

Gdańsk, 26.05.2023r.

Prof. dr hab. inż. Żaneta Polkowska  
Katedra Chemii Analitycznej  
Wydział Chemiczny  
Politechnika Gdańska

Recenzja pracy doktorskiej pt.:

**„Ocena ryzyka w zastosowaniu biowęgla do gleb  
w kontekście trwałości i biodostępności WWA w glebach”**

**Autor: mgr Paulina Godlewska**

Podstawa opracowania:

Recenzja opracowana na zlecenie Pani prof. dr hab. Małgorzaty Grabarczyk, Dyrektor Instytutu Nauk Chemicznych UMCS (pismo L. sz. 460/WCHIC/2023 z dnia 16.03.2023 r.

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska autorstwa Pani mgr Pauliny Godlewskiej wpisuje się w nurt priorytetowych działań naukowych ukierunkowanych na badania związane ze narastającymi problemami ochrony środowiska związanymi z postępującą degradacją gleb, nasilającymi się skutkami zmian klimatycznych, produkcją energii oraz zagospodarowaniem odpadów zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju. Rozwiązanie tych problemów wymaga poszukiwania nowych, skuteczniejszych i tańszych rozwiązań.

Biowęgiel oraz możliwości jego zastosowania mogą być odpowiedzią na aktualne problemy ochrony środowiska. Produkcja biowęgla z różnych rodzajów biomasy w procesie pirolizy pozwala na uzyskanie paliw ciekłych i gazowych do produkcji energii, a powstający biowęgiel stanowi stałe paliwo odnawialne wykorzystywane w energetyce. Otrzymywanie biowęgla z odpadów biodegradowalnych może być jedną z metod ich zagospodarowywania pozwalającą m.in. na redukcję ilości odpadów kierowanych.

Właściwości biowęgla różnią się znacznie i zależą od rodzaju biomasy użytej do produkcji biowęgla oraz warunków prowadzenia procesu pirolizy. Właściwości sorpcyjne biowęgla mogą być wykorzystywane w procesach usuwania różnego rodzaju zanieczyszczeń

organicznych i nieorganicznych z fazy gazowej, stałej i ciekłej.

Recenzowana praca doktorska była wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Patryka Oleszczuka w Katedrze Radiochemii i Chemii Środowiskowej Instytutu Nauk Chemicznych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie.

Rozprawę doktorską stanowi opracowanie składające się z polskiego i angielskiego streszczenia, krótkiego opisu aktualnego stanu wiedzy, celu i zakresu badań, ogólnego opisu metod zastosowanych w badaniach oraz części najważniejszej pracy - ośmiu artykułów naukowych, opublikowanych w czasopismach naukowych o odpowiednio wysokich parametrach (punktacja MEiN - 1080 oraz IF= 83,05) i już cytowanych - Indeks Hirscha Doktorantki wynosi 9. Praca zaopatrzona jest także w rozdział podsumowujący (Wnioski) i spis literatury (56 pozycji).

Wprowadzeniem do tematyki pracy są przedstawione w części teoretycznej informacje dotyczące biowęgla z osadów ściekowych, biodostępności wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych oraz informacje dotyczące możliwości zastosowania do badań toksyczności testów ekotoksykologicznych. Ryzyko związane z wykorzystaniem biowęgla w kontekście zawartości zanieczyszczeń oraz toksyczności przedstawiono w publikacji przeglądowej opublikowanej w ramach cyklu prac wchodzących w skład rozprawy doktorskiej (Publikacja D4).

Przegląd stanu wiedzy wykonany jest w oparciu o znane w świecie naukowym prace opublikowane w znacznej części po 2010 roku (47 pozycji). Dodać należy, że przegląd wykonany jest bardzo rzetelnie i przedstawia obszerne informacje w sposób zwarty i czytelny. Zagadnienia przedstawione w tej części zostały trafnie wybrane i skrótowo opisane. Opisy te w pełni wyjaśniają czytelnikowi dlaczego podjęto się takich badań. Mam jednak pytanie jakie inne związki byłyby możliwe do przeprowadzenia takich badań?

**Celem rozprawy doktorskiej** była ocena ryzyka w zastosowaniu biowęgla do gleb w kontekście trwałości i biodostępności WWA w glebach. Dla celów badawczych postawiono hipotezy badawcze:

- 1) Biowęgiel lub węgiel aktywny obniży biodostępność WWA w zanieczyszczonej glebie;
- 2) Różne gatunki roślin w połączeniu z biowęgłem lub węglem aktywnym będą miały zróżnicowany wpływ na straty WWA w glebach zanieczyszczonych tymi związkami;
- 3) Dodatek wiktliny do osadu ściekowego podczas pirolizy zwiększy zawartość węgla oraz obniży zawartość frakcji mineralnej, co wpłynie na poprawę zdolności adsorpcyjnych otrzymanego biowęgla w stosunku do WWA;

- 4) Zwiększenie pola powierzchni w wyniku zamiany gazu nośnego stosowanego podczas pirolizy z  $N_2$  na  $CO_2$  zwiększy powinowactwo biowęgla do WWA;
- 5) Aplikacja biowęgla z osadu ściekowego współpirolizowanych z biomasą lub otrzymanych w  $CO_2$  zwiększy trwałość i obniży biodostępność WWA w glebie w porównaniu do biowęgla z samego osadu ściekowego lub otrzymanych w  $N_2$ ;
- 6) Aplikacja biowęgla z osadu ściekowego współpirolizowanych z biomasą lub otrzymanych w  $CO_2$  w wyniku obniżenia  $C_{free}$  WWA (hipoteza 5) zmniejszy toksyczność gleby w porównaniu do zastosowania biowęgla z samego osadu ściekowego lub otrzymanych w  $N_2$ .

**Szczegółowy program badań uwzględnił** dwa główne etapy. Pierwszy etap miał na celu analizę potencjału biowęgla i węgla aktywnego (AC), jako materiałów wykorzystywanych do remediacji gleby zanieczyszczonej przez wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). W drugim etapie oceniano ryzyko wprowadzania biowęgla (otrzymanego w różnych warunkach) do gleb w kontekście zawartości w nim WWA.

**Aby odpowiedzieć na te pytania zaplanowano następujące metody badawcze (opisane w rozdziale „Ogólny opis metod zastosowanych w badaniach”):**

- doświadczenie polowe;
- badanie adsorpcji;
- doświadczenie wazonowe;
- oznaczanie całkowitej frakcji WWA;
- oznaczenie potencjalnie biodostępnej frakcji WWA;
- oznaczenie biodostępnej frakcji WWA;
- jakościowa i ilościowa identyfikacja WWA za pomocą GC-MS;
- badanie ekotoksykologiczne gleby.

Część eksperymentalną – doświadczenia polowe Doktorantka realizowała na stacji doświadczalnej Bezek w województwie lubelskim – skąd pobierała próbki glebowe z polatka doświadczalnego. Natomiast doświadczenie wazonowe i analizę związków z grupy WWA wykonano w Katedrze Radiochemii i Chemii Środowiskowej. Brak w rozdziale „Ogólny opis metod zastosowanych w badaniach” zestawienia parametrów walidacyjnych stosowanych procedur analitycznych.

**Cel naukowy rozprawy** został poprawnie i logicznie sprecyzowany. Cel osiągnięto poprzez oznaczenie jakościowe i ilościowe wybranych związków z grupy Wielopierścieniowych

Węglowodórów Aromatycznych w próbkach różnie modyfikowanych. Następnie oszacowano ocenę ryzyka w zastosowaniu biowęgla do gleb w kontekście trwałości i biodostępności WWA w glebach. Zakres przeprowadzonych prac doświadczalnych był bardzo rozległy, a poszczególne badania niezwykle pracochłonne.

Prace eksperymentalne zostały przez Doktorantkę prawidłowo zaplanowane oraz wykonane w staranny sposób co pozwoliło na realizację założonych zadań. Uzyskane wyniki zostały omówione w sposób rzeczowy i wyczerpujący. Przeprowadzane badania pozwoliły Doktorantce na zrealizowanie założonych celów pracy co zostało opisane w publikacjach o szerokim zakresie oddziaływania.

**Wyniki** swoich badań Doktorantka przedstawiła w siedmiu wieloautorskich publikacjach (w pięciu jest pierwszą autorką):

1. (D1) P. Oleszczuk, P. Godlewska, D. D. Reible, P. Kraska, Bioaccessibility of polycyclic aromatic hydrocarbons in activated carbon or biochar amended vegetated (*Salix viminalis*) soil, *Environmental Pollution* 227 (2017) 406-413. (IF5-letni: 10,366; MEiN: 100 pkt.)
2. (D2) P. Oleszczuk, M. Rakowska, T. D. Bucheli, P. Godlewska, D. D. Reible, Combined effects of plant cultivation and sorbing carbon amendments on freely dissolved PAHs in contaminated soil, *Environmental Science and Technology* 53 (2019) 4860-4868. (IF5-letni: 8,827; MEiN: 140 pkt.)
3. (D3) **P. Godlewska**, A. Siatecka, M. Kończak, P. Oleszczuk, Adsorption capacity of phenanthrene and pyrene to engineered carbon-based adsorbents produced from sewage sludge or sewage sludge-biomass mixture in various gaseous conditions, *Bioresource Technology* 280 (2019) 421-429. (IF5-letni: 9,658; MEiN: 140 pkt.)
4. (D5) **P. Godlewska**, P. Oleszczuk, Effect of biomass addition before sewage sludge pyrolysis on the persistence and bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar-amended soil, *Chemical Engineering Journal* 429 (2022) 132143. (IF5-letni = 14,66; MEiN: 200 pkt.)
5. (D6) **P. Godlewska**, I. Joško, P. Oleszczuk, Ecotoxicity of sewage sludge- or sewage sludge/willow-derived biochar-amended soil, *Environmental Pollution* 305 (2022) 119235. (IF5-letni = 9,988; MEiN: 100 pkt.)
6. (D7) **P. Godlewska**, P. Oleszczuk, Effect of carrier gas during sewage sludge or sewage sludge-willow copyrolysis on the persistence and bioavailability of polycyclic

aromatic hydrocarbons in biochar-amended soil, *Environmental Pollution* 314 (2022) 120145. (IF5-letni = 10,366; MEiN: 100 pkt.)

7. (D8) **P. Godlewska**, M. Kończak, P. Oleszczuk, Effect of carrier gas change during sewage sludge or sewage sludge and willow pyrolysis on ecotoxicity of biochar-amended soil, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 247 (2022) 114224. (IF5-letni = 6,68; MEiN: 100 pkt.).

**W publikacji D1** opisano wyniki badań wpływu dwóch biowęgli oraz węgla aktywnego na frakcję potencjalnie biodostępną WWA (o różnej zawartości pierścieni) w glebie zanieczyszczonej tymi związkami.

**W publikacji D2** opisano wpływ biowęgla i węgla aktywnego na frakcję biodostępnych WWA w glebie wykorzystywanej pod uprawę trzech różnych gatunków roślin (koniczyny, trawy i wierzby). Zbadano również inne związki (w formie azotu ogólnego, przyswajalnych form fosforu, potasu i magnezu) obecne w glebie po wprowadzeniu do niej biowęgla lub węgla aktywnego.

**W publikacji D3** opisano wyniki doświadczeń badań adsorpcji fenantrenu i pirenu na biowęglach sporządzonych z osadu ściekowego modyfikowanego wikliną w trzech różnych temperaturach (500, 600 i 700°C), przy zastosowaniu dwóch różnych gazów nośnych podczas pirolizy (azotu i dwutlenku węgla).

**W publikacji D5** opisano wyniki badań pozwalające na określenie całkowitej i biodostępnej zawartości związków z grupy WWA w glebie modyfikowanej osadem ściekowym (także z dodatkiem wikliny). Przedstawiono także wyniki badania wpływu temperatury pirolizy na zawartość WWA.

**W publikacji D6** omówiono wyniki badań toksyczności gleb modyfikowanych osadem ściekowym. Toksyczność zbadano przy pomocy wybranych grup organizmów (reprezentujących różne poziomy łańcucha troficznego).

**W publikacji D7** przedstawiono wyniki badań dotyczących frakcji całkowitej i frakcji biodostępnej związków z grupy WWA w glebach po ich wzbogaceniu. Zastosowano różne temperatury pirolizy, a także wykorzystano dwa różne gazy nośne (dwutlenek węgla i azot).

**W publikacji D8** przedstawiono wyniki oznaczania toksyczności biowęgli uzyskanych w różnych temperaturach, w dwóch rodzajach gazu nośnego po dodaniu ich do gleby w 180-dniowym eksperymencie wazonowym.

Publikacje wchodzące w skład rozprawy doktorskiej Pani mgr Pauliny Godlewskiej ukazały się w czasopiśmie z listy JCR w latach 2017-2022. Czasopisma te wyróżniają się bardzo wysokimi współczynnikami oddziaływania IF oraz wysoką punktacją Ministerstwa Edukacji i Nauki. Są to: Environmental Pollution (Elsevier, 100 pkt. MEiN, IF5-letni 10,366), Environmental Science and Technology (ACS, 140 pkt. MNiSW, IF5-letni 8,827), Bioresource Technology (Elsevier, 140 pkt. MEiN, IF5-letni 9,658), Journal of Hazardous Materials (Elsevier, 200 pkt. MEiN, IF5-letni 12,505), Chemical Engineering Journal (Elsevier, 200 pkt. MEiN, IF5-letni 14,66), Ecotoxicology and Environmental Safety (Elsevier, 100 pkt. MEiN, IF5-letni 6,68).

Podsumowaniem opisu publikacji są **wnioski**:

Wyniki badań opublikowanych w siedmiu publikacjach podsumowane są w dziewięciu szczegółowych wnioskach. Zdecydowanie brakuje mi tu ze dwóch wniosków podsumowujących całość badań.

**Opublikowanie wyników pracy wskazuje jednoznacznie, że podjęta problematyka, postawione pytania naukowe, zakres prac i sposób ich realizacji zostały przez środowisko naukowe ocenione jako poprawne i wartościowe naukowo.**

**Za najważniejsze osiągnięcia Doktorantki, przedstawione w rozprawie uważam to, że są to bardzo szeroko prowadzone badania, a ich wyniki/wnioski odpowiadają na postawione hipotezy i dostarczają konkretnych wniosków, które mogą służyć do działań aplikacyjnych.**

Należy podkreślić, że Doktorantka otrzymała grant w konkursie PRELUDIUM 16 - „Trwałość i biodostępność macierzystych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z biowęgla w glebach użyźnianych biowęgłem otrzymanym w zróżnicowanych warunkach.” Doktorantka prezentowała też wyniki swoich badań na trzech polskich konferencjach i trzech o zasięgu światowym.

Uważam, że Doktorantce w pełni udało się zrealizować wszystkie postawione przed nią zadania i osiągnąć założony cel pracy.

Opiniowana rozprawa doktorska jest starannie przygotowana pod względem edytorskim. Rysunki i wykresy są czytelne, a struktura pracy przejrzysta. Jednak nie ustrzegła się ona



przed „skrótaami myślowymi” i „żargonem laboratoryjnym”. Nie umniejsza to jednak dużej wartości pracy doktorskiej.

#### **Wniosek końcowy:**

**Reasumując, uważam, że recenzowana rozprawa doktorska w pełni spełnia wymogi stawiane tego typu pracom, zgodnie z ustawą z dnia 20 lipca 2018 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, dlatego też wnoszę do Rady Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej o dopuszczenie mgr Pauliny Godlewskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Z uwagi na obszerny zakres prac, wysoki poziom rozprawy, biegłość poruszania się Doktorantki w omawianej tematyce wnoszę do Wysokiej Rady o rozważenie wyróżnienia przedstawionej mi do oceny rozprawy doktorskiej.**

Poprosiłabym Doktorantkę o przedstawienie informacji na temat:

- **biodostępności** macierzystych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) z biowęgla w glebach użyźnianych biowęgłem. Co to jest biodostępność i jakimi metodami się ją bada. Co to są macierzyste WWA?;

- jakie są metody otrzymywania biowęgla i co to znaczy „w zróżnicowanych warunkach”;

- nie bardzo rozumiem termin „straty WWA” – np. „...Straty WWA w glebie z BCW były w większym stopniu związane z procesami biodegradacji, z kolei w glebie z BC dominowały procesy sekwestracji lub tworzenia pozostałości związanej...” – publikacja D5. „Strata” kojarzy się z czymś negatywnym natomiast tu raczej pozbywamy się toksycznych związków.

