

Prof. dr hab. Katarzyna Zarębska

Kraków, 17.05.2023

katarzyna.zarebska@agh.edu.pl

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Pauliny Godlewskiej pt.: „Ocena ryzyka w zastosowaniu biowęgla do gleb w kontekście trwałości i biodostępności WWA w glebach”.

Promotor rozprawy: Prof. dr hab. Patryk Oleszczuk

Podstawa opracowania

Formalną podstawą przygotowania opracowania jest pismo Pani Prof. dr hab. Małgorzaty Grabarczyk, Dyrektora Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, z dnia 16 marca 2023r.

Przedmiotem rozprawy jest zbiór ośmiu (8) współautorskich publikacji wydanych w latach 2017-2022, o sumarycznym IF 83,05 oraz liczbie punktów MEiN równej 1080. Pani mgr Paulina Godlewska jest współautorką każdego z artykułów, w sześciu z nich jest pierwszym autorem.

Ocena celowości podjętej tematyki

Przyrodnicze zastosowanie biowęgla jest zagadnieniem aktualnym i jednocześnie prośrodowiskowym, ze względu na możliwość zrównoważonego wykorzystania w procesie pirolizy zarówno naturalnych materiałów organicznych jak również materiałów odpadowych, takich jak biomasa czy odpady z przemysłu, osadów ściekowych czy odpadów komunalnych. Skład otrzymanego pirolizatu, w tym przypadku biowęgla, ściśle zależy od zadanych warunków procesu, w tym temperatury, jej przyrostu, ciśnienia oraz parametrów zastosowanych substratów. Biowęgiel wpływa korzystnie zarówno na chemiczne, fizyczne oraz biologiczne właściwości gleb, poprawia również ich strukturę oraz parametry cieplne. Ze względu na rozwiniętą powierzchnię właściwą wykazuje właściwości sorpcyjne, co umożliwia zwiększenie zdolności magazynowania składników odżywczych przy jednoczesnym zmniejszeniu strat na drodze wymywania. Korzystne skutki wprowadzania biowęgla do gleb są wyraźne, jednak równie istotna jest świadomość możliwych negatywnych oddziaływań biowęgla poprzez potencjalną obecność dioksyn, metali ciężkich czy zanieczyszczeń organicznych, wśród których wymienić należy WWA, będące przedmiotem badań podjętych w recenzowanej rozprawie doktorskiej.

Ocena rozprawy

Treść stanowiących rozprawę doktorską publikacji pracy jest zgodna z tytułem i obejmuje analizę potencjału biowęgla do remediacji zanieczyszczonej gleby. Badania obejmowały doświadczenia polowe prowadzone w stacji doświadczalnej Bezek w województwie lubuskim. Obszar o określonych wymiarach został wypełniony glebą (pochodzącą z terenu wytypowanej koksowni w Dąbrowie Górniczej) oraz glebą zanieczyszczoną z dodatkiem AC i biowęgla w ilości 2%w/w. Wyniki uzyskane podczas badań zostały szczegółowo opisane w ośmiu, będących integralną całością pracy, publikacjach.

Dodatkowo rozprawa Pani mgr Pauliny Godlewskiej zawiera spis treści, w tym 6 ponumerowanych rozdziałów, zawierających: spis publikacji będących przedmiotem rozprawy, aktualny stan wiedzy w omawianym temacie, cel i zakres badań, ogólny opis metod zastosowanych w badaniach, badania własne oraz wnioski. W rozdziale 5 Autorka w sposób syntetyczny zawarła najważniejsze informacje wynikające z Jej pracy naukowej, a ich rozwinięcie można znaleźć w załączonych artykułach.

Ponieważ zasadniczą część rozprawy stanowią opublikowane prace, stąd też one stanowią główną część rozprawy.

Publikacje D1 i D2 obejmują zagadnienia dotyczące eksperymentu polowego, w szczególności analizę zmian zawartości biodostępnej frakcji WWW w glebie zanieczyszczonej z dodatkiem AC i biowęgla. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono iż dodatek AC i biowęgla spowodował znaczne obniżenie zawartości biodostępnej frakcji zanieczyszczeń WWA w glebie. Tendencja ta dotyczyła zarówno związków 5- i 6-ciopierścieniowych (od 54-100%), ale również 2-pierścieniowych (8-25%). Wykazano również, iż zawartość $C_{acc}WWA$ ulegała dalszemu zmniejszeniu, w miarę upływu czasu. Analizując wpływ AC i biowęgla na zawartość biodostępnej frakcji zanieczyszczeń WWA stwierdzono iż wpływ ten jest niewielki, w początkowym okresie ekspozycji, jednak tendencja ulegała zmianie dla AC w całym 18 miesięcznym okresie badań. Jednocześnie stwierdzono, iż dodany do gleby AC i biowęgiel przyczynił się do zwiększenia dostępności składników odżywczych do roślin, przyczyniając się do jej remediacji. Publikacja sygnowana symbolem D3 dotyczy określenia wpływu dodatku biomasy do osadu ściekowego oraz wpływu zmiany gazu podczas pirolizy na wybrane, w tym przypadku właściwości adsorpcyjne biowęgla względem fenantrenu i pirenu. Badania adsorpcji przeprowadzono metodą statyczną opisując dane empiryczną modelem Freundlicha, wybierając go z czterech testowanych w tym celu modeli adsorpcji. Stwierdzono, iż na właściwości adsorpcyjne otrzymanych biowęgla miała wpływ zmiana warunków pirolizy poprzez zastosowanie ditlenku węgla w miejsce stosowanego wcześniej azotu. Zastosowanie CO_2 jako atmosfery prowadzenia procesu poskutkowało otrzymaniem materiału o wyższym powinowactwie adsorpcyjnym, zarówno biowęgla otrzymanych z osadów ściekowych, jak i ich mieszaniny z wikliną względem PHY i PYR.

Kolejna publikacja D4, jest pracą przeglądową aktualnego stanu wiedzy na temat substancji szkodliwych obecnych w biowęglu i ich potencjalnego, negatywnego wpływu na organizmy z różnych poziomów troficznych. Przedstawiono w niej również przegląd wpływu biowęgla na zawartość i toksyczność substancji szkodliwych w glebach nim wzbogacanych. Podkreślono iż, aplikacja biowęgla do gleby zwykle nie ma efektu toksycznego, a bardzo często stymuluje rośliny, aktywność bakterii i bezkręgowców. Efekt ten jest jednak ściśle uzależniony od rodzaju biowęgla (zwłaszcza od zastosowanego surowca i temperatury pirolizy) oraz zawartości zanieczyszczeń, pH, przewodności elektrycznej, a wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne oraz metale ciężkie są głównymi czynnikami odpowiedzialnymi za jego toksyczność.

W kolejnej, stanowiącej cykl publikacji (D5) przedstawiono wyniki badań pozwalające na określenie całkowitej i biodostępnej zawartości WWA w glebie, użyźnionej biowęglą otrzymanym z osadu ściekowego lub osadu ściekowego z dodatkiem wikliny, której produkt pirolizy badany był we wcześniejszych pracach. W artykule opisano również wpływ temperatury pirolizy na zawartość całkowitej zawartości WWA w otrzymanym pirolizacie. Badania miały na celu określenie trwałości (na podstawie ekstrahowalnego C_{tot}) i biodostępności (na podstawie swobodnie rozpuszczonej zawartości, C_{free}) WWA w glebie wzbogaconej otrzymanym biowęglą. Zawartość i zmiany WWA różniły się między eksperymentem z biowęglą SL, biowęglą pochodzącym z SL i biowęglą pochodzącym z SLW. W glebie z biowęglą pochodzącym z SLW straty WWA C_{tot} $\Sigma 16$ były niższe (od 13 do 38%) niż w glebie z biowęglą pochodzącym z SL (od 27 do 74%). W porównaniu do C_{tot} , odwrotny trend zaobserwowano dla WWA C_{free} . Obniżenie zawartości WWA C_{free} w glebie z biowęglą SLW było wyższe lub podobne (od 4 do 18%) do strat WWA C_{free} w glebie z dodatkiem biowęgla SL. Różnice wynikały z różnic we właściwościach fizycznych i chemicznych otrzymanych biowęgla, które wpłynęły na trwałość i biodostępność badanych związków.

Celem badań przedstawionych w pracy D6 było porównanie toksyczności gleby z zawartością węgla otrzymanego dodatkiem LS oraz LS i biomasy. Ocenie poddano fazę stałą oraz odcieki otrzymane z gleb poddanych badaniom. Toksyczność oceniano w stosunku do wybranych grup organizmów, spośród reprezentantów różnych ogniw łańcucha troficznego. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano iż toksyczność biowęgla determinowana jest głównie grupą organizmu, w mniejszym stopniu koreluje z terminem badań czy temperaturą procesu pirolizy. Wykazano, iż w większości próbek bardziej toksycznym dodatkiem był biowęgiel otrzymany z osadów ściekowych.

Tematycznie powiązana publikacja D7 obejmuje określenie całkowitej i biodostępnej zawartości WWA w glebie w atmosferze azotu lub ditlenku węgla oraz wpływ temperatury pirolizy na właściwości biowęgla otrzymanego z SL lub SL z dodatkiem biomasy, w tym przypadku wikliny. Wykazano, iż zamiana gazu nośnego z N_2 na CO_2 przyczyniła się do zwiększenia strat C_{tot} WWA w glebie dla węgla otrzymanego wyłącznie z osadu ściekowego, jak również dla biowęgla



otrzymanego z osadu ściekowego z dodatkiem wikliny. Bazując na otrzymanych danych stwierdzono, że za różnice WWA odpowiadały właściwości otrzymanych biowęgli, takie jak: powierzchnia właściwa oraz porowatość, poprzez obniżenie adsorpcji WWA, zwiększając tym samym podatność WWA na biodegradację.

W pracy D8 przedstawiono wyniki badań pozwalających na określenie toksyczności biowęgli otrzymanych w równej temperaturze i z zastosowaniem różnych gazów nośnych. Surowiec biowęgli stanowił osad ściekowy lub osad ściekowy z biomasą, jako dodatek do gleby w długotrwałym, trwającym 180 dni eksperymencie wazonowym. Testy przeprowadzono dla wybranych organizmów. Zamiana gazu nośnego z azotu na ditlenek węgla podczas procesu pirolizy przyczyniła się do obniżenia toksyczności otrzymanych biowęgli, szczególnie w długoterminowych cyklach badawczych.

Wnioski stanowią najważniejsze zdaniem Autorki konkluzje wynikające z cyklu przeprowadzonych i zebranych prac badawczych.

W trakcie czytania rozprawy nasuwają się drobne uwagi, przedstawione poniżej, w mojej opinii najistotniejsze:

- Nie jest jasne kto jest autorem Rysunków 1-6, przedstawionych na stronach 4-15. Oczywiście wydaje się, że Autorka rozprawy, szczególnie tych, gdzie zawarte są zdjęcia własne, jednak w kilku z nich, jak rysunek 1, 2, 3 zalecane jest wskazanie źródła;
- Wykaz stosowanych skrótów, zdaniem recenzenta powinien brzmieć: Wykaz ważniejszych stosowanych skrótów, ponieważ w tekście znajdują się skróty w nim nie zawarte;
- Moim zdaniem umieszczenie streszczenia po wnioskach jest stosowanym, ale niezbyt praktycznym zwyczajem redakcji prac, bowiem gdy czytelnik przeczyta rozprawę streszczenie wydaje się być zbyteczne;
- W rozdziale 5 Autorka pominęła omówienie publikacji D4. Ponieważ jest umieszczona w dysertacji czytelnik ma możliwość zapoznania się z jej treścią, jednak układ rozdziału wskazuje iż powinna się w nim znaleźć, więc jest to zapewne niedopatrzenie podczas redakcji pracy;
- Rozdział 6 – WNIOSKI stanowi zbiór konkluzji wybranych z publikacji. Według mnie zasadne byłoby szersze przedstawienie czy omówienie tych szczególnie istotnych, na przykład w formie porównania czy też podsumowania całego obszaru przeprowadzonych badań w kontekście otrzymanych wyników.

Powyższych uwag nie należy odczytywać jako zarzutów, gdyż należy podkreślić, iż temat jest bardzo aktualny, przeprowadzone przez Autorkę badania bardzo ciekawe i istotne zarówno w aspekcie naukowym jak i ich potencjalnego zastosowania. Uzupełniają lukę w literaturze zarówno w obszarze samego procesu otrzymywania biowęgli, jak również w aspekcie gospodarki o obiegu zamkniętym oraz środowiskowym.

Poniżej komentarze i uwagi, o których wyjaśnienie poproszę podczas publicznej obrony:

- 1) Na stronie 26 Autorka powołuje się na różnice w mechanizmie wiązania/adsorpcji WWA przez otrzymane biowęgle. Proszę o wyjaśnienie mechanizmu o którym mowa, bowiem w publikacji D5, której dotyczy zagadnienie mechanizm nie został opisany;
- 2) Proszę o wyjaśnienie jak rozumieć opisane na stronie 28 zmiany strat C_{tot} szacowane na 206%;
- 3) Czy badano wpływ pogody (warunki meteorologiczne) na powtarzalność otrzymanych wyników;
- 4) Proszę o wyjaśnienie metodologii oznaczania całkowitej zawartości WWA, opisaną w rozdziale 4.4. Czy jest to metodologia zaproponowana przez Autorkę, opracowanie literaturowe, czy zaczerpnięta z publikacji 48;
- 5) Czy kierowała się Autorka proponując indywidualne warunki pirolizy?

Powyższe uwagi nie umniejszają wartości pracy doktorskiej, a recenzowana praca wnosi wiele elementów nowości naukowej, zarówno w części eksperymentalnej jak i teoretycznej. Analiza uzyskanych przez Doktorantkę wyników przynosi wiele wartościowych informacji, zarówno możliwych do dalszego wykorzystania w pracach eksperymentalnych jak i aplikacyjnych. Na podkreślenie zasługuje opracowanie obszernych wyników badań w renomowanych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym i wysokim współczynniku oddziaływania, co czyni Autorkę rozpoznawalną na arenie międzynarodowej w tematyce syntezy i aplikacji biowęgla. Rozprawa została napisana poprawnie. Wyróżnia się biegłość Autorki w doborze materiału, zaplanowaniu eksperymentu oraz analiza uzyskanych wyników doświadczalnych.

Sformułowany cel naukowy został przez Doktorantkę osiągnięty. Mimo drobnych uwag o charakterze dyskusyjnym pracę oceniam wysoko.

Wniosek końcowy

Stwierdzam, że przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr Pauliny Godlewskiej spełnia wymagania zawarte w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. Stwierdzenie to upoważnia mnie do przedstawienia Wysokiej Radzie Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie wniosku o dopuszczenie mgr Pauliny Godlewskiej do publicznej obrony.

Katarzyna Łasbaska