UV. Jest to

ważna ścieżka degradacji pozostałości tego pestycydu, która zachodzi w powierzchniowej warstwie profilu glebowego. Użyte do badań kwasy fulwowe pochodziły ze stanowisk na różnym etapie transformacji materii organicznej, co wpływało na ich możliwe zachowanie fotokatalityczne. Obecność węglowych rodników wywodzących się z kwasów fulwowych wykazała pozytywny wpływ na zwiększenie tempa degradacji pestycydów, w niskim zakresie stężeń tych agrochemikaliów, obserwowanych w praktyce.

Ćwieląg-Piasecka I., Jerzykiewicz M., Jamroz E., Medyńska-Juraszek A., Weber J. (2013): Influence of fulvic acid addition on 2,4-D herbicide photodegradation. ISEB21, International symposium on environmental biogeochemistry, Wuhan, Chiny, 13-18.10.2013, ss. 72 (komunikat konferencyjny)

- Opracowanie i zoptymalizowanie metody ekstrakcji pozostałości substancji aktywnych pestycydów z materiału glebowego z wykorzystaniem techniki QUECHERS (z ang. quick, easy, cheap, effective, rugged and safe). Metoda ta od 2003 roku znalazła szereg zastosowań w oznaczaniu pozostałości pestycydów w żywności, a **w ramach projektu została z powodzeniem dostosowana do ekstrakcji 2,4-D, MCPA, karbarylu, karbofuranu, metolachloru z badanych związków z gleb piaszczystych oraz gliniastych** poprzez wprowadzenie etapu zwilżania próbki, optymalizację stosunku gleby do roztworu ekstrahującego (acetonitryl) oraz zastosowanie łaźni ultradźwiękowej w celu zwiększenia efektywności ekstrakcji. Realizacja tego etapu była możliwa dzięki konsultacjom naukowym z Instytutem Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa – PIB we Wrocławiu.

Ćwieląg-Piasecka I., Medyńska-Juraszek A., Dębicka M. (2014): Oznaczanie pozostałości herbicydów 2,4-D i MCPA w glebie z wykorzystaniem zmodyfikowanej metody QuEChERS. V Międzynarodowa Konferencja Naukowa „Przyczyny i skutki degradacji środowiska glebowego”, Rzeszów, 16-18.09.2014 (prezentacja konferencyjna)

Ćwieląg-Piasecka I., Medyńska-Juraszek A., Dębicka M., Shavlakadze M. (2015). Zastosowanie metody QUECHERS do oceny pozostałości pestycydów w glebie. 29. Kongres Polskiego Towarzystwa Gleboznawczego „Zasoby glebowe a zrównoważony rozwój”, Wrocław, 31.08 – 03.09.2015 (prezentacja konferencyjna)

- Optymalizacja ilościowej metody oznaczania pozostałości glifosatu (w formie kompleksu pochodnej ditiokarbaminianowej z Cu(II)) w ekstraktach glebowych z zastosowaniem spektroskopii UV-Vis. Do tego celu zaadoptowano metodę pozyskiwania pochodnej opisaną w literaturze, którą zmodyfikowano na potrzeby badań sorpcyjnych. Zmiany w stosunku do oryginalnej metodyki polegały na pomiarze stężenia oznaczanego związku w warstwie wodnej (nie jak zakładano wcześniej w chloroformowej) z uwzględnieniem poprawki na efekt matrycy glebowej (tzw. matrix-matched calibration).

- Analiza jakościowa frakcji wodnorozpuszczalnej materii organicznej - DOM (z ang. dissolved organic matter), uzyskanej z poziomów powierzchniowych gleb uprawnych. W tym celu zastosowano spektroskopię elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR), fluorescencyjną, UV-Vis oraz FTIR. Uzyskane wyniki dowiodły obecności w DOM związków aromatycznych typu fenoli ze skonjugowanymi grupami karbonyłowymi oraz pochodnych kwasu benzoowego i cynamonowego podstawionymi grupami hydroksylowymi.

Badania te przeprowadziłam podczas 3-miesięcznego stażu naukowego w Uniwersytecie Aldo Moro w Bari we Włoszech (Instytut Nauk o Glebach, Roślinach i Żywności, potwierdzenie stażu w załączniku 3.B) oraz we współpracy z Wydziałem Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego (pomiar EPR, załącznik 3.B).

Ćwieliąg-Piasecka I. (2014): Spectroscopic properties of DOM isolated from arable soils International Society for Environmental Biogeochemistry (ISEB), "Interfacial Phenomena in Environmental Biogeochemistry" research colloquium ISEB, Cancun, Meksyk, 16-21.11.2014 (wystąpienie konferencyjne)

Ćwieliąg-Piasecka I. (2015): Spectroscopic characteristics of DOM isolated from arable soils. 29 Kongres Polskiego Towarzystwa Gleboznawczego "Zasoby glebowe a zrównoważony rozwój", Wrocław, 31.08-03.09.2015 (wystąpienie konferencyjne)

- Określenie wpływ Zn, Cd, Pb, Cu oraz Fe na sorpcję badanych pestycydów w glebie o granulometrii gliny zwykłej wzbogaconej w ww. metale. Uzyskane wyniki dowiodły, iż wiązanie zarówno jonowych jak i niejonowych pestycydów w glebie zależało od zawartości poszczególnych metali, co ma ważne znaczenie dla gleb zagrożonych degradacją chemiczną. Cd, Pb oraz Fe znacząco zwiększały retencję 2,4-D, a jedynie dodatek Cu powodował obniżenie jego zatrzymywania przez glebę. MCPA cechował dodatni trendu w sorpcji wraz ze wzrostem zawartości Fe w glebie. Retencję metolachloru na glebie obniżała podwyższona zawartość jonów miedzi oraz żelaza. Tymczasem zatrzymywanie niejonowych karbaminianów na glebie nie było uzależnione od zawartości Cd, Pb, Cu oraz Zn. Jedynym metalem, który wpływał na ich unieruchamianie w glebie było żelazo – sorpcja karbarylu rosła ze wzrostem zawartości Fe w glebie, natomiast karbofuranu wykazywała zależność odwrotną. Dodatek metali ciężkich do gleby powodował wzrost sorpcji glifosatu w przypadku podwyższonej zawartości ołowiu, żelaza oraz kadmu. Natomiast jego wprowadzenie do gleb zanieczyszczonych miedzią i cynkiem spowodowało wzmożone wymywanie tych metali z gleby w porównaniu do gleby kontrolnej. Może to świadczyć o silnej konkurencji glifosatu do centrów sorpcyjnych okupowanych przez Cu oraz Zn.

Ćwieliąg-Piasecka I., Dębicka M., Jamroz E., Bekier J., Kocowicz A. (2022): Influence of heavy metals on sorption of carbamates, phenoxyacetic acids and chloroacetanilide pesticides in soils, XIV Międzynarodowe Sympozjum „Mikroelementy w rolnictwie i środowisku”, Wrocław, 22-25.06.2022, s. 60. (komunikat konferencyjny)

Równocześnie, w latach 2015-2018 byłam wykonawcą w projekcie badawczym pt. **Biowęgiel jako innowacyjne podłoże ogrodnicze** finansowanym w ramach III Programu Badań Stosowanych Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (nr projektu PBS III/B8/22/2015). Projekt był realizowany w ramach konsorcjum Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu z dwoma przedsiębiorstwami - Świdnicką Fabryką Urządzeń Przemysłowych i IDEA AGRO Sp. z o.o. ogrodnictwem prowadzącym działalność w Dłużynie Górnej w województwie dolnośląskim. Efektem realizacji przeprowadzonych prac rozwojowych było **zoptymalizowanie składu podłoża do uprawy hydroponicznej warzyw na bazie biowęgla wytworzonego ze słomy pszenicznej i opracowanie technologii uprawy ogórka i pomidora na tym podłożu.** Podłoże to bazuje na odnawialnych zasobach, stanowiąc rozwiązanie istotnego problemu zagospodarowania odpadowej biomasy rolniczej, a

ograniczenie strat wody i składników nawozowych w istotny sposób minimalizuje negatywne oddziaływanie produkcji ogrodniczej na środowisko naturalne.

Jako najważniejsze osiągnięcia projektu można wskazać:

- Poprawę właściwości sorpcyjnych opracowanego podłoża w czasie, co daje możliwość jego ponownego wykorzystania w kolejnych cyklach produkcyjnych
- Możliwość zastosowania testowanego biowęgla jako substytutu torfu i innych komponentów stosowanych w podłożach ogrodniczych przeznaczonych do upraw hydroponicznych, ze względu na lepsze właściwości retencyjne tego węglowego sorbentu niż powszechnie stosowane podłoże perlitowe i wełna mineralna.
- Pozytywny wpływ zastosowanego w podłożu biowęgla na wzrost i plonowanie roślin, poprzez zapewnienie lepszej dystrybucji wody i składników pożywki do systemu korzeniowego, co w efekcie przynosiło wyższe plony (w przypadku ogórka), wcześniejsze plonowanie (w przypadku pomidora) i lepszą jakość uzyskanych warzyw (wzrost zawartości witaminy C i suchej masy).
- Zmniejszoną częstotliwość nawadniania upraw, oraz zwiększoną zdolność podłoża do magazynowania składników nawozowych poprzez mechanizm sorpcji wymiennej (stopniowe uwalnianie do pożywki P, K, Ca, Mg i Fe ograniczając potrzebę stosowania tych składników w nawożeniu).

*Medyńska-Juraszek A., Ukłańska – Pusz C., Chochura P., **Ćwiągł-Piasecka I.**, Dębicka M., Pusz W. 2015. Możliwość wykorzystania biowęgla jako podłoża ogrodniczego. IV Zjazd Polskiego Towarzystwa Nauk Ogrodniczych, Konferencja Naukowa Postęp w ogrodnictwie dla poprawy jakości życia i ochrony środowiska; Wrocław, 14-16.10.2015 (komunikat konferencyjny)*

*Medyńska-Juraszek A., **Ćwiągł – Piasecka I.**, Dębicka M., Chohura P., Ukłańska-Pusz C., Pusz W., Latawiec A., Królczyk J. Możliwość zastosowania biowęgla w rolnictwie, ogrodnictwie i rekultywacji. I Konferencji „Biowęgiel w Polsce: nauka, technologia, biznes” Serock, 30-31.05.2016 (komunikat konferencyjny)*

*Medyńska-Juraszek A., **Ćwiągł – Piasecka I.**, Dębicka M., Chohura P., Ukłańska-Pusz C. Biochar in greenhouse vegetable production. 3rd Asia Pacific Biochar Conference, Chuncheon, Korea Południowa, 19-23.10.2016 (komunikat konferencyjny)*

*Medyńska-Juraszek A., **Ćwiągł – Piasecka I.**, Dębicka M., Jamroz E., Kawałko D., Chochura P., Ukłańska-Pusz C., Norton U. Biochar-nutrient interactions in greenhouse soilless substrates. 11th International Conference Humic Substances in Ecosystems (HSE 11), Wrocław-Kudowa Zdrój, 29.05-01.06.2017 (komunikat konferencyjny)*

*Medyńska-Juraszek A., Chohura P., **Ćwiągł – Piasecka I.**, Dębicka M., Ukłańska-Pusz C. Is biochar source or a sink of nutrients in horticultural substrates? 14th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements (ICOBTE), Zurych, Szwajcaria, 16-20.07.2017 (komunikat konferencyjny)*

*Medyńska-Juraszek A., Chohura P., **Ćwiągł-Piasecka I.**, Ukłańska-Pusz C. Biochar as an alternative growing media in greenhouse vegetable production. International Symposium on Growing Media, Soilless Cultivation and Compost Utilization in Horticulture, Portland, Oregon, USA, 20-25.08.2017 (komunikat konferencyjny)*

*Medyńska-Juraszek A., Chohura P., **Ćwiągł – Piasecka I.**, Dębicka M., Ukłańska-Pusz C., Sikora A., Pusz W: Biowęgiel jako podłoże w produkcji szklarniowej. III Konferencja Biowęgiel w Polsce – nauka, technologia, biznes. Poznań, 28.05.2018 (komunikat konferencyjny)*

Ważnym osiągnięciem będącym również efektem opisanego wyżej projektu oraz badań dotyczących **możliwości zastosowania biowęglu do remediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi**, jak również jego **metod jego modyfikacji prowadzących do poprawy zdolności retencyjnych tego sorbentu w stosunku do różnych ksenobiotyków**, były następujące rozdziały w monografiach oraz publikacje:

Medyńska-Juraszek A., **Ćwieliąg-Piasecka I.** (2020): *Biochar as a Growing Media Component*, w: *Biochar as a Renewable-Based Material : with Applications in Agriculture, the Environment and Energy / Manyà Joan J., Gascó Gabriel (red.), ISBN 978-1-78634 -896-8 (rozdział w monografii)*

Medyńska-Juraszek A., **Ćwieliąg-Piasecka I.** (2022) *Engineered Biochar as Adsorbent for Removal of Emerging Contaminants from Aqueous and Soil Medium*, W: *Engineered Biochar: Fundamentals, Preparation, Characterization and Applications / Ramola Sudipta [i in.] (red.), Singapore, Springer, s.171-196, ISBN 978-981-19-2487-3. doi:10.1007/978-981-19-2488-0_10 (rozdział w monografii)*

Medyńska-Juraszek A., **Ćwieliąg-Piasecka I.** (2020). *Effect of Biochar Application on Heavy Metal Mobility in Soils Impacted by Copper Smelting Processes*, *Pol. J. Environ. Stud.* 29(2), 1749-1757. doi:10.15244/pjoes/108928 (publikacja)

Medyńska-Juraszek A., **Ćwieliąg-Piasecka I.**, Jerzykiewicz M., Trynda J. (2020). *Wheat straw biochar as a specific sorbent of cobalt in soil*, *Materials.* 13 (11), 1-15, nr 2462. doi:10.3390/ma13112462 (publikacja)

Kolejny nurt moich zainteresowań naukowych stanowią **badania nad frakcją humin**, które są kontynuacją rozważań nad wiązaniem pestycydów przez poszczególne frakcje glebowej materii organicznej. Wątek ten realizowałam jako wykonawca w projekcie NCN pt. ***Właściwości spektroskopowe i chemiczne glebowej frakcji humin w odniesieniu do ich wzajemnych interakcji z pestycydami***, finansowanym w ramach konkursu OPUS 16 (Nr Projektu 2018/31/B/ST10/00677, 2019 – 2022). Projekt realizowany był w konsorcjum, w którym oprócz lidera – Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu znalazły się jeszcze trzy wiodące w badaniach nad materią organiczną gleby ośrodki w Polsce:

- *Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa - Państwowy Instytut Badawczy w Puławach*
- *Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa*
- *Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii*

Celem projektu było **poszerzenie wiedzy na temat procesów wzajemnego oddziaływania między frakcją humin glebowej materii organicznej, a substancjami czynnymi pestycydów należących do aktualnie stosowanych substancji aktywnych herbicydów (flufenacet, pendimetalina, metazachlor) oraz insektycydów (acetamipryd, α -cypermetryna)**. Szczegółowe cele badawcze miały dać odpowiedź na pytania czy i w jaki sposób zróżnicowanie składu chemicznego humin może wpływać na siłę połączeń pestycydów i ich trwałość w glebie, a także czy struktura molekularna humin może być modyfikowana w wyniku procesów sorpcji pestycydów.

W efekcie podjętych badań i owocnej współpracy udało się osiągnąć następujące rezultaty:

- Opracowanie oraz optymalizacja izolacji frakcji humin z materiałów glebowych. Huminy zostały wyizolowane z poziomów próchnicznych czarnoziemów i czarnych ziem

wytworzonych z różnych skał macierzystych w zróżnicowanych warunkach klimatycznych Polski, poprzez ekstrakcję kwasów huminowych i fulwowych metodą rekomendowaną przez IHSS, a następnie wytrawienie pozostałej w glebie frakcji mineralnej w 10% HF.

*Weber J., Jamroz E., Kocowicz A., Dębicka M., Bekier J., **Ćwieliąg-Piasecka I.**, Ukalska-Jaruga A., Mielnik L., Bejger R., Jerzykiewicz M. (2022). Optimized isolation method of humin fraction from mineral soil material, Environ. Geochem. Health 44, 1289-1298. doi:10.1007/s10653-021-01037-3 (publikacja)*

- Charakterystyka molekularna otrzymanych frakcji humin w oparciu o badania określających właściwości fizyko-chemiczne tych frakcji, z zastosowaniem ¹³C NMR; EPR; spektroskopii w podczerwieni (FT-IR); fluorescencji (Fl), opóźnionej luminescencji (DL), chromatografii gazowej ze spektrometrią masową (GC MS/MS); wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HCPL) oraz spektroskopii w zakresie UV-VIS i VIS-NIR. Badane huminy wykazały skondensowaną strukturę z przewagą składników aromatycznych i wysokim stopniem wysycenia w grupy o charakterze hydrofobowym.

*Jerzykiewicz M., Weber J., Ukalska-Jaruga A., **Ćwieliąg-Piasecka I.**, Jamroz E., Kocowicz A., Dębicka M., Bekier J., Mielnik L., Bejger R., Grabusiewicz A. Molecular characteristics of humin fraction from mollic horizon of Chernozems and Phaeozems in Poland. Journal of Soil Science and Plant Nutrition, JSSP-D-23-01332 (praca w recenzji)*

- Określenie typu interakcji pomiędzy badanymi pestycydami, a frakcjami humin. Badane substancje pestycydów charakteryzowały się różnymi szybkościami sorpcji na frakcji humin, które można uszeregować następująco: metazachlor > acetamipryd > cypermetryna > flufenacet > pendimetalina. Cypermetryna i metazachlor wykazywały najwyższą dynamikę sorpcji, podczas gdy inne agrochemikalia były znacznie wolniej przyciągane przez huminy. Uzyskane dane kinetyczne wskazują na adsorpcję powierzchniową oraz mechanizm dyfuzji międzycząsteczkowej badanych związków w struktury humin. Ponadto przeprowadzone badania wykazały, że na procesy sorpcji pestycydów, oprócz zjawisk fizykochemicznych wpływają również właściwości samych związków (polarność, K_{oc}) oraz właściwości gleby (zasobność w SOM, zawartość minerałów ilastych, pH).

*Ukalska-Jaruga A., Bejger R., Smreczak B., Weber J., Mielnik L., Jerzykiewicz M., **Ćwieliąg-Piasecka I.**, Jamroz E., Dębicka M., Kocowicz A., Bekier J. Interaction of pesticides with humin fraction and their potential impact on non-extractable residues formation. Molecules, molecules-2616491 (praca w recenzji)*

Kontynuacją **badania nad rolą humin w środowisku glebowym** jest udział w międzynarodowym projekcie w ramach programu **European Union's Horizon 2020 research and innovation programme**, którego Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu jest liderem. Projekt uzyskał finansowanie w roku 2022 i jest w początkowej fazie realizacji. Tytuł projektu to *Soil management effects on soil organic matter properties and carbon sequestration*. Mój udział i wynikająca z niego współpraca z Uniwersytetem w Limerick w Irlandii zostały opisane w punkcie 5 niniejszego załącznika.

W ramach konkursu na projekty badawcze dla naukowców po doktoracie – „MISTRZ” w Uniwersytecie Przyrodniczym we Wrocławiu, uzyskałam finansowanie projektu pt. *Antyutleniające właściwości gleb w różnych formach użytkowania*, który realizowałam jako jego kierownik w latach 2022-2023. Nadrzędnym celem badań było porównanie potencjału przeciwutleniającego (z ang. total antioxidant activity, TAC) poziomu próchnicznego gleb użytkowanych rolniczo, odłogowanych oraz leśnych jak również poszczególnych frakcji próchnicy glebowej (kwasów fulwowych oraz huminowych).

Najważniejszymi **osiągnięciami** przeprowadzonego projektu są:

- Określenie wzajemnego potencjału przeciwutleniającego (TAC) poziomów powierzchniowych badanych gleb pod różnym użytkowaniem. Do oceny TAC zastosowano komplementarnie do metody Folina–Ciocalteu, metodę zmiatania stabilnych rodników: DPPH oraz galwinoksylogowego (UVVis) przez aktywne przeciwutleniacze zawarte w badanych ekstraktach glebowych. **Potencjał ten można uszeregować następująco: gleba leśna > gleba odłogowana = gleba użytkowana rolniczo.**
- Oszacowanie procentowego udziału substancji próchnicznych badanych gleb w całkowitym potencjale przeciwutleniającym (TAC) poziomów powierzchniowych. Udowodniono, że łatwo dostępne formy związków fenolowych (ekstrakty wodne) stanowią jedynie nieznaczną częśći potencjalnej puli fenoli w poziomach próchnicznych badanych gleb. **Udział kwasów huminowych w TAC był dominujący- stanowił od 60 do 73% aktywności przeciwutleniającej badanych gleb, zaś kwasów fulwowych od 25 do 36%.** Najmniej, bo od 1-3,5% stanowił udział frakcji wodnorozpuszczalnej związków fenolowych. **Trend ten był jednakowy dla wszystkich badanych materiałów glebowych i nie zależał od sposobu użytkowania gleby.**
- Porównanie literaturowych metod ekstrakcji związków fenolowych z badanych gleb. Porównując zastosowane w badaniach metody ekstrakcji można wyciągnąć wniosek, że sama ekstrakcja zasadowa (0,1M NaOH) nie stanowi wydajnej metody dla ilościowego oznaczania związków fenolowych w glebie, ze względu na ich dużo niższe koncentracje oznaczane metodą Folina–Ciocalteu, niż w przypadku ekstrakcji kwasowo-zasadowej. Ta ostatnia metoda zakłada dwuetapową hydrolizę próbek: kwasową (przy użyciu 6M HCl, wspartą promieniowaniem mikrofalowym i wysoką temperaturą), a następnie zasadową (10M NaOH) przy jednoczesnym wytrąceniu kwasów huminowych. Następnie ekstrakty kwasowe oraz zasadowe są łączone i w dalszym etapie oznaczana jest w nich zawartość fenoli.
- Określenie typu oraz ilości związków fenolowych (GC-MS) w poziomach powierzchniowych badanych gleb. W toku przeprowadzonych analiz ekstraktów kwasowo-zasadowych badanych poziomów powierzchniowych gleb udało się zidentyfikować obecne w nich przeciwutleniacze. Najwyższymi zawartościami związków fenolowych charakteryzowały się ekstrakty gleb leśnych, gdzie dominowały **kwas 4-hydroksybenzoesowy, izowanilinowy, azelainowy.** Również w glebach uprawnych jak i odłogowanych największy udział miały **związki z grupy kwasu hydroksybenzoesowego i jego pochodnych.** Wśród pochodnych kwasu hydroksycynamowego dominował **kwas p-kumarynowy.** Wyniki te korelowały z danymi uzyskanymi z pomiarów widm fluorescencji ekstraktów DOC badanych gleb, na podstawie których stwierdzono **obecność prostych,**

aromatycznych związków typu fenolowego, takich jak pochodne kwasu cynamonowego lub benzooesowego, podstawionego w pierścieniu grupami OH.

W ramach zrealizowanego projektu w ciągu najbliższego roku planowane jest opublikowanie kilku prac podsumowujących jego najważniejsze wyniki.

W trakcie mojej pracy w Instytucie Nauk o Glebie, Żywnienia Roślin i Ochrony Środowiska angażowałam się także w aktywność naukową Zakładu Waloryzacji Gleb i Badań Materii Organicznej związanej z **badaniami nad odzyskiem organicznej części odpadów w procesie kompostowania**, czego efektem są następujące prezentacje konferencyjne oraz publikacje:

Bekier J., Jamroz E., Medyńska-Juraszek A., Weber J., **Ćwieliąg-Piasecka I.** (2015): *Changes of selected spectral and chemical properties of humic substances during composting of municipal organic wastes*. 29 Kongres Polskiego Towarzystwa Gleboznawczego "Zasoby glebowe a zrównoważony rozwój", Wrocław, 31.08-03.09.2015. (prezentacja konferencyjna)

Bekier J., Jarosz B., **Ćwieliąg-Piasecka I.**, Jamroz E., Medyńska-Juraszek A., Kaluża-Haladyn A., Weber J., Drozd J. (2019): *The intensity of hydrophobic substances and fatty acids transformation in the course of composting municipal solid waste (MSW)*. 30 Kongres Polskiego Towarzystwa Gleboznawczego "Gleba źródłem życia" : Streszczenia wystąpień / Bartmiński Piotr, Dębicki Ryszard (red.), 2019, Lublin, 02-07.09.2019, Wyd. POLIHYMNIA Sp. z o. o., s.23-23, ISBN 978-83-7562-310-9. (prezentacja konferencyjna)

Jamroz E., Bekier J., Medyńska-Juraszek A., Kaluża-Haladyn A., **Ćwieliąg-Piasecka I.**, Bednik M. (2020). *The contribution of water extractable forms of plant nutrients to evaluate MSW compost maturity: a case study*, Sci. Rep. 10, 1-9, nr 12842. doi:10.1038/s41598-020-69860-9 (publikacja)

Bekier, J.; Jamroz, E.; Dębicka, M.; **Ćwieliąg-Piasecka, I.**; Kocowicz, A. (2022) *Quantitative Carbon Changes of Selected Organic Fractions during the Aerobic Biological Recycling of Biodegradable Municipal Solid Waste (MSW) as a Potential Soil Environment Improving Amendment—A Case Study*. Agriculture, 12, 2058. doi: 10.3390/agriculture12122058 (publikacja)

Dębicka, M.; Jamroz, E.; Bekier, J.; **Ćwieliąg-Piasecka, I.**; Kocowicz, A. (2023) *The Influence of Municipal Solid Waste Compost on the Transformations of Phosphorus Forms in Soil*. Agronomy, 13, 1234 doi: 10.3390/agronomy13051234 (publikacja)

Aktualne badania i podsumowanie dotychczasowej pracy naukowej

Obecnie moja uwaga badawcza skupia się na ewaluacji wyników projektu *Antyutleniające właściwości gleb w różnych formach użytkowania* oraz realizacji zadań zaplanowanych w projekcie SOMPACS – *Soil management effects on soil organic matter properties and carbon sequestration*.

Równoległe do tych aktywności prowadzę badania obejmujące **porównanie właściwości strukturalnych i chemicznych frakcji humin** otrzymanych dwiema różnymi metodami, a mianowicie **wyizolowanych** (Weber i in., 2018) oraz **wyekstrahowanych** (Song i Hayes., 2017) z poziomów powierzchniowych gleb mineralnych, we współpracy z Wydziałem Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego oraz Uniwersytetu w Limerick.

Prowadzone przeze mnie aktualne badania obejmują także równowagi sorpcyjno-desorpcyjne nad **wiązaniem niejonowych pestycydów przez wyizolowane przeze mnie**

frakcje humin, kwasów huminowych oraz gleb, z których te frakcje glebowej materii organicznej zostały wyekstrahowane. Ich celem jest uzyskanie dokładnych mechanizmów wiązania badanych związków przez huminy oraz określenie która z frakcji SOM jest ich potencjalnym rezerwuarem w glebie.

W trakcie mojej pracy naukowej w Uniwersytecie Przyrodniczym we Wrocławiu nieoceniona okazała się wiedza i umiejętności, które nabyłam podczas studiów na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Szczególnie wysoko cenię sobie okres studiów doktoranckich, realizowany pod promotorstwem prof. dr hab. Adama Jezierskiego, podczas którego poznałam wiele technik pomiarowych stosowanych w badaniach spektroskopowych oraz strukturalnych związków organicznych, nabyłam praktycznych umiejętności w ich stosowaniu oraz poszerzyłam swoje zdolności z zakresu analizy i interpretacji uzyskanych danych. Zarówno w wymiarze teoretycznym jak i praktycznym stanowiły one podwaliny do doskonalenia wypracowanego przeze mnie w dalszej działalności badawczej warsztatu naukowego.

Za równie ważne uznaję odbyte staże i wizyty naukowe, które nie tylko przyczyniły się do podniesienia moich kwalifikacje w zakresie zaawansowanych technik analitycznych glebowej materii organicznej, ale stanowiły zaczyn dla nawiązania współpracy naukowej z ośrodkami zagranicznymi, jak również inspirację i motywację do podjęcia nowych tematów badawczych będących w zgodzie z aktualnymi trendami w obszarze nauk o glebach.

Mój dotychczasowy rozwój naukowy został także częściowo doceniony przez władze Uniwersytetu Przyrodniczego uzyskaniem nagród oraz wyróżniającej oceny w ankietach studenckich. Dydaktyczny aspekt mojej pracy w UPWr i związany z nim proces kształcenia studentów jest również ważną częścią mojej pracy zawodowej oraz źródłem dużej satysfakcji.

Wrocław, 06.09.2023

Tomina Aneta Piasecka