Katolicki Uniwersytet Lubelski Jana Pawła II

Wydział Biotechnologii i Nauk o Środowisku

Instytut Biotechnologii

ul. Konstantynów 1I

20-708 Lublin

prof. dr hab. Piotr Staszczuk

e-mail: pstaszczuk@kul.pl

Recenzja pracy doktorskiej mgr Marty Cybulak

pt.: *„Wpływ dodatku biowęgla na właściwości fizykochemiczne i kwasy humusowe gleby pod użytkiem zielonym i ugorem czarnym"* wykonanej w Instytucie Agrofizyki im. Bohdana Dobrzyńskiego Polskiej Akademii Nauk w Lublinie

Przedstawiona do oceny praca doktorska pt.: *„Wpływ dodatku biowęgla na właściwości fizykochemiczne i kwasy humusowe gleby pod użytkiem zielonym i ugorem czarnym"* stanowi kontynuację badań właściwości fizykochemicznych biowęgla i jego dodatku na zmiany parametrów gleb prowadzanych przez Zakład Fizykochemii Materiałów Porowatych Pani Profesor Zofii Sokołowskiej.

Przedmiotem dysertacji są fizykochemiczne badania podstawowe i utylitarne (polowe) nad procesami przywracania ugorom funkcji rolniczej poprzez wprowadzenie biowęgla do gleby. Jest to materiał w pewnym sensie analogiczny do dawanego do gleby kompostu, torfu, kory lub tzw. *terra preta*, stosowanej powszechnie w wielu krajach Ameryki Południowej do użyźniania gleby. Jako główny cel pracy Doktorantka postawiła sobie zadanie poznanie wpływu w/w materiału na właściwości powierzchniowe gleby i na glebową substancję organiczną. Mgr Marta Cybulak wybrała bardzo trudne do zbadania obiekty, które są układami niejednorodnymi, polidyspersyjnymi, wielofazowymi i wieloskładnikowymi. Biowęgiel (z ang. *biochar*) jest to produkt węglowy (podobnie jak węgiel drzewny) powstający z odpadów organicznych otrzymywany w procesie pyrolizy. Jest materiałem podobnym do powszechnie znanego węgla drzewnego, otrzymywanym w procesie termolizy, czyli procesu podobnego do suchej destylacji biomasy różnego pochodzenia. Biowęgiel ma nie tylko ujednorodniony skład chemiczny pod względem wyjściowego surowca, lecz przede wszystkim posiada mocno rozwiniętą wewnętrzną strukturę mikro- i mezoporów, zwłaszcza większa powierzchnię właściwą w porównaniu z glebą wziętą do analizy w dysertacji.

Praca doktorska podzielona jest tradycyjnie na dwie części: literaturową i doświadczalną. Składa się z 9 rozdziałów oraz streszczenia w języku polskim i angielskim, liczy 122 strony, 33 rysunki, 26 tabel, i 180 cytowań literatury. We wstępie Autorka opisała problemy odłogowania gruntów uprawnych, ich rekultywację i zagospodarowanie odpadów w kierunku rolnictwa ekologicznego. Dobrym rozwiązaniem tego problemu dotyczącego rolnictwa i ochrony środowiska może być biowęgiel, który po wprowadzeniu do gleby pozwala na długookresowe magazynowanie węgla jako pierwiastka, stabilnego przez długi okres pod względem chemicznym.

Celem pracy była analiza przydatności biowęgla jako dodatku polepszającego właściwości gleb, a zwłaszcza w przywracaniu ugorom funkcji rolniczych. Mgr Marta Cybulak bardzo umiejętnie uzasadniła konieczność podjęcia badań stanowiący przedmiot ocenianej rozprawy doktorskiej. Powyższe, bardzo ambitne zadanie zrealizowano poprzez przeprowadzenie kompleksowych badań analitycznych, min. całkowitej niejednorodności powierzchni gleby, biowęgla i gleby wzbogaconej biowęglem. Niejednorodność powierzchni ciał stałych (geometryczna i energetyczna) jest podstawową właściwością fizykochemiczną ciał stałych, która jest przedmiotem zainteresowań wielu badaczy pod względem teoretycznym jak i eksperymentalnym. Jest określana różnymi metodami i technikami pomiarowymi, najczęściej parametry oblicza się z pomiarów adsorpcyjnych metodą statyczną i/lub dynamiczną oraz metodami chromatograficznymi.

Rozprawa rozpoczyna się wstępem, w którym Autorka uzasadniła istotę i znaczenie podjętych badań oraz przedstawiła ogólne założenia pracy. W części literaturowej doktoratu przedstawione są podstawowe dane nt. właściwości fizycznych i chemicznych biowęgla, gleby i gleby modyfikowanej biowęglem. Doktorantka podała kluczowe informacje dotyczące ugorów, substancji organicznych gleby oraz otrzymywania, właściwości i zastosowania biowęgla w rolnictwie, energetyce, przemyśle materiałów budowlanych i izolacyjnych oraz metalurgicznym, chemicznym, elektronicznym i kosmetycznym. Część literaturowa pracy jest napisana zwięźle. Doktorantka wykazała się dużą wiedzą teoretyczną oraz umiejętnością prawidłowego doboru źródeł literaturowych oraz selekcją informacji.

Bardzo duże wrażenie robi zakres podjętych przez Doktorantkę badań doświadczalnych, zarówno laboratoryjnych jak i polowych . W kolejnych rozdziałach zostały szczegółowo omówione stosowane w pracy eksperymentalnej metody analitycznego oznaczania, wraz z zależnościami (równaniami) do obliczania, takich parametrów jak np.

pH, gęstość właściwa, skład pierwiastkowy, zawartość węgla pierwiastkowego i organicznego, straty prażenia, miareczkowania potencjometrycznego oraz sorpcji pary wodnej. Następnie Doktorantka opisała zastosowaną metodę ekstrakcji alkalicznej Schnitzera oraz przedstawiła badania kwasów humusowych i huminowych zawartych w glebie, biowęglu i glebie modyfikowanej biowęglem.

Wzięty do badań obiekt zawiera minerały nieorganiczne i organiczne (kwasy humusowe i huminowe) oraz jony wymienne. Jest bardzo trudnym obiektem do analitycznych badań fizykochemicznych. Z tego względu przeprowadzono trzy powtórzenia poszczególnych eksperymentów i wyniki uśredniano. Badania laboratoryjne i polowe wzięte z w ciągu 3-ch lat z 8 poborów w różnych 3-ch porach roku z 4-ch warstw i 2-ch głębokości zostały zaplanowane i wykonane z wielką starannością. Należy mocno podkreślić, że w doświadczeniach polowych występują trudne do wyjaśnienia odchylenia, są one bardzo trudne do przewidzenia i następnie do zinterpretowania. Godna uwagi jest kolejność przeprowadzonych badań laboratoryjnych 3-ch bardzo złożonych układów fizykochemicznych przedstawiona na Rys. 2 (str. 25). Doświadczenia zostały opisane w sposób staranny i klarowny, pozwalający na dokładne śledzenie kolejnych etapów badań i uzyskiwane postępy. Opis ten w pełni ujawnia logikę i systematyczność wykonywanych badań. Ze względu na bardzo dużą ilość 7 parametrów wziętych pod uwagę Autorka zastosowała analizę głównych składowych (PCA). Polega ona na zastąpieniu wejściowego zbioru skorelowanych cech przez niewielką liczbę nieskorelowanych głównych składowych stanowiących liniowe kombinacje obserwowanych zmian. Wykonano również analizę statystyczną przy pomocy programu Statistica 12.0, zaś poszczególne parametry poddano jednoczynnikowej analizie wariacyjnej (ANOVA). Dowodzi to umiejętności prawidłowego łączenia przez mgr Martę Cybulak teoretycznych i praktycznych aspektów analitycznych. W literaturze naukowej jest niewielka ilość doniesień dotyczących równoczesnego oznaczania i korelowania tak szerokiego spektrum badanych parametrów. Uzyskane przez Doktorantkę wyniki należy uznać za znaczącą nowość naukową i niewątpliwie duże osiągnięcie badawcze.

Wykonanie powyższych zadań wymagało od Autorki bardzo dużego nakładu pracy wykonanej w różnych porach roku (min. badania polowe) z odpowiednią starannością i dokładnością. Potrzebna jest tu wiedza interdyscyplinarna konieczna dla optymalnego doboru sprzętu, materiałów i technik pomiarowych w celu uzyskania wyników o jak najwyższej jakości. Dyskusja otrzymanych wyników jest przekonywująca i wyczerpująca, zaś

wyciągnięte wnioski są właściwe i trafne. Osiągnięte przez Doktorantkę rezultaty świadczą o tym, że taką wiedzę i umiejętności w pełni dysponuje.

Pomiary wielkości adsorpcji wody na badanych układach były bardzo ważnymi, podstawowymi analizami laboratoryjnymi. Umożliwiły wykreślenie izoterm adsorpcji, a następnie obliczenia szeregu parametrów opisujących niejednorodność geometryczną (związaną z porowatością materiału) i energetyczną (ze względu na różne centra aktywne powierzchni) badanych ciał stałych. Wielkość powierzchni właściwej oszacowano na podstawie teorii polimolekurarnej adsorpcji BET przy określonych założeniach.

Wyniki pomiarów zamieszczone są na rysunkach i w tabelach opatrzonych poprawnymi i wyczerpującymi podpisami. Zostały umiejętnie opisane, porównane, skorelowane i zinterpretowane. Na podstawie danych eksperymentalnych wyciągnięte zostały interesujące wnioski. Opracowana dysertacja świadczy to o rozległych zainteresowaniach naukowych Autorki, umiejętności operowania i zaplanowania eksperymentów zarówno pod względem teoretycznym jak i praktycznym. Poszczególne rozdziały opisujące badania eksperymentalne i ich interpretacja są zakończone 9-cioma tzw. *wstępnymi podsumowaniami*. Na podstawie uzyskanych wyników badań Doktorantka sformułowała w nich spójne i logiczne 34 wnioski. Dysertacja kończy się podsumowaniem, 6-cioma wnioskami końcowymi i spisem literatury.

Z obowiązku recenzenta przedstawiam zauważone drobne uwagi formalne, które jedynie wymagają pewnej dyskusji pomiędzy specjalistami agrofizyki i fizykochemii powierzchni ciał stałych.

1. W pracy doktorskiej zabrakło informacji nt. opłacalności zastosowania w ogrodnictwie i/lub rolnictwie ekologicznym dodatku biowęla do gleby biorąc pod uwagę jego cenę w porównaniu z ceną nawozów NPK (cena biowęgla wynosi ok. 6-9 zł/kg, Polifoski ok. 160-200 zł za 100 kg).

2.Uwaga edytorska dot. wykresów. Ze względu na pokrywanie się krzywych (np. zmiany pH na Rys. 4-5 oraz przebiegi izoterm adsorpcji na Rys. 7-10) są trudności z odczytaniem danych liczbowych. Z tego względu powinny być powiększone.

3. W pracy doktorskiej Autorka użyła kilka określeń dot. zjawisk adsorpcji i porowatości innej niż nomenklatura podana w podręczniku-elementarzu Profesora J. Ościka ***Adsorpcja***

(Rozdz. 9. Literatura, poz. 113). Zauważyłem również kilka drobnych błędów edytorskich i technicznych. A mianowicie:

A: na str. 31:

-/ parametr *...maksymalna higroskopijność...*- jest określany najczęściej jako pojemność adsorpcyjna (sorpcyjna) materiałów, którą również używa Autorka min. na str. 64 (w 13-tym wierszu od góry),

B: na str. 55:

-/ 10 wiersz od dołu: *...utrzymywała sie na...* – utrzymywała się na,

C: na str. 60:

-/ 19 wiersz od góry: *...niskie średnie adsorpcji dla gleby...* – niskie średnie wartości energii adsorpcji,

D: na str. 61:

-/ *powierzchnia przestworów* w obrębie cząstek glebowych – powierzchnia przestrzeni miedzy ziarnami,

E: na str. 84:

-/ Wstępne podsumowanie poz. 1-sza: *...dominują pory mniejsze o rozmiarach 1 do 20 nm.* – czyli mikro- i mezopory.

D: na str. 85:

-/ *...cienka powłoczka przylegająca do...*, *...jest to woda nieruchoma...* - w literaturze określa się ją jako tzw. *vicinal water,* czyli woda związana z powierzchnią ciał stałych o zmienionych właściwościach fizykochemicznych,

-/ *...siła molekularna wiążąca ją z glebą...*- czyli oddziaływania wiązaniami wodorowymi wody z glebą, o czym pisze Autorka na str. 69 (12 wiersz od góry),

-/ *...gleba jest w stanie pochłonąć z...*- gleba jest w stanie zaadsorbować z...

Chciałbym mocno podkreślić, że wymienione wyżej drobne uchybienia nie wpływają w istotny sposób na bardzo wysoką wartość merytoryczną i moją ocenę niniejszej pracy.

Rozprawa została zredagowana w sposób bardzo staranny. Układ treści jest logiczny i spójny, zakres pracy jest bardzo obszerny, co świadczy o dużej pracowitości i konsekwencji Autorki w realizacji postawionego celu. Wyniki eksperymentalne zostały poprawnie opisane biorąc pod uwagę aktualny stan wiedzy zamieszczony w najnowszej cytowanej literaturze o obiegu światowym. Mgr Marta Cybulak dokonała prawidłowej interpretacji i korelacji dużej liczby danych eksperymentalnych, co wynika z biegłej znajomości metod badawczych. Jestem pod wrażeniem tak dużego materiału eksperymentalnego.

Wniosek końcowy

Praca doktorska mgr Marty Cybulak jest wartościowym i oryginalnym opracowaniem naukowym. Wyniki badań wzbogacają wiedzę szeroko rozumianej interdyscyplinarnej agrofizyki. Praca charakteryzuje się wielkim ładunkiem naukowym, a także dużą potencjalną wartością aplikacyjną opracowanych metod i procedur analitycznych. Autorka wykazała się umiejętnością zaplanowania i wykonania eksperymentów laboratoryjnych i polowych, interpretowania i krytycznej dyskusji wyników badań oraz formułownia logicznych wniosków. Jest już dojrzałym pracownikiem naukowym o dużej samodzielności naukowej i badawczej. Swobodnie porusza się w zagadnieniach agrotechnicznych i analitycznych. Doktorantka posiada umiejętności rozwiązywania problemów metodologicznych i doświadczalnych, a także jest pracowita o dużej rzetelności naukowej.

Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska mgr Marty Cybulak pt. *„Wpływ dodatku biowęgla na właściwości fizykochemiczne i kwasy humusowe gleby pod użytkiem zielonym i ugorem czarnym"* **spełnia wymagania** stawiane przez Ustawę z dn.14.03.2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. Nr 65 z dn. 1.04.2003 r., poz. 595).

W związku z powyższym wnoszę do Wysokiej Rady Naukowej Instytutu Agrofizyki PAN w Lublinie o dopuszczenie mgr Marty Cybulak do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, biorąc pod uwagę bardzo wysoki poziom merytoryczny rozprawy i obfitość materiału eksperymentalnego wnioskuję do Wysokiej Rady o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Marty Cybulak.

Lublin, dn. 16.07.2018 r.

Kierownik
Katedry Biomateriałów
prof. dr hab. Piotr Staszczuk