

GIG Instytut Badawczy w Katowicach



ROZPRAWA DOKTORSKA

**OCENA MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA
STABILIZOWANYCH ODPADÓW BIODEGRADOWALNYCH
NA TERENACH POPRZEMYSŁOWYCH**

mgr inż. Angelika Więckol – Ryk

Promotor:

prof. dr hab. inż. Barbara Białecka

Promotor pomocniczy:

dr inż. Maciej Thomas

Katowice, 2022 r.

Badania prowadzono w ramach działalności statutowej GIG, z wykorzystaniem środków finansowych pochodzących z subwencji na utrzymanie i rozwój potencjału badawczego, przyznanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz Fundusz Badań Własnych GIG, jak również w ramach realizacji międzynarodowego projektu badawczego pt.: Opracowanie produktu stanowiącego substytut rudy fosforanowej (*Design of a Product for Substitution of Phosphate Rocks – DEASPHOR*) finansowanego przez ERA-MIN2 Joint Call 2017 wraz z jednostką współfinansującą Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

Realizacja prac statutowych, uwzględniała otwarcie przewodu doktorskiego oraz dokończenie pracy doktorskiej pt.:

- *Ocena bezpieczeństwa ekologicznego oraz możliwości odzysku fosforu z bioodpadów po ich dezaktywacji biologicznej* (nr 11382019-140, okres realizacji 01.01.2019-31.12.2019);
- *Opracowanie metodologii oceny przydatności stabilizowanych odpadów biodegradowalnych do wzbogacenia podłoża na terenach przemysłowych* (nr 11331021-140, okres realizacji 01.01.2021-31.12.2021).



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego



Narodowe Centrum
Badań i Rozwoju

Badania przeprowadzono z wykorzystaniem aparatury badawczej i sprzętu laboratoryjnego będących na wyposażeniu Zakładu Monitoringu Środowiska GIG tj.: Laboratorium Przeróbki Kopaliny i Gospodarki Odpadami, Laboratorium Odpadów Analiz Stałych, Laboratorium Analiz Wód i Ścieków oraz Pracowni Analiz Ekologicznych.

*Serdeczne podziękowania i wyrazy uznania za poświęcony czas, nieocenioną pomoc oraz opiekę naukową **Pani prof. dr hab. Barbarze Białeckiej**.*

*Bardzo dziękuję **Panu dr inż. Maciejowi Thomas** za wielkie zaangażowanie, cenne wskazówki merytoryczne oraz wsparcie, zarówno podczas redagowania publikacji naukowych jak i rozprawy doktorskiej.*

*Składam serdeczne podziękowania **Koleżankom i Kolegom** z Zakładu Monitoringu Środowiska za pomoc oraz możliwość przeprowadzenia badań z wykorzystaniem infrastruktury znajdującej się na wyposażeniu Zakładu.*

Dziękuję mojej Rodzinie za ogromne wsparcie oraz motywację do działania.

SPIS TREŚCI

1 Wstęp.....	6
1.1 Sformułowanie problemu badawczego	7
1.2 Cele i teza pracy	8
1.3 Przedmiot badań.....	9
1.4 Metodologia prowadzenia badań	10
2 Źródła, właściwości oraz metody przetwarzania odpadów biodegradowalnych	13
2.1 Źródła odpadów biodegradowalnych	13
2.2 Parametry fizykochemiczne odpadów biodegradowalnych	16
2.3 Parametry mikrobiologiczne odpadów biodegradowalnych	18
2.4 Metody przetwarzania odpadów biodegradowalnych	21
3 Problematyka rekultywacji terenów przemysłowych.....	28
3.1 Zagrożenia zdrowotne i środowiskowe	28
3.2 Wykorzystanie odpadów biodegradowalnych do rekultywacji terenów przemysłowych.....	34
3.3 Biodostępność składników odżywczych w roztworze glebowym	36
4 Charakterystyka i zastosowanie nieorganicznych związków nadtlenowych w inżynierii środowiska	41
4.1 Właściwości fizykochemiczne nieorganicznych związków nadtlenowych	41
4.2 Mechanizm działania nieorganicznych związków nadtlenowych.....	44
4.3 Zastosowanie związków nadtlenowych do usuwania zanieczyszczeń ze środowiska	46
5 Podsumowanie badań literaturowych	50
6 Metodyka badań laboratoryjnych	55
6.1 Materiały do badań.....	55
6.2 Badania parametrów fizykochemicznych oraz substancje do stabilizacji chemicznej odpadów biodegradowalnych.....	56
6.2.1 Metodyka badań fizykochemicznych i zastosowana aparatura.....	56
6.2.2 Substancje do stabilizacji chemicznej odpadów biodegradowalnych.....	58
6.3 Badania mikrobiologiczne oraz optymalizacja procesu stabilizacji chemicznej odpadów biodegradowalnych	58
6.3.1 Oznaczanie liczby mikroorganizmów w odpadach biodegradowalnych	58
6.3.2 Dobór substancji do stabilizacji chemicznej odpadów biodegradowalnych	60
6.3.3 Optymalizacja procesu stabilizacji odpadów z wykorzystaniem metody powierzchni odpowiedzi (RSM).....	61
6.4 Badania parametrów fizykochemicznych popiołów uzyskanych ze spalania odpadów biodegradowalnych	63
6.5 Badania biodostępności składników mineralnych i zanieczyszczeń.....	65
6.5.1 Przygotowanie ekstraktów wodnych z odpadów i gleb testowych	65
6.5.2 Oznaczanie zawartości fosforu w formie biodostępnej dla roślin	65
6.6 Badania fitotoksyczności mieszanek glebowych z dodatkiem stabilizowanych odpadów biodegradowalnych	66
6.6.1 Przygotowanie odpadów stabilizowanych i mieszanek glebowych.....	66
6.6.2 Badania fitotoksyczności gleb z zastosowaniem organizmów wskaźnikowych.....	67

6.6.3	Badania przyrostu biomasy wybranych roślin testowych.....	68
7	Wyniki badań laboratoryjnych.....	70
7.1	Ocena parametrów fizykochemicznych odpadów biodegradowalnych i gleb testowych ...	70
7.1.1	Wyniki badań odpadów biodegradowalnych.....	70
7.1.2	Wyniki badań gleb testowych.....	71
7.2	Ocena parametrów fizykochemicznych popiołów z odpadów biodegradowalnych.....	72
7.3	Optymalizacja parametrów procesu stabilizacji chemicznej odpadów biodegradowalnych.....	78
7.3.1	Ocena parametrów mikrobiologicznych odpadów biodegradowalnych.....	78
7.3.2	Dobór bioaktywnych związków nadtlenowych do stabilizacji chemicznej odpadów biodegradowalnych.....	80
7.4	Opracowanie modelu matematycznego w zakresie optymalizacji parametrów procesu stabilizacji chemicznej.....	83
7.4.1	Optymalizacja procesu stabilizacji chemicznej odpadów biodegradowalnych z użyciem nadwęglanu sodu.....	84
7.4.2	Optymalizacja procesu stabilizacji chemicznej odpadów z użyciem nadtlenku wapnia.....	91
7.4.3	Optymalizacja procesu stabilizacji chemicznej odpadów z użyciem wodorotlenku wapnia.....	99
7.5	Wpływ dodatku stabilizowanych odpadów biodegradowalnych na biodostępność składników odżywczych w środowisku wodno-gruntowym.....	107
7.5.1	Analiza fizykochemiczna ekstraktów wodnych z odpadów biodegradowalnych... ..	107
7.5.2	Analiza fizykochemiczna wyciągów wodnych gleb z dodatkiem stabilizowanych odpadów biodegradowalnych.....	109
7.5.3	Ocena wpływu stabilizowanych odpadów biodegradowalnych na biodostępność fosforu.....	115
7.6	Ocena wzrostu roślin testowych na glebach z dodatkiem stabilizowanych odpadów biodegradowalnych.....	116
8	Dyskusja wyników przeprowadzonych badań.....	128
9	Opracowanie metodologii oceny przydatności stabilizowanych odpadów biodegradowalnych na terenach przemysłowych.....	136
10	Podsumowanie, wnioski i elementy do doskonalenia.....	139
	Bibliografia.....	143
	Streszczenie.....	156
	Summary of dissertation.....	157
	Spis tabel.....	158
	Spis rysunków.....	160

1 Wstęp

Wzrastający popyt na globalną konsumpcję produktów drobiowych związany jest z powstawaniem coraz większej ilości odpadów organicznych, które zgodnie z zasadą zrównoważonego rozwoju powinny być odpowiednio zagospodarowane. Składowanie produktów ubocznych z chowu i hodowli drobiu kurzego, stanowi poważny problem dla środowiska i niesie ryzyko skażenia gleb i wód gruntowych, co w konsekwencji może skutkować wystąpieniem chorób u ludzi i zwierząt. Pomiot drobiowy (termin przyjęty dla odchodów ptactwa drobiowego zbieranych z pomieszczeń inwentarskich) znajduje rolnicze zastosowanie jako nawóz organiczny stosowany w dawkach 10 - 15 Mg/ha w przeliczeniu na suchą masę (s.m.). Skład chemiczny pomiotu z ferm drobiowych, pozwala na ich wykorzystanie do rekultywacji gleb ubogich w składniki mineralne i materię organiczną. Niemniej jednak, charakterystyka mikrobiologiczna odpadów drobiowych i wynikające z niej ryzyko biologicznego skażenia środowiska, wymaga podjęcia działań technicznych i prawnych, które pozwolą na skuteczne unieszkodliwienie lub przetworzenie pomiotu w celu jego gospodarczego wykorzystania.

Spośród dostępnych możliwości skutecznego zagospodarowania pomiotu drobiowego wymienia się jego spalanie, pirolizę i zgazowanie. Proces spalania znalazł zastosowanie na skalę przemysłową do produkcji energii cieplej, a uzyskany w procesie termicznego przetwarzania popiół, może być wykorzystany jako nawóz, ze względu na wysoką zawartość związków fosforu i potasu. Szczególnie odzysk fosforu z pomiotów drobiowych, ma ogromne znaczenie dla poszukiwania nowych alternatyw pozyskania tego pierwiastka, z innych źródeł niż będących na wyczerpaniu naturalnych złóż fosforytów. Konieczność zagospodarowania odpadów biodegradowalnych oraz rosnące zapotrzebowanie na energię ze źródeł odnawialnych, wpłynęło także na wykorzystanie pomiotu drobiowego, jako surowca do wytwarzania biogazu w procesie fermentacji beztlenowej.

Problem zagospodarowania odpadów drobiowych wyzwała wiele kontrowersji społecznych i stanowi wyzwanie dla współczesnej inżynierii środowiska, czego dowodem są liczne badania i publikacje naukowe. Pomimo ciągłego postępu technologicznego, w zakresie przetwarzania powstających na dużą skalę odpadów biodegradowalnych w postaci pomiotu drobiowego, nadal nie udało się całkowicie wykorzystać ich potencjału surowcowego.

Wykorzystanie pomiotu drobiowego do celów nawozowych, stwarza nie tylko możliwość poprawy żyzności gleb rolniczych, ale pozwala również na rekultywację gruntów zanieczyszczonych intensywną działalnością przemysłową. W celu przywrócenia różnorodności biologicznej terenów zdegradowanych, intensywnym rozwojem przemysłu, konieczne jest zoptymalizowanie odczynu podłoża glebowego, dostarczenie materii organicznej i składników pokarmowych dla roślin oraz zmniejszenie ilości zanieczyszczeń w postaci metali ciężkich i węglowodorów.

W związku z powyższym, wykorzystanie odpowiednio przetworzonych i ustabilizowanych odpadów w postaci pomiotu drobiowego, do wzbogacania gleb na terenach poprzemysłowych, wydaje się być zasadnym i rozwojowym. Pozwoli ono nie tylko na bezpieczne zagospodarowanie odpadów powstających podczas chowu i hodowli

drobiu, ale również stworzy możliwość odtworzenia i poprawy warunków funkcjonowania siedlisk naturalnych na terenach przemysłowo zdegradowanych.

1.1 Sformułowanie problemu badawczego

Jednym z istotnych problemów związanych z intensyfikacją produkcji drobiu jest konieczność zagospodarowania powstających w szybkim tempie odpadów pochodzenia zwierzęcego. Podobną tendencję wzrostową wytwarzania tego rodzaju odpadów obserwuje się również w polskiej branży drobiarskiej, której konkurencyjność na tle innych krajów europejskich utrzymuje się aktualnie na bardzo wysokim poziomie. Odpady drobiowe stanowią zagrożenie dla środowiska i wymagają unieszkodliwiania oraz odpowiedniego zagospodarowania, co jest zgodne z zasadą zrównoważonego rozwoju.

Tradycyjnie odpady biodegradowalne z ferm drobiowych są wykorzystywane jako nawozy organiczne w rolnictwie, co pozwala na wzbogacenie gleby w składniki mineralne i poprawę jej żyzności. Nawozy te charakteryzują się wysoką zawartością związków azotu (N), fosforu (P), potasu (K), wapnia (Ca), magnezu (Mg) i siarki (S), które są niezbędne do prawidłowego wzrostu i rozwoju roślin. Niemniej jednak, oprócz szeregu makro i mikrośladników odżywczych, w odpadach pochodzących z ferm drobiu znajduje się również znaczna ilość składników niepożądanych, do których zalicza się metale ciężkie, pozostałości antybiotyków i ich metabolitów, a także wiele gatunków mikroorganizmów chorobotwórczych. Wykorzystanie odpadów z ferm kurzych, jako nawozów organicznych, które nie spełniają wymogów prawnych i sanitarnych niesie ze sobą ryzyko skażenia gleby oraz wód gruntowych i powierzchniowych, co może mieć poważne skutki zdrowotne dla ludzi i zwierząt oraz stanowić zagrożenie dla organizmów wodnych.

Dane literaturowe wskazują, że dotychczas stosowane metody unieszkodliwiania odpadów z przemysłu drobiowego polegają głównie na ich kompostowaniu i higienizacji, z użyciem tradycyjnej metody wapnowania. Na znaczeniu zyskują także procesy pirolizy i spalania, które nie tylko ograniczają ilość przedmiotowych odpadów, ale również umożliwiają pozyskanie energii cieplnej. Przegląd literatury i analiza problemów związanych z potencjalnym wykorzystaniem odpadów biodegradowalnych do wzbogacenia gleb na terenach zdegradowanych działalnością przemysłową wskazała rozwiązania, których zastosowanie ze względu na wymogi prawne i dostępne techniki stabilizacji nie zawsze jest skuteczne. Niestety, procesy unieszkodliwiania odpadów z zastosowaniem metod spalania są nadal ekonomicznie nieopłacalne. Natomiast wadą procesu higienizacji z użyciem powszechnie stosowanych związków wapnia (CaCO_3 , CaO , Ca(OH)_2) jest znaczna utrata związków azotu, który w środowisku silnie alkalicznym, przechodzi do gazowego amoniaku (NH_3). Wydzielający się NH_3 wpływa negatywnie na jakość powietrza i ekosystemów wodnych i jest szkodliwy dla zdrowia ludzi oraz zwierząt. Pod wpływem działania związków wapnia, w procesie higienizacji pomiotu drobiowego, tworzą się także nierozpuszczalne związki fosforu, które są niedostępne dla systemu korzeniowego roślin.

Pomimo intensywnych badań oraz wielu publikowanych opracowań naukowych, problem unieszkodliwiania skażonych mikrobiologicznie odpadów drobiowych nie został w pełni rozwiązany. Wydaje się zatem uzasadnione przeprowadzenie badań, w celu opracowania alternatywnych i skutecznych metod stabilizacji odpadów pochodzenia

drobiowego, które umożliwiłyby uzyskanie produktów bezpiecznych dla środowiska i możliwych do zagospodarowania w obszarze gruntów zanieczyszczonych działalnością przemysłową. W celu wykorzystania odpadów do rekultywacji gleb, przetworzone produkty powinny spełniać odpowiednie wymagania normatywów prawnych, a ich charakterystyka fizykochemiczna powinna wskazywać na odpowiednią mobilność pierwiastków po zastosowaniu przetworzonego odpadu, która jest niezbędna dla prawidłowego rozwoju roślin.

W związku z powyższym, uzasadnione jest określenie możliwości zastosowania innych niż dotychczas sposobów higienizacji, których mechanizm działania związany jest tylko z zastosowaniem związków alkalizujących takich jak: CaO, Ca(OH)₂ i CaCO₃. Metody te umożliwiają wprawdzie skuteczne zmniejszenie liczby mikroorganizmów chorobotwórczych, zawartych w pomiotach drobiowych, ale jednocześnie obniżają biodostępność składników odżywczych dla roślin i zwiększają ryzyko zanieczyszczenia środowiska szkodliwym NH₃. Aby tego uniknąć, alternatywą może być zastosowanie związków przyjaznych dla środowiska (ang.: *green oxidizing compounds*), które są źródłem aktywnego tlenu i charakteryzują się skuteczną redukcją skażenia biologicznego, do poziomu niezagrożającego zdrowiu człowieka. Ponadto, aktywne związki nadtlenowe wprowadzone do gleby wraz z nawozami wykazują brak toksycznych produktów rozkładu, zwiększając przy tym biodostępność substancji mineralnych i materii organicznej dla roślin. Wykorzystanie wskazanych związków byłoby zgodne z zasadami opartymi na koncepcji zielonej chemii (ang.: *green chemistry*), jako strategii działań zmierzających do zmniejszenia zagrożeń środowiska przyrodniczego, opartą o ideę zrównoważonego rozwoju.

Zaproponowane rozwiązania unieszkodliwiania odpadów drobiowych, wykorzystują surowce ze źródeł odnawialnych, co wpisuje się w aktualną politykę Unii Europejskiej w zakresie „Pakietu gospodarki o obiegu zamkniętym”. Ponadto, przekształcenie odpadów w nawozy o wysokiej zawartości składników odżywczych (w tym m.in. związków fosforu), pozwala zastąpić nieodnawialne i będące na wyczerpaniu osadowe i morskie złoża fosforatów.

1.2 Cele i teza pracy

Głównym celem pracy było uzyskanie bezpiecznych dla środowiska ustabilizowanych odpadów biodegradowalnych oraz ich wykorzystanie do poprawy warunków glebowych na terenach zdegradowanych działalnością przemysłową. Dla tak sformułowanego celu głównego określono następujące cele poznawcze:

- opracowanie metod umożliwiających zmniejszenie liczby bakterii *Escherichia coli* z rodziny *Enterobacteriaceae* do poziomu wymaganego przez normatywy prawne;
- wykorzystanie metody powierzchni odpowiedzi (RSM, ang.: *Response Surface Methodology*) do optymalizacji parametrów procesów unieszkodliwiania odpadów poprzez ich stabilizację chemiczną;
- określenie rodzaju i ilości biodostępnych składników odżywczych w ekstraktach wodnych odpadów biodegradowalnych oraz ekstraktach gleb testowych;

- wykorzystanie testów fitotoksyczności, w celu oceny wschodu i wzrostu organizmów testowych, na glebach wzbogaconych dodatkiem odpadów stabilizowanych.

Sprecyzowanych zostało również szereg celów użytkowych pracy:

- identyfikacja i analiza możliwości wykorzystania bezpiecznych dla środowiska związków nadtlenowych (ang.: *solid peroxy compounds*) do stabilizacji chemicznej odpadów biodegradowalnych;
- charakterystyka mikrobiologiczna i fizykochemiczna odpadów biodegradowalnych na różnych etapach ich stabilizacji;
- optymalizacja parametrów stabilizacji chemicznej odpadów biodegradowalnych w funkcji czasu, temperatury i zawartości związków nadtlenowych;
- opracowanie autorskiej metodyki oceny przydatności stabilizowanych odpadów biodegradowalnych na terenach zanieczyszczonych działalnością przemysłową.

Sformułowano zatem następującą tezę pracy doktorskiej:

Istnieje możliwość unieszkodliwienia skażonych biologicznie odpadów drobiowych oraz ich wykorzystania do poprawy jakości gleb na terenach przemysłowych, przez zastosowanie bezpiecznych dla środowiska przyrodniczego metod stabilizacji chemicznej i termicznej.

1.3 Przedmiot badań

Przedmiotem badań było opracowanie bezpiecznych dla środowiska metod unieszkodliwienia odpadów biodegradowalnych, poprzez ich stabilizację chemiczną, z użyciem aktywnych związków nadtlenowych, a następnie wykorzystanie stabilizowanych odpadów do wzbogacenia gleb pochodzących z terenów zanieczyszczonych działalnością przemysłową. Jako odpad biodegradowalny i poddany przetworzeniu, wykorzystano materiał organiczny w postaci pomiotu drobiowego, pochodzącego z polskiej hodowli kur niosek.

Badania procesu biologicznego unieszkodliwiania odpadów biodegradowalnych, dotyczyły określenia skuteczności i warunków zastosowania dwóch nieorganicznych związków nadtlenowych, tj.: nadtlenku wapnia (CaO_2) i nadwęglanu sodu ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$). Z danych literaturowych wiadomo, że substancje te są silnymi utleniaczami i wykazują działanie biobójcze, wobec szeregu drobnoustrojów chorobotwórczych. Z tego powodu, dodatek związków nadtlenowych do skażonych mikrobiologicznie odpadów drobiowych, może zmniejszyć liczbę zawartych w tych odpadach bakterii, do poziomu wymaganego przez Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi, w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz. U. Nr 119, poz. 765). Zgodnie z wytycznymi przedstawionymi w powyższym rozporządzeniu, ocena czystości mikrobiologicznej odpadów po ich stabilizacji chemicznej, prowadzona była poprzez określenie liczby *Escherichia coli* (bakterii z rodziny *Enterobacteriaceae*) do poziomu dopuszczalnego, czyli poniżej 10^3 jtk/g (ilości jednostek tworzących kolonie bakterii na 1g pomiotu drobiowego). Równocześnie prowadzono optymalizację parametrów stabilizacji chemicznej odpadów

biodegradowalnych, z zastosowaniem tradycyjnie stosowanych związków wapnia, tj.: CaO i Ca(OH)₂.

Skuteczność stabilizowanych odpadów, do wzbogacenia gleb w składniki odżywcze i materię organiczną, potwierdzano przy pomocy wybranych badań fitotoksyczności, z udziałem roślinnych organizmów wskaźnikowych takich jak: gorczyca biała (*Sinapis alba* L.), pieprzyca siewna (*Lepidium sativum* L.) i sorgo (*Sorghum bicolor* L. Moench). Jako gleby testowe, zastosowano podłoża pochodzące z terenów zanieczyszczonych działalnością przemysłową, charakteryzujące się niską zawartością makroskładników odżywczych roślin i znaczącą zawartością metali ciężkich, takich jak cynk (Zn), kadm (Cd), chrom (Cr), miedź (Cu), nikiel (Ni), ołów (Pb) i żelazo (Fe). Badaniami objęto parametry fizykochemiczne gleb testowych oraz wyciągów wodnych z tych gleb, zarówno przed jak i po ich stabilizacji chemicznej, z użyciem aktywnych związków nadtlenowych.

Przeprowadzone badania, umożliwiły opracowanie autorskiej metodyki oceny przydatności unieszkodliwionych odpadów biodegradowalnych, do wzbogacenia podłoża na terenach poprzemysłowych.

1.4 Metodologia prowadzenia badań

W ramach realizacji pracy doktorskiej, prowadzono badania z zakresu unieszkodliwiania odpadów drobiowych przy zastosowaniu nieorganicznych związków nadtlenowych, wraz z oceną przydatności stabilizowanych odpadów do poprawy jakości gleb zanieczyszczonych działalnością przemysłową.

Przeprowadzone badania literaturowe umożliwiły analizę i porównanie dotychczasowych rozwiązań w zakresie procesów unieszkodliwiania i dalszego wykorzystania pomiotów zwierzęcych, stanowiących produkt uboczny wielkotowarowej produkcji drobiu kurzego. Dokonano oceny parametrów fizykochemicznych i mikrobiologicznych odpadów w postaci pomiotu drobiowego oraz oceny zagrożeń i uwarunkowań prawnych, wynikających z wykorzystania pomiotów do celów nawozowych. Analiza literaturowa umożliwiła dokonanie szczegółowej charakterystyki nieorganicznych związków nadtlenowych, wykorzystywanych dotychczas do usuwania zanieczyszczeń z gleb i wód powierzchniowych oraz ich właściwości biobójczych, wobec szkodliwych patogenów chorobotwórczych.

Pierwsza faza badań pozwoliła wskazać problemy, których rozwiązanie było kluczowe dla osiągnięcia postawionych celów pracy. Problematyka badawcza dotyczyła doboru biobójczych związków nadtlenowych (ang.: *solid peroxy compounds*), które w łatwy i bezpieczny sposób ulegają rozkładowi pod wpływem kontaktu z wodą, a ich produkty rozkładu nie stanowią zagrożenia dla środowiska przyrodniczego. Koniecznym było także określenie wpływu dodatku stabilizowanych chemicznie nawozów organicznych, na zmianę parametrów fizykochemicznych gleb poddanych wzbogaceniu. Na tej podstawie, przyjęto założenia do opracowania nowej i bezpiecznej dla środowiska metody stabilizacji pomiotów drobiowych do wzbogacenia podłoża na terenach zdegradowanych działalnością przemysłową.

W kolejnym etapie badań, przeprowadzono testy laboratoryjne w zakresie charakterystyki odpadów biodegradowalnych w postaci pomiotu drobiowego. Analizę wybranych parametrów fizykochemicznych i mikrobiologicznych odpadów prowadzono na każdym etapie stabilizacji chemicznej.

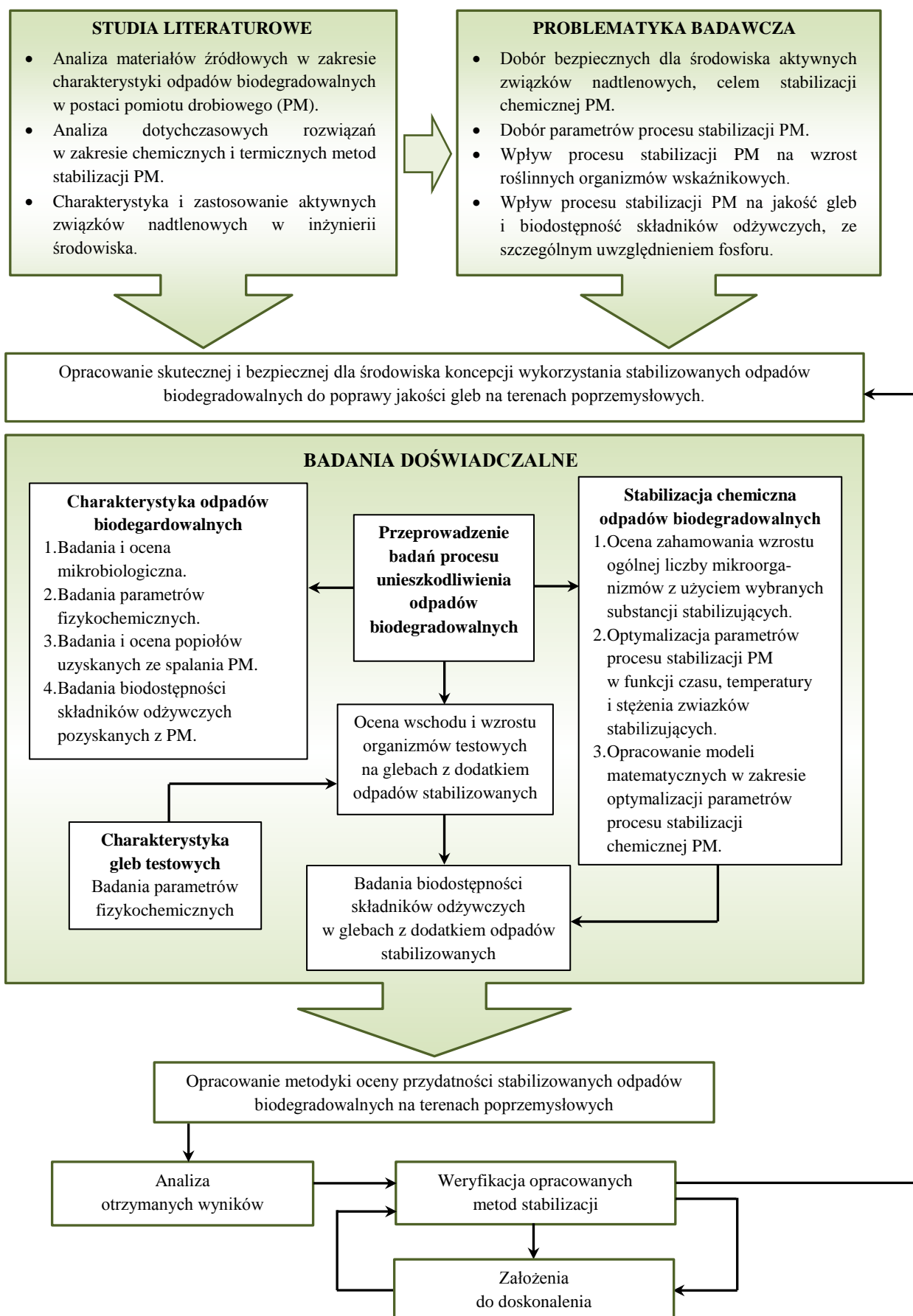
Następnie, przeprowadzono ocenę zahamowania wzrostu mikroorganizmów zawartych w pomiole drobiowym przy zastosowaniu aktywnych związków nadtlenowych, tj.: nadwęglanu sodu ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) i nadtlenu wapnia (CaO_2). Jako związki referencyjne wykorzystano substancje chemiczne stosowane podczas metod higienizacji odpadów zwierzęcych i osadów ściekowych w postaci tlenku i wodorotlenku wapnia (CaO i $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Dla wybranych związków nadtlenowych i higienizujących, przeprowadzono optymalizację parametrów procesu stabilizacji pomiotów drobiowych z wykorzystaniem narzędzi statystycznych, tj.: planowania eksperymentów (DOE, ang.: *design of experiments*) i metody powierzchni odpowiedzi (RSM), co pozwoliło na opracowanie odpowiednich modeli matematycznych.

Dla tak wyznaczonych modeli matematycznych, przeprowadzono ocenę wschodu i wzrostu roślin testowych, na glebach z dodatkiem ściśle określonych ilości stabilizowanych odpadów biodegradowalnych, w warunkach spełniających wymagania normatywne. Określono także wpływ dodatku stabilizowanych odpadów biodegradowalnych na zmianę parametrów fizykochemicznych badanych gleb, w tym biodostępność składników odżywczych oraz immobilizację metali ciężkich.

W końcowym etapie badań, opracowano metodykę oceny przydatności stabilizowanych odpadów biodegradowalnych na terenach zanieczyszczonych działalnością przemysłową.

Ostatecznie przeprowadzono krytyczną analizę otrzymanych wyników badań w oparciu o dostępne dane literaturowe, wymagania prawne i przyjęte założenia. Na tej podstawie przedstawiono wnioski, założenia do doskonalenia oraz wytyczne do dalszych możliwych badań.

Schemat metodologii prowadzenia badań stabilizacji odpadów biodegradowalnych celem ich wykorzystania do poprawy jakości gleb na terenach poprzemysłowych przedstawiono na Rys. 1.



Rys. 1 Metodologia prowadzenia badań
Opracowanie własne

2 Źródła, właściwości oraz metody przetwarzania odpadów biodegradowalnych

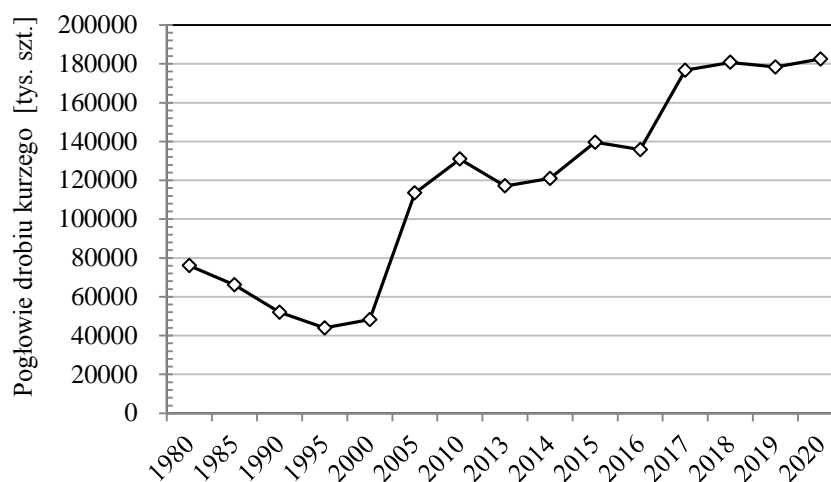
Zgodnie z definicją przyjętą w art. 3 ust. 2 pkt 7 Ustawy o odpadach [1], pojęciem „odpady biodegradowalne” określa się odpady, które ulegają rozkładowi tlenowemu lub beztlenowemu, przy udziale mikroorganizmów. Odpady biodegradowalne w postaci odchodów zwierzęcych (kod 02 01 06), klasyfikuje się do grupy odpadów z rolnictwa, sadownictwa, upraw hydroponicznych, leśnictwa, łowiectwa i rybołówstwa (kod 02 01) na podstawie katalogu odpadów, ujętego w rozporządzeniu Ministra Klimatu [2]. Do odpadów tych zalicza się między innymi produkty uboczne z hodowli i chowu drobiu kurzego, nazywane powszechnie pomiotem drobiowym (ang.: *poultry manure*) lub pomiotem kurzym (ang.: *poultry chicken*).

W myśl przepisów polskiego prawa, pomiot drobiowy jest traktowany jako produkt uboczny powstały podczas hodowli zwierzęcej, do którego nie mają jednak zastosowania przepisy ustawy o odpadach [1]. Postępowanie z pomiotem drobiowym jest natomiast regulowane przepisami ustawy o nawozach i nawożeniu wraz z późniejszymi zmianami [3] oraz rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE), określającym przepisy sanitarne dotyczące produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego, nieprzeznaczonych do spożycia przez ludzi [4].

2.1 Źródła odpadów biodegradowalnych

W ostatnich dekadach, obserwuje się dynamiczny wzrost światowej hodowli drobiu, w tym szczególnie drobiu kurzego o charakterze intensywnym (tzw. chów klatkowy). Produkcja ptactwa na szeroką skalę wiąże się nieodzwrotnie z wytwarzaniem większej niż dotychczas ilości odpadów biodegradowalnych, takich jak pomiot drobiowy, obornik, pióra, odpady poubojowe, czy też martwe ptactwo. Na fermach drobiowych zwierzęta są utrzymywane na ściółce, ruszcie lub w klatkach. Pomiot drobiowy jest produktem ubocznym powstającym podczas hodowli i chowu drobiu kurzego w systemie klatkowym, natomiast obornik powstaje jako odpad zmieszany ze ściółką najczęściej w postaci słomy, torfu, a czasami trocin [5,6].

Konkurencyjność krajowej produkcji drobiu w odniesieniu do innych krajów Unii Europejskiej stale rośnie. Determinantami wzrostu produkcji drobiu w Polsce są popyt eksportowy oraz konsumpcja wewnętrzna. Zgodnie z danymi Europejskiego Urzędu Statystycznego EUROSTAT (ang.: *European Statistics*) [7], niezmiennie od 2015 roku Polska zajmuje pierwsze miejsce w Unii Europejskiej pod względem produkcji mięsa drobiowego. W 2020 roku udział procentowy Polski wśród największych producentów drobiu w Europie wynosił 18,6 %, Turcji 15,2 %, Hiszpanii 11,8 %, Francji 11,6 %, Niemiec 11,1 %, a Włoch tylko 9,6 %. Najbardziej intensywny wzrost hodowli drobiu w Polsce rozpoczął się z początkiem trzeciego tysiąclecia, co przedstawiono na Rys. 2.



Rys. 2 Liczba pogłowia drobiu w Polsce w latach 1980-2020
Opracowanie własne na podstawie [2]

Nieznaczne zmniejszenie produkcji drobiu w 2019 r. o ok. 1,3 % w odniesieniu do 2018 roku pozwala przypuszczać, że przyczyną tego była pandemia koronawirusa (SARS-CoV-2) i związane z tym ograniczenie krajowego eksportu drobiu. Według najnowszych danych GUS [8-10], w 2020 roku odnotowano o 0,94 % wyższą liczbę pogłowia drobiu w porównaniu z 2018 rokiem oraz 28,2 % wyższą w porównaniu z 2010 rokiem. Liczbę gatunków drobiu, jaka została odnotowana w 2020 roku, z podziałem na poszczególne województwa w Polsce, przedstawiono w Tab. 1.

Tab. 1 Pogłowie gatunków drobiu w Polsce w 2020 roku
Opracowanie własne na podstawie [8]

Województwo	Liczba drobiu [tys. szt.]					Drób ogółem
	brojlery	kury nioski	gęsi	indyki	kaczki i inne	
dolnośląskie	3 485	2 620	5	580	162	6 852
kujawsko-pomorskie	9 379	2 021	75	376	152	12 003
lubelskie	6 836	1 363	67	1087	478	9 830
lubuskie	2 814	1 147	83	1796	93	5 932
Łódzkie	10 187	2 619	141	243	978	14 168
małopolskie	2 279	2 235	36	131	186	4 866
mazowieckie	32 170	8 631	139	3416	266	44 621
opolskie	4 266	1 003	2	32	116	5 420
podkarpackie	3 368	1 504	12	129	234	5 248
podlaskie	10 987	1 411	133	395	20	12 946
pomorskie	4 557	1 653	39	92	169	6 510
śląskie	5 898	1 986	16	99	208	8 207
świętokrzyskie	4 691	1 242	34	116	297	6 381
warmińsko-mazurskie	3 998	625	85	3 890	93	8 691
wielkopolskie	17 820	17 265	130	3 257	2 820	41 293
zachodniopomorskie	10 999	1 414	7	253	133	12 805
Polska (ogółem)	133 735	48 738	1 003	15 892	6 406	205 775

Analiza, stanu pogłowia drobiu w Polsce wskazuje, że szacunkowa liczba drobiu rzeźnego ogółem wynosiła ok. 205,8 mln sztuk, a udział procentowy poszczególnych gatunków ptactwa kształtował się następująco: 65 % brojlery kurze, 21 % kury nioski, 12 % indyki, 3 % kaczki i inne oraz 1 % gęsi.

Ilość wydalanego pomiotu przez ptactwo ma związek z jego gatunkiem, wiekiem oraz rodzajem pobieranej paszy. Na ogół przyjmuje się, że młode ptaki, w pierwszych miesiącach życia wydalają o ok. 30-60 % mniej odchodów od ptaków dorosłych. Na podstawie liczebności hodowli drobiu przedstawionej w Tab. 1 oraz szacunkowej ilości odchodów, wytwarzanej w ciągu doby od jednej sztuki ptactwa, obliczono ilość pomiotu drobiowego, jaka powstała w Polsce w 2020 roku. W obliczeniach przyjęto, że najwięcej odpadów powstaje w przypadku hodowli dorosłych gęsi i kaczek, odpowiednio 392 i 340 g/dobę, a w dalszej kolejności indyków - 260 g/dobę, kur mięsnych (brojlerów) - 160 g/dobę i kur niosek - 150 g/dobę [5]. Wyniki szacunkowych obliczeń przedstawiono w Tab. 2.

Tab. 2 Szacunkowa liczba wytwarzanych odpadów biodegradowalnych w postaci pomiotu drobiowego w Polsce w 2020 roku

Opracowanie własne na podstawie [8]

Województwo	Ilość odpadów [tys. Mg]					Drób ogółem
	brojlery	kury nioski	gęsi	indyki	kaczki	
dolnośląskie	203 529	143 443	745	55 018	20 137	422 871
kujawsko-pomorskie	547 738	110 647	10 728	35 697	18 905	723 715
lubelskie	399 229	74 607	9 543	103 115	59 265	645 760
lubuskie	164 321	62 773	11 880	170 449	11 541	420 965
łódzkie	594 930	143 404	20 127	23 092	121 356	902 908
małopolskie	133 073	122 368	5 116	12 400	23 111	296 068
mazowieckie	1 878 727	472 533	19 869	324 152	32 963	2 728 244
opolskie	249 142	54 915	332	3046	14 422	321 856
podkarpackie	196 718	82 360	1 718	12 267	29 082	322 145
podlaskie	641 636	77 236	19 098	37 486	2 530	777 986
pomorskie	266 153	90 485	5 608	8 757	20 961	391 964
śląskie	344 433	108 733	2 247	9 442	25 825	490 680
świętokrzyskie	273 981	68 001	4 828	11 013	36 919	394 742
warmińsko-mazurskie	233 458	34 243	12 125	369 141	11 555	660 522
wielkopolskie	1 040 702	945 277	18 541	309 103	350 015	2 663 637
zachodniopomorskie	642 361	77 393	950	23 982	16 457	761 142
Polska (ogółem)	7 810 132	2 668 418	143 454	1 508 159	795 042	12 925 204

Zgodnie z danymi opublikowanymi przez Główny Urząd Statystyczny za 2020 rok, najwięcej pomiotu drobiowego powstało w województwach mazowieckim (21,1 %) i wielkopolskim (20,6 %), a w pozostałych regionach Polski, udział ten mieścił się w zakresie od 2,3 do 7,0 %.

Przeprowadzona analiza jednoznacznie wskazuje, że w 2020 roku w Polsce powstało szacunkowo 12,9 mln Mg świeżego pomiotu drobiowego, z którego 81 % stanowił

materiał pochodzący z hodowli drobiu kurzego, 12 % z hodowli indyków, a pozostałe 7 % stanowił pomiot uzyskany z hodowli kaczek, gęsi i innych gatunków drobiu.

2.2 Parametry fizykochemiczne odpadów biodegradowalnych

Pomiot drobiowy jest cennym źródłem pierwiastków chemicznych, które są niezbędne dla zaspokojenia edaficznych potrzeb życia roślin i czynią ten materiał powszechnie stosowanym nawozem organicznym [11,12]. Według ogólnej klasyfikacji wyróżnia się (*i*) makroskładniki pokarmowe, których stężenie w organizmie przekracza 0,1 % s.m., tj.: azot (N), fosfor (P), potas (K), magnez (Mg), wapń (Ca) i siarka (S) oraz (*ii*) mikroskładniki, tj.: żelazo (Fe), sód (Na), krzem (Si), miedź (Cu), cynk (Zn), molibden (Mo), mangan (Mn), bor (B) i chlor (Cl), których koncentracja jest niższa od 0,1 %.

Pierwiastki mineralne zawarte w roślinach można dodatkowo podzielić ze względu na ich właściwości biochemiczne tj.: tworzące roślinną materię organiczną (C, H, N, S, P); tworzące odpowiednie estry, związane z grupami hydroksylowymi cukrów (P, B, Si); pełniące funkcje regulacyjne i sygnałowe, w tym regulujące potencjały osmotyczne (K, Na, Mg, Ca, Cl) oraz pierwiastki obecne w formie chelatów (związków kompleksowych), umożliwiające transport elektronów na skutek zmiany wartościowości (Fe, Cu, Zn, Mo, Mn) [13].

Odpady z hodowli drobiu zawierają również wiele innych pierwiastków, w tym metali ciężkich, tj.: arsen (As), kadm (Cd), kobalt (Co), chrom (Cr), ołów (Pb), nikiel (Ni) i rtęć (Hg). Niektóre metale, tj.: Fe, Mn, Cu, Zn, Mo, zawarte w niewielkich ilościach w pomiotach drobiowych, stymulują prawidłowy przebieg procesów metabolicznych roślin, ale ich nadmierne stężenie może działać szkodliwie. Dane literaturowe wskazują ponadto, że pierwiastki uznane za toksyczne dla ludzi i zwierząt, tj.: As, Hg, Pb i Cd są zwykle mniej szkodliwe dla rozwoju roślin [14].

Do głównych czynników determinujących skład fizykochemiczny pomiotu, a tym samym jego wartość nawozową, należą gatunek i wiek ptactwa, sposób hodowli (system klatkowy lub ściółkowy), sposób przechowywania odpadów oraz rodzaj stosowanej paszy [5,11,15]. Mieszanki pasz przeznaczone dla kur niosek charakteryzują się wysoką koncentracją składników pokarmowych, szczególnie wapnia, co ma zapewnić większą wydajność nieśną ptaków. Z kolei pasze stosowane podczas hodowli brojlerów, muszą zapewnić szybkie tempo przyrostu masy ciała drobiu i dlatego mają wysoką zawartość białka i aminokwasów egzogennych tj.: lizyny, tryptofanu, metioniny, fenyloalaniny, treoniny, waliny, leucyny, izoleucyny, histydyny i argininy [16], a także witamin A, D i E oraz mikroskładników pokarmowych, takich jak Cu, Fe, Ni oraz Zn [17]. Ponadto, pomiot drobiowy zawiera pozostałości pestycydów i produktów leczniczych, do których zalicza się przeciwbakteryjne chemioterapeutyki [18-21]. Zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego [22], od 2003 roku zakazano stosowania tzw. antybiotykowych stymulatorów wzrostu, jako dodatków paszowych do poprawy efektów produkcyjnych zwierząt tj.: penicyliny, tetracykliny, bacytracyny cynkowej, spiramycyny, wirginiamycyny, awilamycyny i flawomycyny. Obecnie jedynymi dopuszczonymi farmaceutykami, które mogą być podawane w postaci tzw. pasz leczniczych są kokcydiostatyki i histomonostatyki, a także leki przeciw pasożytnicze i niesterydowe leki przeciwzapalne [23].

Większość danych dotyczących składu fizykochemicznego odchodów z ferm kurzych publikowanych jest pod pojęciem ogólnym „pomiót drobiowy” (ang.: *poultry manure* lub *chicken manure*), co uniemożliwia dokładne ustalenie składu odpadów ze wskazaniem na konkretny gatunek ptactwa. Dlatego też, w Tab. 3 przedstawiono jedynie dane literaturowe dotyczące zawartości makro i mikrośladników odżywczych w pomiole drobiowym, pochodzącym z produkcji kur niosek i brojlerów kurzych.

Tab. 3 Charakterystyka parametrów fizykochemicznych odpadów biodegradowalnych w postaci pomiotu drobiowego
Opracowanie własne na podstawie [5, 12, 24-38]

pH	Zawartość składników odżywczych														Źródło
	W _t	N _t	P _t	C	K	Ca	Mg	S _t	Na	Cl	Fe	Zn	Cu	Mn	
	[%]										[ppm]				
Kury niosek (<i>layer and chicken hens</i>)															
bd	71,00	1,24	0,57	bd	0,51	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	[5]
7,1	71,40	6,00	1,60	31,20	1,10	bd	0,4	0,4	bd	bd	bd	bd	bd	bd	[12]
bd	75,00	5,40	1,85	42,20	1,99	8,20	0,86	0,86	0,72	4,00	4000	280	40	320	[24]
bd	bd	1,27	0,63	bd	0,76	1,86	0,25	0,32	0,13	bd	bd	141	15	132	[25]
7,7	bd	3,60	1,71	32,80	3,44	9,44	0,78	bd	1,77	bd	1084	396	43	800	[26]
6,2	bd	3,70	0,60	25,50	3,10	bd	bd	bd	bd	bd	bd	226	bd	bd	[27]
bd	bd	3,28	1,08	bd	1,52	1,85	0,62	0,85	bd	bd	bd	bd	bd	bd	[28]
8,2	bd	4,78	1,13	26,24	2,58	5,08	bd	bd	bd	bd	bd	361	bd	bd	[29]
bd	74,50	5,90	0,65	36,20	2,38	4,84	0,43	0,11	bd	0,64	bd	200	bd	200	[30]
bd	bd	1,35	0,46	bd	0,50	2,05	0,21	0,21	0,18	0,10	1000	70	13	80	[31]
bd	bd	2,31	0,94	bd	1,50	1,72	0,41	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	[32]
8,2	bd	bd	0,93	28,90	3,06	17,30	4,52	bd	bd	bd	614	174	113	478	[33]
7,8	bd	5,06	1,36	44,06	bd	bd	bd	bd	bd	bd	299	158	89	255	[34]
7,0	bd	1,40	0,11	22,91	1,54	0,84	0,60	bd	bd	bd	146	126	37	220	[35]
8,1	71,10	2,02	0,72	bd	0,63	1,26	0,40	bd	bd	bd	559	131	14	126	[36]
bd	bd	4,46	0,97	29,88	2,24	0,91	0,48	bd	bd	bd	1210	375	126	480	[37]*
8,1	bd	3,61	0,92	50,60	2,16	2,9	0,50	0,3	0,17	bd	5603	440	156	603	[38]
bd	59,60	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	459	65	bd	[39]
Kury mięsne-brojlerzy (<i>chicken broilers</i>)															
bd	73,00	1,52	0,55	bd	0,48	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	[5]
8,2	35,80	5,30	1,80	33,92	2,50	bd	0,40	0,50	bd	bd	bd	bd	bd	bd	[12]
bd	74,00	5,00	1,35	40,60	1,92	1,92	0,67	0,38	0,67	3,46	3700	162	38	385	[24]
5,9	bd	3,40	0,60	32,40	1,30	bd	bd	bd	bd	bd	bd	154	bd	bd	[27]
bd	bd	2,57	0,67	bd	1,01	1,62	0,35	0,52	bd	bd	bd	bd	bd	bd	[28]
8,3	bd	4,21	1,03	36,82	2,34	2,04	bd	bd	bd	bd	bd	253	bd	bd	[29]
bd	bd	1,30	0,35	bd	0,50	0,50	0,18	0,10	0,18	0,09	950	42	12	100	[31]
7,9	bd	bd	1,05	27,30	1,82	13,40	3,11	bd	bd	bd	678	167	98	467	[33]
bd	bd	3,00	0,95	30,90	1,54	0,98	1,07	bd	bd	bd	1170	237	37	270	[37]*
bd	40,70	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	378	97	bd	[39]

W_t- wilgoć całkowita, bd – brak danych, * wartość średnia

Jak wskazują zebrane dane literaturowe, pomiot uzyskany z hodowli kur niosek charakteryzuje się nieznacznie większą zawartością makroskładników tj.: N_t (1,24-6,00 %), P_t (0,11-1,85 %), K (0,5-3,44 %), Ca (0,84-17,3 %); Mg (0,21-4,52 %) i S_t (0,11-0,86 %), w porównaniu do odpadów będących produktem ubocznym produkcji brojlerów kurzych tj.: N (1,35-5,3 %); P (0,35-1,80 %); K (0,48-2,50 %); Ca (0,50-13,4 %); Mg (0,18-3,11 %) i S (0,1-0,52 %). Ponadto, zawartość metali ciężkich w pomioście kur niosek tj.: Fe (146-5603 ppm); Zn (70-459 ppm); Cu (13-156 ppm) i Mn (80-800 ppm) jest większa lub porównywalna do zawartości tych pierwiastków w pomioście pochodzącym z hodowli brojlerów: Fe (678-3700 ppm), Zn (42-378 ppm), Cu (12-98 ppm) i Mn (100-467 ppm).

Przedstawione w Tab. 3 dane na temat zawartości pierwiastków śladowych, tj. Fe, Zn, Cu i Mn, były najczęściej badanymi metalami w analizowanych próbkach odpadów. Należy jednak podkreślić, że skład chemiczny pomiości z hodowli kur niosek jest bardziej zróżnicowany i dlatego odpady te mogą zawierać również szereg innych metali ciężkich, np.: As (0,15-0,82 ppm), Cd (0,44-2,04 ppm), Cr (2,14-7,06 ppm), Ni (4,5-11,4 ppm) i Pb (3,36-14,80 ppm), co zostało szczegółowo opisane przez Nicholson i in. [39].

Przedmiotowe odpady zawierają również znaczną zawartość materii organicznej, która wpływa na poprawę żyzności gleby [4,27]. Jak wynika z danych literaturowych, w glebach wzbogaconych w materię organiczną, której źródłem są nawozy organiczne, zmniejsza się udział dostępnych dla roślin form metali ciężkich, co przyczynia się do zmniejszenia ich toksyczności dla roślin [42]. Na podstawie wartości przedstawionych w Tab. 3 stwierdzono, że zawartość węgla w pomioście drobiowym może wynosić odpowiednio 22,9-50,6 % dla kur niosek oraz 27,3-40,6 % dla brojlerów. Pomiość drobiowy z hodowli kur niosek charakteryzuje się także wysoką zawartością wilgoci (59-75 %) oraz zasadowym odczynem, dla którego wartość pH mieści się przeważnie od 7,0 do 8,2. Obojętny odczyn gleby zapewnia prawidłowy rozwój mikroorganizmów glebowych (bakterii tlenowych i beztlenowych oraz grzybów), które wpływają na rozkład materii organicznej [43].

2.3 Parametry mikrobiologiczne odpadów biodegradowalnych

Skład mikroflory znajdującej się w przewodzie pokarmowym ptactwa drobiowego wpływa na właściwości mikrobiologiczne wydalanych przez nie odchodów. Dostępne dane literaturowe wskazują, że ogólna liczba drobnoustrojów w świeżym pomioście z produkcji drobiu kurzego mieści się w zakresie 10^8 - 10^{10} jtk/g [44-49].

Wśród mikroorganizmów chorobotwórczych wyróżnia się szereg gatunków bakterii i grzybów, z których najbardziej liczną grupę stanowią bakterie z rodziny *Enterobacteriaceae* (*Escherichia coli*, *Salmonella sp.*, *Shigella sp.*, *Yersina*, *Klebsiella sp.* i *Proteus sp*) [20,50-52]. Przeprowadzone dotychczas badania wskazują, że w przewodzie pokarmowym kur niosek oraz w ich odchodach liczba *Enterobacteriaceae* może wynosić nawet 10^7 - 10^8 jtk/g [49,53], przy czym zawartość bakterii *E. coli* może mieścić się w zakresie 10^6 - 10^8 jtk/g [26,47,48,54,55]. W przypadku bakterii *Salmonella* zakres ten jest niższy i może wynosić 10^2 - 10^3 jtk/g [56].

Według najnowszej nomenklatury CDC (*Centers for Disease Control and Prevention*, USA) rodzaj bakterii *Salmonella* zawiera tylko 2 gatunki, tj.: *Salmonella*

enterica i *Salmonella bongori*, ale wyróżnia się ponad 2500 serotypów tej bakterii. Badania prowadzone nad zakażeniami u ludzi wywołanymi przez bakterie z rodzaju *Salmonella* wykazały, że źródłem infekcji są głównie zanieczyszczenia pochodzące od drobiu rzeźnego i kur niosek [57]. Należy jednak podkreślić, że gatunek *Salmonella enterica* jest groźny tylko dla ludzi, natomiast zwierzęta są jedynie jego nosicielami.

Przeprowadzone do tej pory badania wskazują, że zagrożeniem pochodzącym z produktów drobiarskich są także bakterie *Campylobacter*, których liczba w świeżym pomioście drobiowym może wynosić nawet 10^5 - 10^7 jtk/g [56].

Dane literaturowe wskazują, że w odpadach drobiowych znajdują się także gronkowce (*Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*), streptokoki (*Streptococcus sp.*), mikrokoki (*Micrococcus sp.*), laseczki tlenowe z rodzaju *Bacillus* oraz beztlenowe z rodzaju *Clostridium*. Do groźnych dla zdrowia człowieka należą ponadto bakterie z rodzaju *Yersina* i *Listeria monocytogenes* [58,59]. W odpadach z ferm kurzych wyizolowano liczne ilości zarodników grzybów pleśniowych (i ich mikotoksyn), wśród których dominowały *Aspergillus* (*A. niger*, *A. nidulans*, *A. ochraceus*), *Penicillium notatum*, *Penicillium sp.*, *Cladosporium sp.*, *Alternaria sp* oraz drożdże z rodzaju *Rhodotorula* i *Candida*. [52,60]. Badania prowadzone przez Viegas i in. [60] wskazują, że wśród 19 gatunków grzybów jakie występują na fermach kurzych, najczęściej występowały *Penicillium* (59,9 %), *Alternaria* (17,8 %), *Cladosporium* (7,1 %) oraz *Aspergillus* (5,7 %), a całkowita zawartość grzybów wynosiła $8,0 \times 10^5$ jtk/g. Badania innych autorów donoszą natomiast, że liczba pleśni i grzybów zawartych w świeżych pomiotach drobiowych mieściła się w zakresie 10^3 - 10^4 jtk/g [48,61].

Oprócz bakterii i grzybów w pomioście drobiowym mogą znajdować się także żywe jaja pasożytów jelitowych ATT (*Ascaris sp.*, *Trichuris sp.* i *Toxocara sp.*) oraz ich formy przetrwalnikowe, a także wirusy odpowiedzialne za choroby zwierząt. Do najbardziej znanych należy wirus wywołujący ptasią gripę *Avian influenza (AI)* [20].

W pomieszczeniach inwentarskich drobnoustroje są przenoszone poprzez kontakt z zanieczyszczoną ściółką, a ich liczba może rosnąć wraz ze wiekiem ptactwa. Badania ściółki z hodowli brojlerów, prowadzone przez kilka tygodni, wykazały wzrost ogólnej liczby drobnoustrojów z 10^7 jtk/g do 10^9 jtk/g [62]. Patogeny mogą także rozprzestrzeniać się w powietrzu, o czym świadczą badania mikrobiologiczne próbek pyłów pobranych na fermach kur niosek i brojlerów. Badania prowadzone przez Matusiak i in. [45] wykazały, że liczba bakterii i grzybów w pomioście drobiowym wynosiła odpowiednio 10^{10} jtk/g i 10^6 jtk/g, natomiast liczba mikroorganizmów oznaczona w pyle osiadłym, pobranym z pomieszczeń inwentarskich, osiągała wartość 10^9 jtk/g dla bakterii ogółem oraz 10^6 jtk/g dla grzybów.

Na przeżywalność patogenów w nawozach organicznych i glebie wpływa zawartość materii organicznej, odczyn gleby, a także temperatura i wilgotność podłoża [63]. Czas przeżycia patogenów w znacznym stopniu zależy od parametrów fizykochemicznych gleby, tj.: jej zasobności w składniki pokarmowe, przepuszczalności, zawartości wilgoci oraz wartości pH [46,64]. Istotne znaczenie ma temperatura, przy czym należy zauważyć, że niska temperatura działa stabilizująco na wybrane grupy drobnoustrojów. Przykładem są bakterie z rodzaju *Campylobacter*, które nie mają zdolności do namnażania się w niskich temperaturach, jakkolwiek badania potwierdziły, że czas ich przeżywalności

w temperaturze 2°C jest 15 razy dłuższy niż w temperaturze 20°C [65]. Spośród wszystkich patogenów izolowanych w odpadach pochodzenia zwierzęcego, które dostają się do gleby podczas nawożenia, największą uwagę przywiązuje się do obecności bakterii z grupy *coli* w tym *E. coli* O157:H7 oraz bakterii z rodzaju *Salmonella*. Szacunkowy czas przeżycia wybranych patogenów chorobotwórczych w glebie i odchodach zwierzęcych, w zależności od temperatury otoczenia, przedstawiono w Tab. 4.

Tab. 4 Czas przeżycia bakterii chorobotwórczych w zależności od temperatury i miejsca ich występowania

Opracowanie własne na podstawie [66-72]

Rodzaj/gatunek bakterii	Badana próbka	Temperatura [°C]	Szacunkowy czas przeżycia [dni]	Źródło
<i>E.coli</i>	(g)	4-20	224-172	[66]
<i>E. coli</i>	(g)	bd	158	[67]
<i>E. coli</i> O157:H7	(o)	bd	16	[68]
<i>E. coli</i> O157:H7	(o)	5-30	100-10	[69]
<i>E. coli</i> O157:H7	(o)	10-30	294-19	[70]
<i>E. coli</i> O157:H7	(o)	20-37	21-8	[71]
<i>Salmonella</i>	(g)	4-20	258-196	[66]
<i>Salmonella</i>	(g)	bd	158	[67]
<i>Salmonella</i>	(g)	4-20	49-21	[72]
<i>S. typhimurium</i>	(o)	20-37	24-8	[71]
<i>S. typhimurium</i>	(o)	5-30	196-28	[69]
<i>Salmonella enteritidis</i>	(o)	4-20	21-49	[72]
<i>L. monocytogenes</i>	(o)	10-35	126-8	[70]
<i>Enterococci</i>	(g)	bd	158	[67]
<i>Listeria monocytogenes</i>	(o)	<20	168	[69]
<i>Listeria sp.</i>	(o)	bd	56	[68]
<i>Campylobacter sp.</i>	(o)	5-30	21-7	[69]
<i>Campylobacter sp.</i>	(o)	bd	64	[68]
<i>Streptococcus D-group</i>	(g)	4-20	236-115	[66]
<i>Yersinia enterocolitica</i>	(o)	5-30	10-100	[69]
<i>Cyptosporidium parvum</i>	(o)	5-30	56-28	[69]

bd-brak danych, (g) gleba, (o) odchody zwierzęce

Wyznaczony czas przeżycia bakterii w glebie i odpadach ubocznych z hodowli zwierząt gospodarczych może wynieść od kilku dni do kilku miesięcy. Na podstawie przedstawionych danych literaturowych można zauważyć, że w temperaturach z zakresu 4-10°C czas przeżycia drobnoustrojów jest nieco dłuższy, chociaż przedstawiona zależność nie jest regułą dla wszystkich analizowanych przypadków. Najdłuższym czasem przeżycia w glebie charakteryzują się bakterie *E. coli* oraz bakterie *Salmonella* (odpowiednio 224 i 258 dni). Badania przeżywalności bakterii *Salmonella* wykazały, że dla gatunku *Salmonella enteritidis* obecnego w odchodach zwierzęcych w ilości 10^7 - 10^8 jtk/g, zmniejszenie liczby tych drobnoustrojów do 10^4 odnotowano po 3 tygodniach inkubacji w temperaturze 20°C oraz po 7 tygodniach inkubacji w temperaturze 4°C [72]. Dodatkowo należy wskazać, że badania mikrobiologiczne przeprowadzone przez Cuthbert i in. [64] wykazały, iż bakterie *E. coli* mogą przeżyć w glebie kilka tygodni nawet po zastosowaniu

procesu wapnowania, tj.: przy pH 5,8–7,8, natomiast przeżywalność bakterii *Salmonella* w glebie może wynosić nawet 1,5 roku [73].

Bakterie *Salmonella* charakteryzują się długą przeżywalnością nie tylko w glebie, ale również w pyłach pomiotu drobiowego. Badania przeprowadzone przez Oni i in. [49] wykazały, że w cząstkach pyłów o średnicy 125 μm i przy wilgotności 5 % bakterie z rodzaju *Salmonella* mogą przetrwać nawet 291 dni.

W związku z powyższym, bezpieczna aplikacja nawozów organicznych w glebie wymaga ich wcześniejszego biologicznego unieszkodliwienia, poprzez zastosowanie metod stabilizacji termicznej lub chemicznej pomiotu z użyciem związków o działaniu biobójczym.

2.4 Metody przetwarzania odpadów biodegradowalnych

Kompostowanie

Kompostowanie odpadów biodegradowalnych jest procesem polegającym na rozkładzie zawartej w materiale substancji organicznej i zachodzi z udziałem mikroorganizmów (bakterie tlenowe, nicienie oraz grzyby) w warunkach podwyższonej temperatury i wilgotności [74,75]. Jest to najtańszy sposób unieszkodliwiania odpadów pochodzenia organicznego, który składa się z dwóch procesów, tj.: mineralizacji w warunkach tlenowych oraz humifikacji, czyli syntezy składników rozkładu w wielkocząsteczkowe substancje próchnicze [76]. Proces kompostowania można podzielić na cztery etapy, w zależności od grup mikroorganizmów biorących udział w procesie:

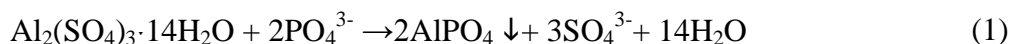
- etap I: trwa zazwyczaj do kilku dni; przebiega w temperaturze 25-40°C z udziałem bakterii mezofilnych; w trakcie tego etapu zachodzą procesy hydrolizy i utleniania substancji organicznych;
- etap II: trwa od kilku dni do kilku tygodni; przebiega w temperaturze 55-65°C z udziałem bakterii termofilnych; w trakcie tego etapu dochodzi do rozkładu substancji organicznej z wytworzeniem NH_3 , CO_2 i H_2O ;
- etap III: trwa zazwyczaj do 20-35 dni; przebiega w temperaturze ok. 40°C z udziałem bakterii mezofilnych; w trakcie tego etapu zachodzi rozkład pozostałych substancji organicznych;
- etap IV: trwa kilka miesięcy; przebiega do temperatury całkowitego wychłodzenia; w trakcie tego etapu dochodzi do wytworzenia kompostu składającego się z humusu (kwasy fulwowe kwasy huminowe i huminy) oraz związków mineralnych (H_2O , CO_2 , jony NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+ i inne).

Uzyskany kompost poddaje się procesowi suszenia termicznego, celem otrzymania produktu o zawartości ok. 90 % s.m. Tak przygotowany produkt przetwarza się w procesie granulacji lub peletowania, co umożliwia zarówno jego bezpieczne przechowywanie jak i transport.

Wyróżnia się dwie metody kompostowania. Metoda pasywna, która polega na utworzeniu pryzmy z odpadów i pozostawieniu jej do czasu, aż odpady ulegną samoczynnemu i powolnemu procesowi rozkładu. Proces ten trwa zwykle do kilkunastu miesięcy i stwarza problemy środowiskowe związane z przechowywaniem biologicznie szkodliwych odpadów oraz wydzielaniem się szkodliwych gazów, takich jak siarkowodór

(H₂S), amoniak (NH₃) i metan (CH₄). Druga z metod (aktywna), umożliwia skrócenie czasu kompostowania odpadów do dwóch miesięcy, ale wymaga częstego przerzucania i napowietrzania pryzm, co przyczynia się do większych strat związków azotu. Dodatkowo należy zauważyć, że prawidłowy stosunek C:N w przetworzonym materiale kompostowym powinien wynosić od 20:1 do 30:1, a zawartość fosforu powinna stanowić około 20 % zawartości azotu [75]. W celu ograniczenia strat związków azotu, podczas kompostowania odpadów ubocznych z produkcji zwierzęcej, dodaje się do nich inne, dodatkowe surowce, tj.: słomę, torf, wióry drzewne, odpady papierowe, naturalne zeolity oraz naturalne włókna, a także siarkę i jej związki, tj.: siarczan(VI) wapnia (CaSO₄), siarczan(VI) magnezu (MgSO₄) oraz siarczan(VI) glinu (Al₂(SO₄)₃) [74].

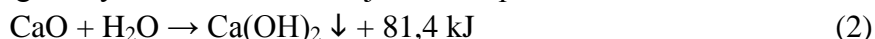
Badania prowadzone przez Kithome i in. [77] wykazały, że zastosowanie 20 % Al₂(SO₄)₃ podczas kompostowania pomiotu drobiowego zmniejszyło starty NH₃ o 26 %, w porównaniu do próby kontrolnej. Z kolei Guo i Song [78] w swoich badaniach rekomendują wprowadzenie do ściółki drobiowej związku w postaci hydratu siarczanu glinu (Al₂(SO₄)₃·14H₂O). Autorzy podkreślają, że dodatek tego związku do ściółki drobiowej pozwolił na obniżenie start azotu, czego powodem było uwalnianie się NH₃, przy jednoczesnym związaniu fosforu w jego formy nierozpuszczalne, tj.: AlPO₄ [79], zgodnie z równaniem:



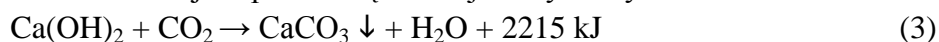
Zmniejszenie biodostępności fosforu, może być korzystne pod względem ryzyka eutrofizacji zbiorników wodnych, jednak z punktu widzenia przydatności kompostu do celów nawozowych, może wpłynąć na niedobór fosforu w glebie, który jest niezbędnym składnikiem metabolizmu roślin. Kompost charakteryzuje się obniżoną ilością drobnoustrojów chorobotwórczych (10²-10³ jtk/g) [80-82], w porównaniu do odpadów organicznych pochodzenia zwierzęcego (10⁸-10¹⁰) jtk/g [44-49].

Higienizacja

Do standardowych metod higienizacji odpadów organicznych należy ich modyfikacja chemiczna, która polega na zastosowaniu związków wapnia, takich jak tlenek wapnia (CaO), wodorotlenek wapnia (Ca(OH)₂) lub węglan wapnia (CaCO₃). Znacznie rzadziej stosuje się materiały odpadowe, takie jak: mączka bitumiczna, dolomity, odpady ze spalania węgla lub pyły z wapienników lub pieców cementowych [83]. Tlenek wapnia reaguje z wodą zawartą w pomiole z utworzeniem Ca(OH)₂, a reakcja (2) jest egzotermiczna i przebiega z wydzieleniem znacznej ilości ciepła [84]:



Następnie, wodorotlenek wapnia reaguje z dwutlenkiem węgla, tworząc nierozpuszczalny węglan wapnia, a w trakcie reakcji (3) wydzielą się dodatkowa ilość ciepła, co prowadzi do stabilizacji odpadu i częściowej utraty wody.



W literaturze podawane są zróżnicowane dawki związków wapnia stosowane w celu higienizacji odpadów organicznych. Przykładowo, dla efektywnej higienizacji świeżego pomiotu zwierzęcego stosuje się 30 kg CaO lub Ca(OH)₂ na Mg świeżego odpadu [81]. Z kolei badania prowadzone przez Popova i in. [85] wykazały, że celem zniszczenia bakterii *E. coli* znajdujących się w osadach ze ścieków komunalnych należy zastosować

20 % CaO, w stosunku do masy osadu, przy czym pełną skuteczność uzyskuje się po 7 dniach. Ponadto, dla całkowitej eliminacji bakterii chorobotwórczych z gatunku *Staphylococcus sp.* oraz *Enterococcus sp.*, konieczne jest zastosowanie większej dawki CaO tj.: 38 %, a proces dezaktywacji biologicznej osadu musi trwać minimum 28 dni.

Z kolei Bennet i in. [86] oceniali wpływ dodatku Ca(OH)₂ w ilości 5, 10 i 20 % na czas przeżycia bakterii *Salmonella enteritidis* w ściółce drobiowej, a efekt całkowitej eliminacji bakterii uzyskano dla stężenia Ca(OH)₂ wynoszącego 20 %. Niemniej jednak, w literaturze przedmiotu wskazuje się, że przytoczone w literaturze dawki związków wapnia mogą być niewystarczające dla całkowitej dezaktywacji patogenów, jaj pasożytów oraz form przetrwalnikowych bakterii chorobotwórczych [73]. W związku powyższym przyjmuje się, że warunkiem prawidłowej higienizacji osadów ściekowych, jak również nawozów organicznych, jest uzyskanie temperatury mieszaniny odpadu z dodatkiem związków wapnia w zakresie 55-70°C, co jest możliwe, gdy pH mieszaniny odpadu i zastosowanego związku wapnia wynosi powyżej 12 [59,69,73]. Z przeprowadzonych do tej pory badań wynika, że dla osiągnięcia temperatury 50°C oraz dla odpadu organicznego zawierającego ok. 36 % s.m., konieczne jest zastosowanie ok. 4-5 % CaO. Dla odpadów o większej zawartości wody (a mniejszej zawartości suchej masy, np.: ok. 26 %) należy zastosować dodatek CaO wynoszący ok. 5-6 % [73]. W przypadku zastosowanych związków wapnia, w środowisku silnie alkalicznym (pH ok. 12), dochodzi do trwałego uszkodzenia struktur białek patogenów obecnych w odpadach organicznych, co prowadzi do trwałego unieczynnienia mikroorganizmów chorobotwórczych. Według doniesień *European Lime Association* [87] stosowanie silnie alkalicznych związków wapnia w procesie stabilizacji chemicznej odpadów z przemysłu drobiowego, ogranicza również rozprzestrzenianie się wirusa ptasiej grypy H5N1, powstałego z mutacji podstawowego wirusa ptasiej grypy typu A i przeniesionego przez żywe ptactwo.

Niemniej jednak, higienizacja odpadów organicznych z użyciem alkalicznych związków wapnia, w tym ich przedawkowanie, może wpływać niekorzystnie na przyswajanie przez rośliny składników pokarmowych, niezbędnych do ich prawidłowego rozwoju i funkcjonowania. Zastosowanie CaO do unieszkodliwiania odpadów organicznych, wpływa bowiem na zwiększenie emisji NH₃, a tym samym prowadzi do obniżenia zawartości związków azotu w odpadzie poddanym higienizacji.

Spalanie

Znanych jest kilka sposobów termicznej konwersji biomasy, wśród których wyróżnia się pirolizę, zgazowanie i spalanie [74,88,89]. Spalanie jest jedynym procesem termicznego przekształcenia pomiotów drobiowych, który stosuje się na skalę przemysłową, ze względu na możliwość uzyskania energii cieplnej. Procesy zgazowania i pirolizy były dotychczas badane w skali laboratoryjnej i póltechnicznej [90-92], jednakże niewystarczająca kaloryczność uzyskanego gazu oraz jego zanieczyszczenie siarkowodorem (H₂S), chlorowodorem (HCl), siarczkiem karbonylu (COS), cyjanowodorem (HCN) oraz amoniakiem (NH₃) spowodowały, że przy obecnym stanie techniki zastosowanie tych procesów w skali przemysłowej nie znalazło ekonomicznego uzasadnienia [90].

Jak wskazują dotychczasowe badania, wartość opałowa ściółki pozyskanej z hodowli drobiu kurzego wynosi od 9,0 do 13,5 GJ/t [74,89] i zależy głównie od rodzaju użytego materiału oraz zawartości wilgoci, która może zmieniać się w dość szerokim zakresie (od 20 do 50 %). Pierwsza komercyjna instalacja spalania ściółki drobiowej na świecie o mocy 12,5 MW energii elektrycznej, powstała w roku 1993 w miejscowości Eye (Suffolk, Wielka Brytania). Do roku 2000 w Wielkiej Brytanii powstały dwie kolejne elektrownie koncernu Fibrowatt Thetford o mocy 38,5 MW (Rys. 3a) oraz Glanford o mocy 13,5 MW.

Proces spalania ściółki drobiowej w kotłach zachodzi w temperaturze 850°C, natomiast dla zapewnienia prawidłowej pracy kotłów, technologia ta wymaga usunięcia wilgoci z odpadów, poprzez ich wstępne suszenie w temperaturze ok. 100°C. Rocznie w instalacjach tych można przekształcać 800 000 Mg odpadów drobiowych, wytwarzając średnio 500 mln kWh energii elektrycznej [74,90]. W roku 2000 Elektrownia w Glanford została przebudowana w celu spalania mączki mięsno-kostnej.

W oparciu o doświadczenia Fibrowatt LLC, taki sam proces technologiczny zastosowano w instalacji Fibrominn LLC o mocy 55MW (Rys. 3b), która działała w latach 2007-2019 w Benson (Minnesota, USA) [30]. W instalacji tej przetwarzano ok. 500 000 Mg odpadów pochodzących z hodowli indyków [93].



Rys. 3 Elektrownie zasilane biomasa z odpadów drobiowych: a) Fibrowatt Thetford, Wielka Brytania; b) Fibrominn LLC Benson, USA

Źródło opracowania [94,95]

Z kolei opracowana i opatentowana przez irlandzki koncern BHSL (Rys. 4a), technologia spalania ściółki drobiowej, polega na wykorzystaniu złoża fluidalnego (*Fluidized Bed Combustion* - FBC) [96]. Proces spalania na złożu fluidalnym został opracowany dla paliw o niskiej wartości energetycznej z możliwością wykorzystania dla ściółki drobiowej, jak również jej mieszanin z innymi odpadami, tj.: mokre zrębki drewna, zużyte podłoże pieczarkowe oraz inne odpady organiczne [97]. Temperatura spalania w kotle fluidalnym wynosi około 750°C. Zaletą technologii złoża fluidalnego jest możliwość wykorzystania surowców o zmiennej wilgotności (nawet do 45 %), w przeciwieństwie do procesów spalania w kotłach z rusztem stałym, które wymagają wstępnego podsuszania przetwarzanych odpadów. Dodatkowo, konstrukcja pieca ze złożem fluidalnym zapewnia pełną konwersję paliwa na energię cieplną przy minimalnej emisji niepożądanych substancji do atmosfery (SO₂, NO_x i CO) [98]. Szacuje się, że

zdolność termicznego przetwarzania odpadów z zastosowaniem tej technologii wynosi od 1 do 2 Mg/h [96].

Analiza literaturowa wykazała, że instalacje spalania ze złożem fluidalnym znalazły zastosowanie głównie w pobliżu ferm drobiowych, ponieważ energia cieplna uzyskiwana podczas spalania wykorzystywana jest bezpośrednio do ogrzewania pomieszczeń inwentarskich. Lokalizacja instalacji w pobliżu ferm nie wymaga transportu odpadów na dalsze odległości, co wpływa na obniżenie kosztów całego procesu. Bliskość instalacji spalania ogranicza także ryzyko rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń chemicznych i mikrobiologicznych do środowiska przyrodniczego.

Z inicjatywy 600 hodowców drobiu, od 2008 roku w Moerdijk (Holandia) działa komercyjna instalacja spalania ściółki drobiowej ze złożem fluidalnym o nazwie BMC Moerdijk (Rys. 4b). W instalacji tej przetwarza się ok. 35 % wszystkich odpadów pochodzących z produkcji drobiu, z wytworzeniem 285 GWh odnawialnej energii elektrycznej oraz 60 000 Mg popiołu rocznie [99].



a)



b)

Rys. 4 Instalacje spalania biomasy z wykorzystaniem złoża fluidalnego: a) schemat instalacja BHSL (1-2MW); b) BMC Moerdijk, Holandia (285 GWh)

Źródło opracowania [100,101]

Uzyskany w procesach spalania popiół zawiera szereg makroskładników odżywczych roślin tj. P, K, Ca i Mg i umożliwia ich wykorzystanie jako nawozów do rekultywacji terenów zdegradowanych. Szczególne znaczenie ma wysoka zawartość związków potasu i fosforu, które charakteryzują się powolnym uwalnianiem tych pierwiastków do roztworu wodno-glebowego.

Analiza danych literaturowych wskazuje, że źródłem biodostępnej formy fosforu, zawartego w popiołach z pomiotów drobiowych jest faza amorficzna [102], a fazę krystaliczną fosforu stanowi hydroksyapatyt oraz whitlockit (ang.: *whitlockite*) [103].

Wybrane parametry fizykochemiczne popiołów uzyskanych w procesie stabilizacji termicznej odpadów pochodzących z produkcji drobiowej przedstawiono w Tab. 5.

Tab. 5 Zawartość fosforu i potasu w próbkach popiołów z odpadów drobiowych oraz wybrane parametry fizykochemiczne popiołów
Opracowanie własne na podstawie [90,92,98,104-112]

A ^a	K ₂ O	P ₂ O ₅	Surowiec	Temperatura spalania [°C]	Technologia spalania	Ciepło spalania [MJ/kg]	Źródło
[%]							
17,54	2,58	13,61	PL	700	G	bd	[90]
bd	10,75	16,72	PM	815	LM	bd	[92]
11,50	6,36	18,67	bd	925	LM	10,10	[104]
bd	15,06	13,75	PL	750	FBC ^a	bd	[105]
bd	20,49	25,20	PL	750	FBC	13,52	[106]
bd	9,21	23,09	PL	500	LM	bd	[107]
24,70	7,86	9,11	PL	550	LM	14,42	[108]
31,5	10,4	7,6	PL	800	LM	12,8	[109]
21,65	bd	bd	PM	550	G	13,15	[110]
18,70	16,41	29,35	PL	bd	G	13,99	[111]
15,70	16,30	24,40	PL	750	FBC ^b	14,79	[112]

PL-(ang. *poultry litter*) pomiot drobiowy ze ściółką; PM-(ang. *poultry manure*) pomiot drobiowy; FBC-spalanie na złożu fluidalnym; LM-laboratoryjny piec muflowy, G-zgazowanie; ^aInstalacja BMC Moerdijk; ^bInstalacja BHSL

Przeprowadzona analiza danych literaturowych wykazała, że wydajność popiołu (A^a) otrzymywanego z pomiotów drobiowych wynosiła 11,5-24,7 %. Zawartość wapnia i potasu w przeliczeniu na tlenki różniła się znacząco i zależała od technologii spalania i zastosowanej temperatury. Niemniej jednak, największe znaczenie w przypadku charakterystyki chemicznej popiołów miał rodzaj zastosowanego surowca oraz zawartość wilgoci. Zawartość P₂O₅ (13,75-25,20 %) i K₂O (15,06-20,49 %) w popiołach uzyskanych ze spalania w kotłach fluidalnych, daje możliwość ich wykorzystania jako nawozów o wysokiej koncentracji fosforu i potasu, które charakteryzują się powolnym uwalnianiem tych składników do roztworu wodno-glebowego. Dla porównania zawartość fosforu w przeliczeniu na P₂O₅ w skałach fosforanowych zlokalizowanych w Maroku, Tunezji, Senegalu i Rosji wynosi od 30,69 do 39,40 % [113]. Wyznaczona wartość ciepła spalania pomiotów drobiowych wynosi 10,10-14,79 MJ/kg, co umożliwia zagospodarowanie tego rodzaju biomasy odpadowej w gospodarce energetycznej.

Fermentacja metanowa

W ostatnich latach, badania związane z przetwarzaniem odpadów biodegradowalnych pochodzenia zwierzęcego, koncentrują się na ich wykorzystaniu do produkcji biogazu w procesach fermentacji beztlenowej (ang.: *anaerobic digestion*) [114-116]. Tego rodzaju proces unieszkodliwiania odpadów pozwala na uzyskanie energii odnawialnej i jest bardziej przyjazny dla środowiska niż procesy spalania. Według danych opublikowanych przez Mazowiecką Agencję Energetyczną, gaz powstający w wyniku beztlenowego rozkładu odpadów organicznych stanowi mieszaninę: metanu (50-75 %), dwutlenku węgla (25-45 %), tlenku węgla (0-2,1 %), wodoru (< 1 %), azotu (< 2 %) i tlenu (< 2 %). Pozostałą część, tj. ok. 1 % stanowią śladowe ilości gazów niepożądanych, wśród których wyróżnia się siarkowodór (< 0,02 %) oraz lotne związki organiczne [117].

Wytwarzanie energii w biogazowniach rolniczych pozwala ograniczyć ilość składowanych odpadów drobiowych, a uzyskany produkt w postaci biogazu zapobiega emisji CH_4 do atmosfery. Procesy mikrobiologicznego rozkładu substancji organicznych w warunkach anaerobowych przebiegają w trzech zakresach temperatur, w zależności od rodzaju fermentacji: psychrofilowa ($10\text{-}25^\circ\text{C}$), mezofilowa ($32\text{-}38^\circ\text{C}$) i termofilowa ($52\text{-}55^\circ\text{C}$). Dodatkowo należy zauważyć, że ok. 85 % instalacji pracuje w warunkach przewidzianych dla fermentacji mezofilowej. Według danych przedstawionych w literaturze przedmiotu z 1 kg pomiotu drobiowego można otrzymać $0,6\text{-}0,8 \text{ m}^3$ biogazu, o wartości energetycznej odpowiadającej 0,62 l oleju napędowego lub 1,1 kg węgla kamiennego [118]. Biogazownie lokalizowane są zazwyczaj przy obiektach składowania odpadów, przy oczyszczalniach ścieków lub w pobliżu ferm zwierzęcych.

Według danych GUS [119], w Polsce obserwuje się tendencję wzrostową, jeśli chodzi o ilość energii pozyskiwanej ze źródeł odnawialnych, tj.: z 4,3 Mg_{oe} (megatona oleju ekwiwalentnego) w 2004 r. do 8,9 Mg_{oe} w 2018 r. W ciągu tych lat, ilość energii z biogazu otrzymanego z odpadów komunalnych i rolniczych stanowiło łącznie 3,2 % i pomijając energię wody (1,9 %) było znacznie niższe od pozostałych źródeł odnawialnych tj.: biopaliw stałych (69,3 %), energii wiatru (12,4 %) oraz biopaliw ciekłych (10,2 %). Jedną z trudności związanych z efektywnym prowadzeniem procesu fermentacji metanowej, z wykorzystaniem jako surowca pomiotów drobiowych, jest wysoka zawartość związków azotu. Nadmiar wydzielającego się podczas fermentacji amoniaku wpływa toksycznie na wzrost bakterii i tym samym przyczynia się do wydłużenia czasu fermentacji [74]. Proces fermentacji może być również mniej efektywny w wyniku obecności w odpadach wyższych stężeń metali ciężkich, jak również antybiotyków i ich metabolitów, które mogą prowadzić do zmniejszenia populacji korzystnych mikroorganizmów, a tym samym do zmniejszenia efektywności procesu fermentacji.

Dotychczas przeprowadzone badania wskazują, że optymalna zawartość kationów metali ciężkich w biomase odpadów, wpływająca na poprawę wydajności procesu fermentacji beztlenowej powinna wynosić: 5-30 mg/l dla Cu^{2+} , 0-1000 mg/l dla Fe^{2+} , 0,8-4 mg/l dla Ni^{2+} , 0,1 mg/l dla Cd^{2+} oraz 5 mg/l dla Zn^{2+} [120].

Na podstawie danych przedstawionych w Krajowym Rejestrze Wytwórców Biogazu Rolniczego [121] wiadomo, że w latach 2011-2021 zarejestrowano w Polsce działalność 108 instalacji produkujących biogaz rolniczy. Roczna wydajność tych instalacji wynosiła łącznie ponad 510,78 mln m^3 biogazu, a ich łączna zainstalowana moc elektryczna 124,72 MWe.

3 Problematyka rekultywacji terenów przemysłowych

3.1 Zagrożenia zdrowotne i środowiskowe

Zarówno masowa hodowla drobiu jak i procesy zagospodarowania ubocznych produktów odzwierzęcych, mogą mieć negatywny wpływ na stan środowiska, przyczyniając się do emisji zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych. Do największych zagrożeń zdrowotnych i środowiskowych, wynikających z działalności przemysłu drobiowego należą: emisja gazów cieplarnianych (CO_2 , CH_4 , N_2O), powstawanie kwaśnych deszczy (H_2S , NO_x itp.), zanieczyszczenie wód podziemnych i powierzchniowych (NO_3^- i NH_4^+), eutrofizacja wód powierzchniowych (N, P), zanieczyszczenie powietrza szkodliwymi gazami (NH_3 , N_2O , NO), a także zanieczyszczenie gleb i wód związkami metali ciężkich (As, Cr, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb). Ponadto, intensywny chów i hodowla drobiu wpływają na rozprzestrzenianie się w środowisku pyłów (PM 10 i PM 2,5), mogących zawierać zanieczyszczenia biologiczne, a także bioaerozoli i patogenów chorobotwórczych, które mogą być odporne na działanie antybiotyków.

Zanieczyszczenia chemiczne

Zgodnie z wymaganiami przedstawionymi w Załączniku II do Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady [122], intensywny chów inwentarza żywego należy do działalności, które są źródłem zanieczyszczeń uwalnianych do powietrza, gleby i wody. Rodzaje emitowanych zanieczyszczeń chemicznych, wraz z ich dawką progową uwalnianą do środowiska, przedstawiono w Tab. 6.

Tab. 6 Rodzaj zanieczyszczeń oraz ich dawka progowa uwalniana do środowiska
Opracowanie własne na podstawie [122]

Zanieczyszczenie	powietrze	gleba	woda
	[Mg/rok]		
Dwutlenek węgla (CO_2)	1 000 000	nz	nz
Metan (CH_4)	100 000	nz	nz
Podtlenek azotu (N_2O)	10 000	nz	nz
Amoniak (NH_3)	10 000	nz	nz
Metale i ich związki tj.:	[kg/rok]		
Arsen (As)	20	5	5
Chrom (Cr)	10	5	5
Kadm (Cd)	100	50	50
Miedź (Cu)	100	50	50
Rtęć (Hg)	10	1	1
Nikiel (Ni)	50	20	20
Ołów (Pb)	200	20	20
Cynk (Zn)	200	100	100

nz - nie wymaga zgłaszania

Do najbardziej niebezpiecznych i trudnych do ograniczenia zanieczyszczeń gazowych na fermach drobiu zalicza się amoniak. Emisja NH_3 w budynkach inwentarskich zachodzi podczas magazynowania odchodów zwierzęcych, a jej intensywność zależy od

parametrów fizykochemicznych odchodów, tj.: pH, zawartości w azotu amonowego oraz warunków hodowli ptactwa (temperatura i wentylacja pomieszczenia oraz sposób żywienia). Amoniak powstaje jako produkt uboczny w procesach mikrobiologicznego rozkładu związków azotu zawartych w odchodach, tj.: aminokwasów, amidów, mocznika i kwasu moczowego [123]. Wykazuje właściwości drażniące, powodując stany zapalne w obrębie śluzówki oka, nosa oraz dróg oddechowych i dlatego stanowi zagrożenie nie tylko dla zdrowia zwierząt, ale również dla osób pracujących w pomieszczeniach inwentarskich. Szkodliwość NH_3 wynika również z reakcji chemicznych, jakie zachodzą w obecności tego gazu. Amoniak w środowisku wilgotnym przechodzi do jonów amonowych (4), które w powietrzu ulegają reakcji utleniania do jonów azotanowych (V). Powstające w reakcji jony wodorowe H^+ , przyczyniają się do powstania kwaśnych deszczy, co prowadzi do zakwaszenia gleby, a w konsekwencji do zaburzeń metabolizmu i wegetacji roślin (5):



Badania prowadzone przez Licznara i in. [36] wykazały, że długotrwałe przechowywanie odpadów na fermach drobiowych może prowadzić do przedostawania się składników biogennych do wód drenarskich, szczególnie fosforu i azotu w formie amonowej, co w konsekwencji prowadzi do eutrofizacji wód powierzchniowych.

Kolejnym zanieczyszczeniem chemicznym emitowanym podczas intensywnej produkcji drobiu jest siarkowodór (H_2S), który powstaje w wyniku redukcji siarczanów(VI) (będących składnikami materii organicznej) przez mikroorganizmy oraz w wyniku beztlenowego rozkładu związków organicznych zawierających siarkę. Podobnie jak w przypadku NH_3 , emisja H_2S z pomieszczeń inwentarskich zależy od temperatury i pH odchodów [123]. Siarkowodór w stężeniu 10-20 ppm wykazuje działanie drażniące na organizm człowieka powodując łzawienie, kaszel, mdłości, ból i zawroty głowy, a w stężeniu powyżej 1000 ppm może prowadzić do utraty przytomności, a nawet śmierci.

Intensywna hodowla drobiu przyczynia się również do emisji gazów cieplarnianych (GHS, ang.: *greenhouse gases*) takich jak metan (CH_4), dwutlenek węgla (CO_2) oraz podtlenek azotu (N_2O) [124]. Najbardziej szkodliwym i najdłużej utrzymującym się w atmosferze gazem cieplarnianym jest N_2O . Według najnowszych danych opublikowanych za rok 2018 [125], emisja N_2O w Polsce wynosiła 74 tys. Mg, w tym aż 80 % pochodziło z rolnictwa (70 % udziału stanowiła emisja z gleb rolnych, a 10 % z gospodarki odchodami zwierzęcymi). Biorąc pod uwagę fakt, że w 2020 roku pogłowie drobiu stanowiło ponad 92 % wszystkich gatunków zwierząt gospodarskich [8], można stwierdzić, że intensywny chów ptactwa drobiowego ma istotny udział w emisji N_2O do atmosfery. Zmniejszenie wytwarzania N_2O w sektorze rolnictwa wymagałoby przede wszystkim ograniczenia emisji NH_3 , z którego ten gaz powstaje, w tym ograniczenia jego emisji podczas składowania i przetwarzania odpadów z hodowli drobiowej [126].

Fermy drobiowe wytwarzają również szereg innych substancji lotnych, o działaniu szkodliwym dla środowiska i zdrowia człowieka. W produkcji drobiarskiej zidentyfikowano dotychczas około 70 związków chemicznych, wśród których wyróżnia się między innymi kwasy organiczne, alkohole, fenole, aldehydy, ketony, estry, aminy

(alifatyczne i heterocykliczne) [52]. Do najczęściej opisywanych związków organicznych należą: metyloamina, akroleina, acetaldehyd, formaldehyd i kwas octowy [45].

Odpady z przemysłu drobiowego, to również źródło emisji metali ciężkich tj.: As, Cr, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb i Zn [39], które mogą przyczyniać się do zanieczyszczenia gleb, wód gruntowych i powierzchniowych, a tym samym wpływać na zaburzenia metabolizmu i wegetacji roślin. Wymagania odnośnie jakości nawozów i środków wspomagających uprawę roślin, w tym również odpadów pochodzenia zwierzęcego, wykorzystywanych do celów nawozowych, regulowane są rozporządzeniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi [127]. Zgodnie z powyższym, w nawozach organicznych i środkach wspomagających uprawę roślin określona została dopuszczalna zawartość zanieczyszczeń w postaci metali ciężkich, tj.: Cr, Cd, Ni, Pb i Hg, natomiast dopuszczalne zawartości metali istotne dla ochrony powierzchni ziemi, regulowane jest wymaganiami ujętymi w załączniku nr 1 do Rozporządzenia Ministra Środowiska [128]. Wartości progowe szkodliwych dla roślin metali ciężkich w nawozach organicznych i środkach wspomagających oraz gruntach klasyfikowanych do grupy III i IV przedstawiono w Tab. 7.

Tab. 7 Rodzaj zanieczyszczeń powodujących ryzyko skażenia gruntów
Oprac. własne na podstawie [127,128]

Zanieczyszczenie	Dopuszczalna zawartość [mg/kg s.m.]		
	Nawozy i środki wspomagające	Grunty	
		grupa III	grupa IV
Arsen (As)	nd	50	100
Bar (Ba)	nd	1000	1500
Chrom (Cr)	100	500	1000
Cyna (Sn)	nd	100	350
Cynk (Zn)	nd	1000	2000
Kadm (Cd)	nd	10	15
Kobalt (Co)	5	100	200
Miedź (Cu)	nd	300	600
Molibden (Mo)	nd	100	500
Nikiel (Ni)	60	300	500
Ołów (Pb)	140	500	600
Rtęć (Hg)	2	10	30

nd - nie dotyczy

grupa III - lasy, grunty zadrzewione i zakrzewione oraz nieużytki rolne;

grupa IV - tereny przemysłowe, użytki kopalne oraz tereny komunikacyjne

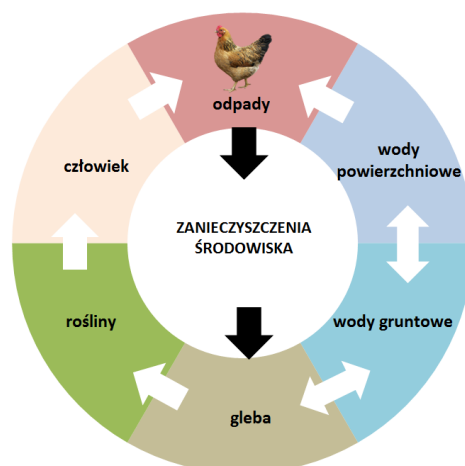
Zawartość metali ciężkich w glebach oraz nawozach organicznych w ilościach przekraczających stężenia progowe, wpływa negatywnie na metabolizm organizmów roślinnych, zanieczyszczenie wód gruntowych i powierzchniowych oraz zdrowie człowieka i zwierząt.

Do najbardziej charakterystycznych objawów toksycznego działania metali na rośliny należą hamowanie prawidłowego wzrostu i deformacja korzeni. Wysoka zawartość Cr, Pb i Ni wpływa na zaburzenie gospodarki wodnej, co objawia się wędnięciem liści. W przypadku roślin, narażonych na toksyczne działanie Ni i Pb obserwuje się zaburzenia fotosyntezy. Wysoka zawartość Ni może być przyczyną chlorozy, a nadmierna koncentracja związków Cd, Cr i Hg w glebie może powodować występowaniem plam

chlorotycznych na blaszkach liści [129]. Badania literaturowe potwierdzają także negatywny wpływ metali ciężkich na kiełkowanie, którego przyczyną jest niski stopień pęcznienia i utrudnione wnikanie wody do nasion. Jednym z pierwiastków, którego nadmiar wpływa na zahamowanie kiełkowania nasion jest znajdujący się w odpadach drobiowych Zn (Tab. 3).

Do najbardziej toksycznych metali ciężkich dla organizmu człowieka zalicza się: Pb, Hg, Cd i As. Dotychczasowe badania wykazały, że metale te mogą ulegać kumulacji w narządach wewnętrznych, a gdy ich poziom w organizmie osiągnie lub przekroczy dawkę progową, mogą stać się przyczyną wielu chorób, w tym również zmian nowotworowych. Metale ciężkie, obecne w organizmie człowieka, mogą wywołać ostre zatrucia lub stany przewlekłe, prowadzące do zmian mutagennych lub uszkodzenia centralnego systemu nerwowego [129].

Do pozostałych zanieczyszczeń emitowanych z odpadów drobiowych należą antybiotyki i farmaceutyki oraz ich metabolity, a także pyły (klasyfikowane jako zanieczyszczenia mechaniczne), które są nośnikiem zarodników, grzybów i bakterii chorobotwórczych. Schemat obiegu zanieczyszczeń z odpadów drobiowych, uwalnianych do środowiska podczas nawożenia przedstawiono na Rys. 5.



Rys. 5 Obieg zanieczyszczeń uwalnianych z odpadów drobiowych w przyrodzie
Opracowanie własne

Nieprawidłowa gospodarka nawozowa lub też długotrwałe gromadzenie odpadów pochodzenia drobiowego może doprowadzić do niekontrolowanego rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń do gleby, wód gruntowych i powierzchniowych oraz ich kumulacji w częściach roślin. W związku z powyższym, zagospodarowanie odpadów biodegradowalnych z produkcji drobiowej do celów nawozowych, bez uprzedniego ich unieszkodliwienia, niesie ryzyko zanieczyszczenia środowiska oraz zagrożenia zdrowia człowieka i zwierząt.

Zanieczyszczenia mikrobiologiczne

Intensywna hodowla i chów drobiu przyczynia się także do emisji zanieczyszczeń biologicznych (bakterii, grzybów, wirusów oraz jaj pasożytów jelitowo-żołądkowych). Rodzaje i ilości mikroorganizmów chorobotwórczych, zawartych w odchodach drobiowych i ściółce z hodowli drobiu kurzego, opisano szczegółowo w rozdziale 2.3.

Zanieczyszczenia mikrobiologiczne zawarte w odpadach drobiowych, nie podlegające procesom efektywnej higienizacji, mogą się rozprzestrzeniać podczas nawożenia i stanowić ryzyko skażenia gleb i wód gruntowych, a w dalszej części roślin i człowieka. Zanieczyszczenia mikrobiologiczne występują w postaci bioaerozoli i w powietrzu mogą się przemieszczać na znaczne odległości od źródła emisji. Szczególne niebezpieczeństwo stwarza transport pomiotu drobiowego podczas cyklicznego oczyszczania pomieszczeń inwentarskich. Mikroorganizmy chorobotwórcze mogą być również rozprzestrzeniane w powietrzu wraz z cząstkami pyłów pochodzących z odchodów drobiowych a zawieszona w powietrzu cząstki mikrobiologiczne mają działanie chorobotwórcze i alergiczne.

Przeprowadzone na fermach drobiowych badania mikrobiologiczne i zawartości pyłów wykazują na bardzo wysoką zawartość patogenów w pyłach osiadłych (10^9 jtk/g dla bakterii oraz 10^6 jtk/g dla grzybów i pleśni) [44,45]. Szczególne zagrożenie dla środowiska stanowią bakterie patogenne z rodzaju *Salmonella* oraz gatunek *E. coli*, które mają największy potencjał chorobotwórczy. W Polsce każdego roku, rejestruje się kilka tysięcy przypadków zachorowań na salmonellozy pokarmowe, wywołanych najczęściej przez szczep *Salmonella enteritidis*. Na podstawie danych Narodowego Instytutu Zdrowia Publicznego - Państwowego Zakładu Higieny [130] w latach 2018 i 2019, odnotowano odpowiednio 9957 i 9243 przypadków salmonellozy (A02), z czego odpowiednio 65,7 i 64,1 % zachorowań wymagało hospitalizacji. Liczba tych zatruc była znacząco wyższa, w porównaniu z zarejestrowanymi zakażeniami biegunkotwórczą bakterią *E. coli* tj.: 285 przypadków w 2018 roku i 288 w 2019 roku, z których hospitalizacji wymagało odpowiednio 73,0 i 79,5 % pacjentów. Odnotowana liczba zachorowań związana z zakażeniem szczepem *E. coli* 0157:H7, w roku 2018 i 2019 wyniosła 9 i 17 przypadków, natomiast liczba przypadków zakażeń innymi mniej toksycznymi szczepami *E. coli* wyniosła odpowiednio 276 i 281 przypadków.

Innym patogenem związanym z hodowlą drobiarską jest bakteria *Campylobacter*, która u ludzi i zwierząt prowadzi do groźnej kampylobakteriozy. W latach 2018 i 2019 odnotowano odpowiednio 726 i 715 przypadków tej choroby, z których ponad 80 % wymagało hospitalizacji. Choroby wywołane przez te patogeny znajdują się na liście Służby Epidemiologicznej Unii Europejskiej [132]. Większość infekcji ma charakter przemijający, niemniej jednak istnieją przypadki zakażeń, których ciężkie powikłania, tj.: posocznica krwi czy też zapalenie opon mózgowo-rdzeniowych może prowadzić do zgonu.

Zakażenia wywołane przez bakterie z rodziny *Enterobacteriaceae* oraz rodzaju *Salmonella* stanowią największe zagrożenie dla zdrowia człowieka. Przyczyną tego jest łatwość rozprzestrzeniania się tych patogenów w środowisku oraz uzyskiwanie oporności na działanie antybiotyków i środków biobójczych, stosowanych podczas hodowli zwierząt [56]. Wykaz chorób wywołanych przez patogeny zawarte w odchodach drobiowych przedstawiono w Tab. 8.

Tab. 8 Bakterie i pasożyty występujące w odchodach drobiowych i wywołane przez nie choroby u ludzi

Opracowanie własne na podstawie [53,131]

Patogen	Choroby
<i>Escherichia coli</i>	Nieżyt żołądkowo-jelitowy, zakażenia układu moczowego, posocznice
<i>Salmonella</i>	Dur brzuszny oraz choroby zakaźne odzwierzęce (salmonellozy), zapalenie jelit (nieżyt żołądkowo-jelitowy)
<i>Klebsiella sp.</i>	Pierwotne zapalenie płuc, zakażenia ucha, zakażenia zatok nosowych, dróg moczowych
<i>Campylobacter</i>	Kampylobakterioza, zatrucia pokarmowe, zakażenia układowe, bakteriemie i posocznice
<i>Staphylococcus aureus</i>	Zakażenia ran, choroby skórne, dróg oddechowych i moczowych, zatrucia pokarmowe, zapalenie wsierdzia, bakteriemie
<i>Streptococcus sp.</i>	Zapalenie opon mózgowo-rdzeniowych, bakteriemie, miejscowe zakażenia związane z rozprzestrzenianiem się bakterii drogą krwi, ostre zapalenia gardła, liszajec, zanokcica, głębokie zakażenia podskórne
<i>Listeria monocytogenes</i>	Listerioza, zapalenie mózgu i opon mózgowo-rdzeniowych, zapalenie węzłów chłonnych, wsierdzia, otrzewnej, szpiku, skóry, zakażeniami jelitowymi
<i>Bacillus cereus</i>	Zakażenia dróg oddechowych, epidemiczne zatrucia pokarmowe
<i>Yersinia enterocolitica</i>	Odzwierzęca jersinioza
<i>Candida</i>	Zespoły chorobowe zwane kandydozami. infekcja skóry, błon śluzowych, paznokci lub rzadziej infekcja ogólna
<i>Toxoplasma gondi</i>	Toksoplazmoza
<i>Ascaris lumbricoides</i>	Glistnica
<i>Trichuris trichiura</i>	Trichurioza (włosogłówczyca)

Analiza mikrobiologiczna odpadów pochodzących z produkcji brojlerów (USA) wykazała, że wszystkie próbki były skażone bakteriami *E. coli*, zawierającymi geny odporne na siedem rodzajów antybiotyków, a w szczególności na amoksycylinę, tetracyklinę i sulfonamid [59]. Oporność bakterii na działanie powszechnie stosowanych antybiotyków zagraża także zwalczaniu chorób, wywołanych przez patogenne szczepy drobnoustrojów wśród ludzi. Z tego powodu, dopuszczalna zawartość drobnoustrojów chorobotwórczych w nawozach organicznych i środkach wspomagających uprawę roślin, a zatem również w odpadach ubocznych z produkcji drobiowej, regulowana jest rozporządzeniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi [127]. Zgodnie z wytycznymi, w środkach przeznaczonych do rolniczego wykorzystania, niedopuszczalne jest występowanie bakterii z rodzaju *Salmonella*, żywych jaj pasożytów jelitowych *Ascaris sp.*, *Trichuris sp.*, *Toxocara sp.*, a liczba bakterii z rodziny *Enterobacteriaceae* nie może przekraczać 1000 jtk/g.

Szczególne znaczenie dla ludzi i zwierząt ma ryzyko rozprzestrzeniania się wirusów zawartych w pomocie drobiowym, w tym wysoce zjadliwych wirusów powodujących grypę ptaków o ciężkim przebiegu (ang.: *Highly Pathogenic Avian Influenza, HPAI*), której śmiertelność osiąga blisko 100 %. Jednym z HPAI mogących wystąpić u ludzi jest

wirus H5N1 [18,20,87]. Do infekcji człowieka może dojść wskutek kontaktu z zainfekowanym ptactwem lub jego odchodami, a przebieg choroby jest poważny i może prowadzić do śmierci.

Ograniczenie ryzyka zachorowalności na choroby, których przyczyną są patogeny zawarte w odpadach drobiowych, wiąże się z koniecznością zastosowania termicznych lub chemicznych metod ich unieszkodliwiania. Efektywna inaktywacja mikroorganizmów chorobotwórczych, zawartych w pomocie drobiowym, pozwoli na ich bezpieczne składowanie oraz aplikację w glebach, minimalizując ryzyko zagrożeń biologicznych w środowisku.

3.2 Wykorzystanie odpadów biodegradowalnych do rekultywacji terenów przemysłowych

Zgodnie z przyjętą definicją, za degradację gleb uznaje się pogorszenie jej właściwości chemicznych, fizycznych i spadek biologicznej aktywności, co skutkuje zmniejszeniem się ilości i jakości pozyskiwanej biomasy roślin. Dewastacją natomiast, nazywa się całkowitą utratę wartości użytkowych gleb. Pogorszenie się warunków przyrodniczych gleb, następuje wskutek zmian zachodzących w środowisku naturalnym, a także poprzez działalność przemysłową i nieodpowiednią działalność rolniczą.

Według danych GUS [10], pod koniec 2020 r. w Polsce powierzchnia gruntów zdewastowanych i zdegradowanych, wymagających rekultywacji i zagospodarowania, wynosiła odpowiednio 54964 i 7125 ha, co stanowiło łącznie 0,2 % powierzchni ogólnej kraju. Stopień procesów degradacji i dewastacji gleb w Polsce jest porównywalny we wszystkich województwach, stanowi jednak problem w rejonach o dużym uprzemysłowieniu. Szacuje się, że w województwach: lubelskim, lubuskim, małopolskim, mazowieckim, podkarpackim, podlaskim, pomorskim, warmińsko-mazurskim oraz zachodniopomorskim stopień ten wynosi ok. 0,1 % ogólnej powierzchni terenu, natomiast w województwie śląskim ok. 0,4 %.

Za jedną z przyczyn degradacji gleb, uznaje się ubytek materii organicznej, od której zależą jej właściwości fizykochemiczne i biologiczne. Według przyjętych kryteriów [133], za niską zawartość materii organicznej w glebie uznaje się wartość poniżej 1,0 %, natomiast za bardzo wysoką wartość powyżej 3,5 %. Jak podaje Siuta [134], zawartość próchnicy w glebach zdegradowanych wynosi 0,7-1,0 %, natomiast w glebach silnie zdegradowanych 0,3-0,7 %. Materia organiczna, jest podstawowym wskaźnikiem jakości gleb, a jej rolą jest uwalnianie zawartych w jej strukturze składników odżywczych, niezbędnych dla prawidłowego rozwoju roślin.

Do podstawowych składników materii organicznej należą O, C, H i N, natomiast do składników podrzędnych zalicza się Ca, K, Na, S, Mg, P i Cl [129]. Wszystkie pierwiastki (i ich związki) należą do szczególnie mobilnych w środowisku przyrodniczym, a ich ruchliwość wynika z tworzenia związków gazowych lub łatwo rozpuszczalnych w roztworach wodnych.

Kolejnym czynnikiem, który prowadzi do pogorszenia się stanu gleb oraz obniżenia bioprzyswajalności składników odżywczych roślin jest obecność substancji chemicznych, które działają toksycznie na biocenozę glebową. Zanieczyszczenia chemiczne gleb można podzielić na dwa rodzaje (*i*) nieorganiczne, związane z obecnością toksycznych

w działaniu pierwiastków oraz (ii) organiczne, do których zalicza się substancje ropopochodne, policykliczne węglowodory aromatyczne, związki chloroorganiczne, dioksyny, polichlorowane bifenyle oraz pestycydy [133]. Największe zmiany w zachowaniu prawidłowej równowagi fizykochemicznej podłoża stanowi wysoka zawartość metali ciężkich, a zwłaszcza Cr, Cu, Hg, Ni, Pb i Zn. Metale te powodują zmiany żyzności gleb i obniżenie jakości plonów roślinnych, a ich obecność w glebie zwiększa ryzyko zanieczyszczenia wód gruntowych i zbiorników wód powierzchniowych [76].

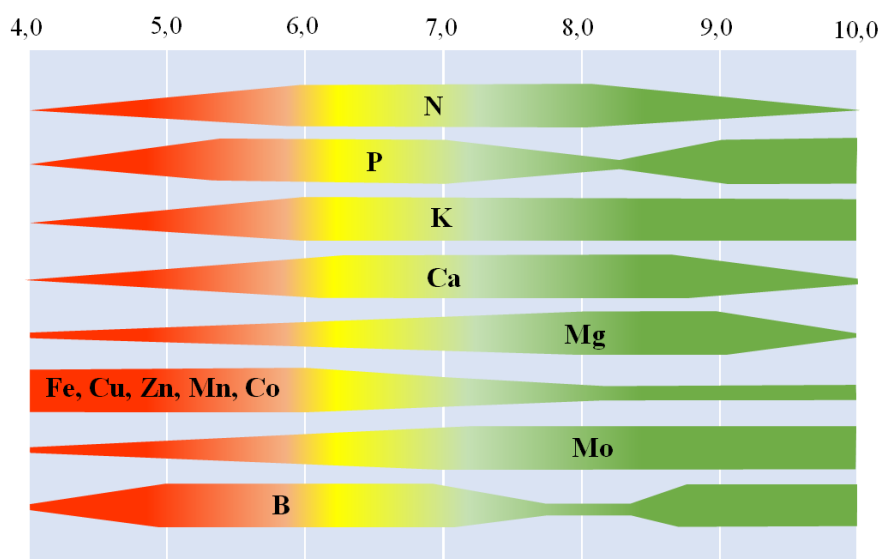
Rekultywacja terenów zdegradowanych z użyciem odpadów organicznych, w tym również odchodów zwierzęcych, jest od lat tematem wielu badań naukowych, a wyniki tych prac są dobrze udokumentowane [76,133-137]. Pomiot drobiowy wykazuje duże zasoby nawozowe i glebotwórcze ze względu na wysoką zawartość składników pokarmowych i materii organicznej. Ponadto, wprowadzenie pomiotu drobiowego do gleby poprawia jej pojemność wodną i przewodność hydrauliczną, jak również zwiększa jej aktywność mikrobiologiczną [135]. Należy wziąć jednak pod uwagę, że ze względu na zawarte w odpadach drobiowych zanieczyszczenia biologiczne, wykorzystanie pomiotu drobiowego do celów nawozowych, wiąże się z koniecznością ich uprzedniego unieszkodliwienia poprzez kompostowanie, higienizację lub przekształcenie termiczne [7,74]. Z kolei obecność zanieczyszczeń chemicznych w odpadach, wymusza rozpoznanie parametrów fizykochemicznych rekultywowanego gruntu.

Odpady organiczne pochodzenia zwierzęcego są najczęściej wykorzystywane w postaci kompostu do odtworzenia okrywy rekultywacyjnej obiektów unieszkodliwiania odpadów wydobywczych oraz zwałowisk skał płonnych, pochodzących z górnictwa węgla kamiennego [74,136,138]. Jak wskazują dane literaturowe, długoterminowe badania wpływu kompostu na jakość podłoża zdegradowanego działalnością górniczą, wykazały poprawę w zakresie właściwości chemicznych gruntu, aktywności drobnoustrojów oraz wegetacji roślin [139]. Innym sposobem rekultywacji gleb jest aplikacja odchodów zwierzęcych w postaci mieszanin z innymi odpadami organicznymi, jak np.: szlam papierowy [138] lub z odpadami z elektrowni i innych zakładów energetycznego spalania paliw, tj.: ubocznymi produktami spalania węgla [140]. Badania prowadzone przez Juwarkar i Jambhulkar [141] wykazały, że mieszanina popiołów lotnych oraz obornika zwierzęcego, będącego źródłem materii organicznej, nie tylko poprawia wegetację roślin, ale również obniża dostępność toksycznych metali ciężkich, tj.: Cd, Cu, Ni i Pb, odpowiednio o 25, 46, 48 i 47 %. Znane są także sposoby rekultywacji z użyciem biowęgli powstałych w procesie pirolizy odpadów pochodzenia zwierzęcego [8,9]. Wykorzystanie popiołów z procesów spalania pomiotów drobiowych znajduje uzasadnienie w rekultywacji terenów zdegradowanych działalnością górniczą. Jak przedstawiono w rozdziale 2.4, materiał ten stanowi nie tylko źródło istotnych dla procesów metabolicznych roślin składników pokarmowych (P i K), ale także ze względu na wysokie pH (10-13) może wpływać na obniżenie odczynu gleby powodowanego obecnością kwaśnych odcieków (ang.: *acid mine drainage*, AMD) [144]. Dodatkowo, aplikacja nawozów organicznych do gleb o niskiej zawartości materii organicznej, wpływa na rozwój i aktywność bezkręgowców glebowych. tj.: dżdżownic kalifornijskich (*Lumbricidae*), których bytowanie oddziałuje pozytywnie na żyzność i urodzajność gleb. Badania

prorowadzone przez Leroy i in. [145] wykazały, że dodatek do gleby nieprzetworzonych odchodów zwierzęcych wpływał na zwiększenie biomasy *Lumbricidae*, w porównaniu z glebą z dodatkiem odpadów kompostowanych. Autorzy wykazali również, że nawozy organiczne w postaci odchodów zwierzęcych, dostarczają dżdżownicom większych ilości dostępnych do bezpośredniego spożycia źródeł węgla organicznego (tj.: polisacharydów i białek), w porównaniu do materiałów kompostowanych, które zostały ustabilizowane w wyniku rozkładu substancji organicznej przez mikroorganizmy.

3.3 Biodostępność składników odżywczych w roztworze glebowym

Mechanizm pobierania pierwiastków przez rośliny jest złożony i zależy od rodzaju zachodzących procesów, tj.: wymiany jonowej, transportu wewnątrzkomórkowego oraz procesów zachodzących w ryzosferze. Znaczącą rolę w procesie pobierania składników pokarmowych odgrywają mikroorganizmy, które stymulują wydzielanie materii organicznej, służącej jako źródło energii do uruchamiania związków mineralnych. Fitoprzyswajalność składników odżywczych w roztworze glebowym zależy od odczynu gleby w otoczeniu korzeni, a także wzajemnego oddziaływania poszczególnych pierwiastków. Wpływ wartości pH gleby na biodostępność składników odżywczych i metali ciężkich przedstawiono na Rys. 6.



Rys. 6 Wpływ pH na biodostępność pierwiastków w roztworze wodno-glebowym
Opracowanie własne na podstawie [43]

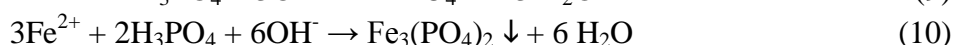
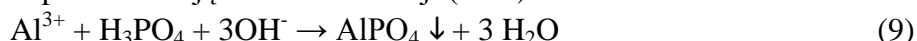
W glebach o odczynie kwasowym następuje zmniejszenie przyswajalności następujących składników pokarmowych, tj.: N, P, K, Mg, Ca i Mo, a silnie kwasowym również zmniejszone przyswajanie B. Jednocześnie w glebach charakteryzujących się niższym pH (< 6) zwiększa się przyswajalność metali ciężkich (Fe, Cu, Co, Fe, Mn i Zn), które mogą być w łatwy sposób pobierane przez rośliny i dostawać się do łańcucha żywieniowego zwierzę-człowiek.

Fosfor należy do grupy pierwiastków, których biodostępność jest uzależniona nie tylko od odczynu gleby ale również od obecności innych pierwiastków. Maksimum przyswajalności fosforu występuje w glebach o odczynie słabo kwasowym lub obojętnym,

dla których wartość pH wynosi 5,5-7,0 [146]. Mechanizm wpływu odczynu gleby na biodostępność fosforu w glebach jest w literaturze dobrze opisany [147,148]. Rośliny pobierają fosfor w formie jonów fosforanowych(V). W roztworach wodnych, których $\text{pH} < 6$ przeważają aniony H_2PO_4^- , z kolei przy $\text{pH} > 6$ występują głównie aniony HPO_4^{2-} , a przy $\text{pH} > 9$ także aniony PO_4^{3-} . Mechanizm ten można opisać zgodnie z następującymi równaniami reakcji [148]:



W roztworach o odczynie silnie kwasowym, których pH wynosi 3-4, jony fosforanowe(V) wiążą się z Fe i Al tworząc związki trudno rozpuszczalne i nieprzyswajalne dla roślin, tj.: $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ i AlPO_4 , co przedstawiają równania reakcji (9-10):



W przypadku gleb o odczynie zasadowym, jony fosforanowe(V) łączą się z Ca lub Mg, tworząc nierozpuszczalne sole zgodnie z równaniami (11-12):



Właściwa równowaga fosforu w roztworze glebowym ma kluczowe znaczenie dla rozwoju roślin, a szczególnie ich systemu korzeniowego. Deficyt tego pierwiastka obserwuje się w przypadku gleb o odczynie kwasowym ($\text{pH} < 5$), a jego objawem są liście w barwy czerwono-fioletowej, co przedstawiono na Rys. 7a i b.



a)



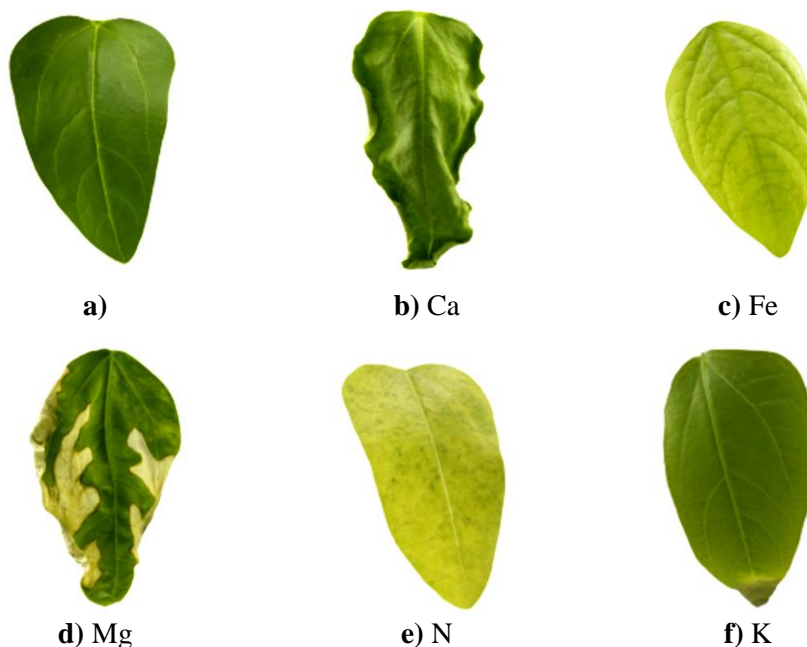
b)

Rys. 7 Przykłady objawów niedoboru fosforu roślin

Źródło opracowania [149,150]

Pobieranie składników pokarmowych przez rośliny często przekracza ich zapotrzebowanie fizjologiczne, a ich nadmiar może działać fitotoksycznie. Zwiększenie stężenia metali ciężkich w roztworze wodno-glebowym, tj.: Cd, Cr, Pb i Zn, prowadzi do zahamowania wzrostu i obniżenia biomasy roślin oraz do wystąpienia podatności na choroby. Toksyczne objawy u roślin występują przy odpowiednio dużej zawartości w nich metali, które przekraczają: 30 mg/kg s.m dla Cu, 1500 mg/kg s.m dla Zn, 1000 mg/kg s.m. dla Mn, 15 mg/kg s.m dla Cd oraz 500 mg/kg s.m dla Pb [151]. Ponadto, nadmierna ilość jednego pierwiastka może wpływać na zmniejszenie przyswajalności i w konsekwencji obniżenie zawartości w roślinie innych składników odżywczych. Zjawisko takie obserwuje

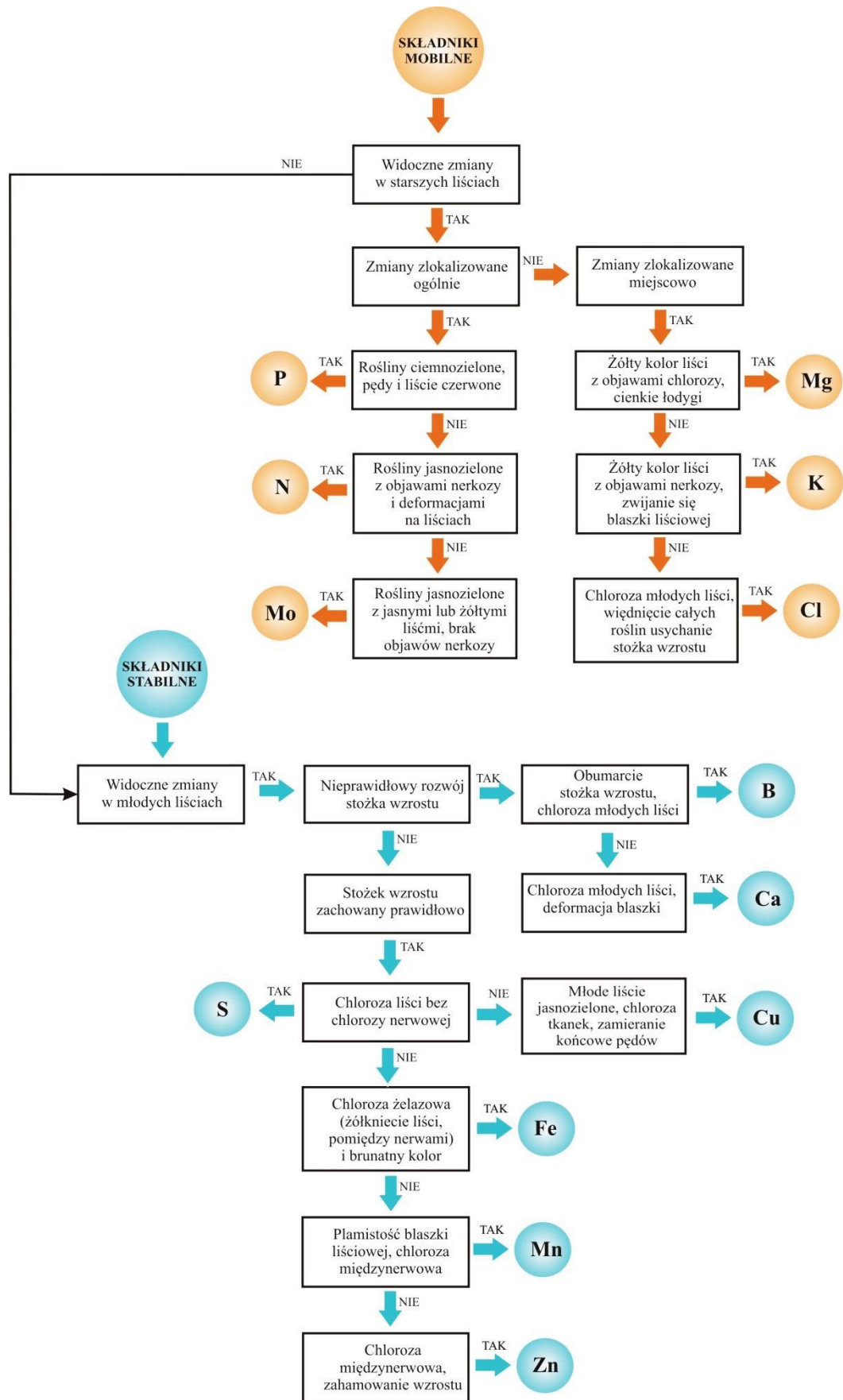
się w przypadku występowania w roztworze wodno-glebowym dużej ilości Ca, który powoduje obniżenie zawartości K i Mg w glebie i jednocześnie wpływa na niedobór niektórych makroskładników w biomase roślin, tj.: Zn, Fe, Mn i B. Z kolei nadmierna ilość miedzi w roztworze glebowym, uwiadcza się chorobami roślin w postaci niedoborów Fe. Przykłady objawów niedoboru makroskładników odżywczych roślin przedstawiono na Rys. 8.



Rys. 8 Przykłady objawów niedoboru makroskładników odżywczych roślin: a) prawidłowa zawartość składników odżywczych; b-f) objawy niedoboru makroskładników pokarmowych
Źródło opracowania [152]

Niedobór składników pokarmowych, wynikający z ich niewystarczającej ilości w glebie lub immobilizacji przez inne pierwiastki, prowadzi do zahamowania wzrostu roślin, zmiany zabarwienia i deformacji liści, a także do obumierania tkanek roślinnych (nekroza) i chlorozy liści [153-155].

Wpływ niedoboru składników odżywczych w roztworze wodno-glebowym na stan chorobowy roślin przedstawiono na Rys. 9.



Rys. 9 Wpływ niedoboru składników odżywczych roślin na ich stan chorobowy
Opracowanie własne na podstawie [153]

Dostępność makro i mikrośladników odżywczych dla roślin jest uwarunkowana ich formą występowania w nawozach i glebie. Pierwiastki mobilne, do których zalicza się N, P, K, Cl, Mg i Mo występują w postaci jonów wymiennych, dzięki czemu są one łatwo transportowane do naziemnych części roślin. Z kolei pierwiastki stabilne (B, Ca, Cu, Co, Fe, Mn, Ni, S, Si i Zn) występują w postaci nierozpuszczalnych kompleksów i dlatego nie są w stanie przemieszczać się z jednej do drugiej części rośliny, na co wskazuje ich akumulacja w korzeniach. Wyjątek stanowi Zn, który należy do pierwiastków średnio mobilnych. Z kolei N, P i K należą do najważniejszych makrośladników roślin, wpływających bezpośrednio na ich przemiany metaboliczne.

Azot jest pobierany przez roślinę z roztworu glebowego w postaci azotanów(V) i odgrywa fundamentalną rolę w metabolizmie energetycznym i syntezie białek. Jest niezbędny w procesie fotosyntezy i tworzenia chlorofilu. W pomiole drobiowym N występuje głównie w postaci kwasu moczowego (40-70 %), azotu amonowego (4-20 %) mocznika (4-12 %) oraz białek i aminokwasów zawartych w paszy ptaków (10-40 %) [6]. Proporcje tych składników są w dużej mierze uzależnione od stosowanej diety zwierząt [156].

Zawartość fosforu w pomiole drobiowym jest kilkukrotnie mniejsza niż zawartość azotu i aż ośmiokrotnie większa niż wymagają tego uprawy roślinne. Potwierdzeniem przedstawionych zależności są dane literaturowe dotyczące wyznaczonej wartości procentowej N/P, które wynosiły odpowiednio: 6,0/1,8 [12], 3,4/0,6 [27], 5,9/0,65 [30] i 2,57/6,7 [157]. Oprócz biodostępnych jonów fosforanowych(V) pierwiastek ten występuje także w postaci związków organicznych, tj.: fosfoprotein, fosfolipidów, fosfoglikozydów, fosfoamin i kwasów nukleinowych [158,159]. Odpowiednia ilość fosforu w glebie poprawia odporność roślin na stresy abiotyczne i biotyczne [160]. Niemniej jednak, zbyt częste stosowanie nawozów organicznych w postaci pomiotu drobiowego, przyczynia się do nagromadzenia nadmiernej ilości fosforu w glebie, czego efektem ubocznym jest zachwianie równowagi ekosystemu i eutrofizacja zbiorników wodnych [161].

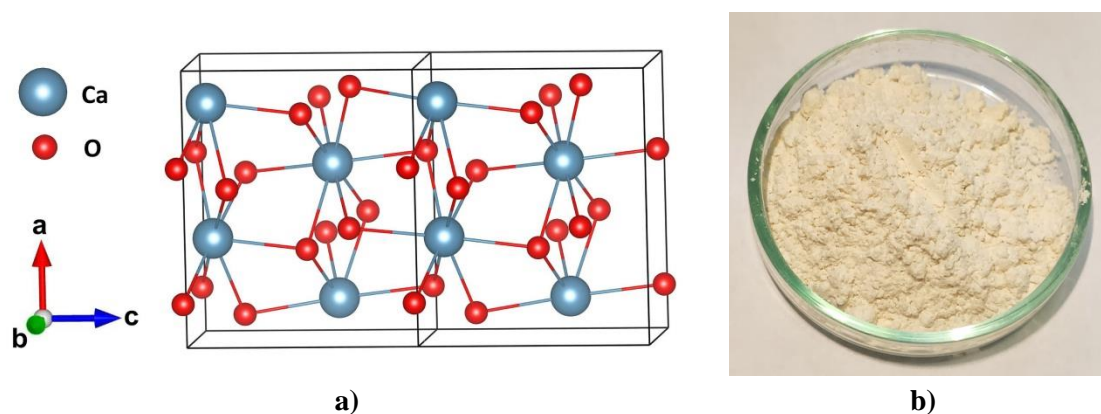
Potas jest kluczowym pierwiastkiem odpowiadającym za regulację gospodarki wodnej roślin oraz magazynowanie i transport węglowodanów [162], a ponadto bierze udział w procesach fotosyntezy i aktywuje enzymy roślin [153]. W roztworze glebowym pierwiastek ten występuje w postaci dobrze rozpuszczalnych soli nieorganicznych (azotany(V), fosforany(V), węglany, siarczany(VI) i chlorki) oraz w postaci związanej niedostępnej dla roślin. Zawartość potasu w glebie zmienia się w zakresie 0,3-3 % [163]. Deficyt potasu znacząco zmniejsza pobieranie azotu przez rośliny, co wpływa niekorzystnie na wzrost roślin.

4 Charakterystyka i zastosowanie nieorganicznych związków nadtlenowych w inżynierii środowiska

4.1 Właściwości fizykochemiczne nieorganicznych związków nadtlenowych

Nadtlenek wapnia

Nadtlenek wapnia (ang.: *calcium peroxide*), CaO_2 należy do związków nieorganicznych, charakteryzujących się występowaniem grupy nadtlenowej (-O-O-), w której tlen znajduje się na -1 stopniu utlenienia. Związek ten występuje w postaci drobnego, białego ciała stałego, bez charakterystycznego zapachu. Strukturę i wygląd nadtlenku wapnia przedstawiono na Rys. 10.



Rys. 10 Charakterystyka nadtlenku wapnia a) struktura; b) wygląd zewnętrzny
Źródło opracowania [164] oraz fot. własna

Nadtlenek wapnia otrzymywany jest się w wyniku działania nadtlenku wodoru (H_2O_2) na tlenek wapnia (CaO), zgodnie z równaniem reakcji (13):

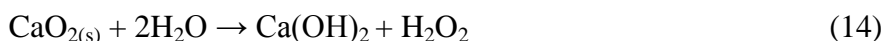


Nadtlenek wapnia jest związkiem trudno rozpuszczalnym w wodzie, jednakże pod wpływem wilgoci (w środowisku wodnym) ulega gwałtownej hydrolizie z wydzieleniem aktywnego tlenu. Komercyjnie dostępny nadtlenek wapnia, występuje w postaci produktów o nazwach handlowych: PermeOx, PermeOx Plus, Ixper[®] 60C i Ixper[®] 75C [10]. Produkt Ixper[®] 75C firmy Solvay (USA), zawiera ok. 75 % nadtlenku wapnia, a pozostałą część stanowią $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i CaCO_3 oraz środki wiążące i wypełniacze. Wartości wybranych parametrów fizykochemicznych produktu handlowego Ixper[®] 75C przedstawiono w Tab. 9.

Tab. 9 Wybrane właściwości fizykochemiczne Ixper[®] 75C
Opracowanie własne na podstawie [166,167]

Parametr	Jednostka	Wartość	
Postać	-	ciało stałe	
Barwa	-	lekko żółta	
Masa cząsteczkowa	g/mol	72,08	
Gęstość	g/cm ³	2,91	
Temperatura rozkładu	°C	275	
Rozpuszczalność w wodzie (20°C)	g/dm ³	1,65	
Zawartość nadtlenu wapnia	%	78±2	
Zawartość aktywnego tlenu	%	ok. 17,3±0,44	
pH (1%)		11,7-12,0	
Gęstość nasypowa	g/cm ³	0,50±0,07	
Rozkład cząstek	75 μm	-	min. 100
	20 μm	-	min. 50

Proces uwalniania tzw. aktywnego tlenu z nadtlenu wapnia zachodzi dwuetapowo. W pierwszym etapie, w wyniku reakcji hydrolizy (14), następuje wytworzenie nadtlenu wodoru [168]:

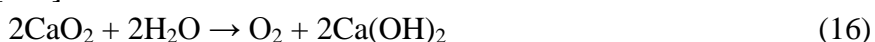


W kolejnym etapie następuje rozkład nadtlenu wodoru do gazowego tlenu zgodnie z równaniem (15) [169]:



Maksymalna stechiometryczna ilość H₂O₂ powstającego w wyniku rozkładu CaO₂ wynosi 0,47 g H₂O₂/g CaO₂, a reakcja (15) jest egzotermiczna (ΔG=-119,2 kJ/mol) [170].

Z powodu niskiej rozpuszczalności CaO₂ w wodzie, która wynosi około 1,65 g/cm³ [167], proces uwalniania tlenu z CaO₂, który został wprowadzony do gleby, może trwać nawet 6-9 miesięcy, w zależności od właściwości fizykochemicznych danego podłoża. Niska wartość pH wpływa na wzrost rozpuszczalności nadtlenu wodoru, przy jednoczesnym zwiększeniu wydzielania się aktywnego tlenu [171], natomiast odczyn środowiska zbliżony do obojętnego, umożliwia zmniejszenie dynamiki procesu rozkładu CaO₂, a tym samym wpływa na wydłużenie procesu uwalniania się aktywnego tlenu. Należy jednak podkreślić, że w środowisku silnie zasadowym (tj. przy pH ok. 12–13) CaO₂ ulega bezpośredniemu rozkładowi do tlenu z pominięciem wytwarzania H₂O₂, zgodnie z reakcją (16) [168]:

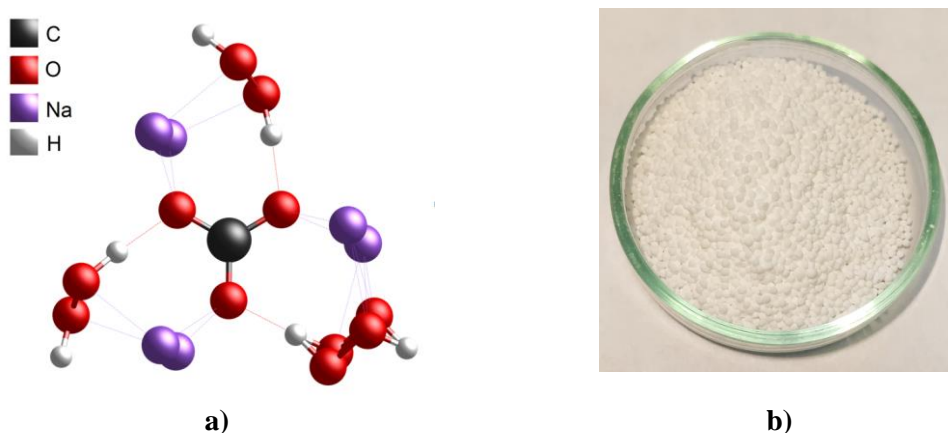


Nadtlenek wapnia nie uwalnia aktywnego tlenu pod wpływem ciepła przy ciśnieniu atmosferycznym w zakresie temperatur od 175 do 300 °C. Intensywny rozkład tego związku do CaO i O₂ rozpoczyna się dopiero w temperaturze 375 °C, a do całkowitego rozkładu dochodzi w zakresie temperatur 400–425 °C, zgodnie z reakcją (17) [170]:



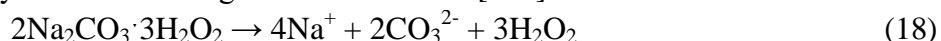
Nadwęglan sodu

Nadwęglan sodu (ang.: *sodium percarbonate*), $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ jest związkiem chemicznym charakteryzującym się silnymi właściwościami utleniającymi, podobnie jak CaO_2 . Czysty nadwęglan sodu zawiera co najmniej 88 % H_2O_2 oraz 12 % Na_2CO_3 , natomiast zawartość aktywnego tlenu wynosi nie mniej niż 13 % [172]. Ze względu na podobne właściwości chemiczne do ciekłego nadtlenu wodoru oraz postaci bezzapachowego proszku lub granulatu, nadwęglan sodu jest też nazywany suchą wodą utlenioną [173]. Strukturalnie nadwęglan sodu nie jest związkiem nadtlenowym i nie posiada ugrupowania $-\text{O}-\text{O}-$, charakterystycznego dla związków nadtlenowych. Jest natomiast zwyczajową nazwą adduktu, będącego połączeniem dwóch związków chemicznych, tj.: NaCO_3 i H_2O_2 w stosunku masowym 2:3 [174]. Strukturę i wygląd nadwęglanu sodu przedstawiono na Rys. 11.



Rys. 11 Charakterystyka nadwęglanu sodu a) struktura, b) wygląd
Źródło opracowania [175] oraz fot. własna

Pod wpływem reakcji z wodą (18) związek ten łatwo ulega rozkładowi według równania (18) z wydzielaniem energii około 60 kJ/mol [176]:



Powstały w reakcji nadtlenek wodoru rozkłada się dalej do tlenu i wody zgodnie z równaniem (15). Rozpuszczalność nadwęglanu sodu w wodzie wynosi 150 g/dm^3 i jest dziewięciokrotnie wyższa od rozpuszczalności CaO_2 ($1,65 \text{ g/dm}^3$). W glebach, do których wprowadzony został nadwęglan sodu, uwalnianie tlenu zachodzi znacznie szybciej w porównaniu do CaO_2 . Odczyn roztworu $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ o stężeniu 3 % ma wartość pH równą około 10–11 [173].

Dla zastosowań przemysłowych, nadwęglan sodu wytwarzany jest w postaci powlekaney (otoczkowanej), co zwiększa jego stabilność i odporność na działanie wilgoci. Proces powlekania polega na zamknięciu cząsteczek nadwęglanu w otoczce złożonej z jednej lub kilku warstw różnych substancji chemicznych, odpornych na zmienne warunki otoczenia. W postaci otoczkowanej $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ może być przechowywany przez długi czas bez zmiany swoich właściwości [174]. Powstały w reakcji (18) węglan sodu nie ulega biodegradacji ale może ulegać reakcji hydrolizy (19) do wodorowęglanu sodu (NaHCO_3), który jest produktem nieszkodliwym dla środowiska.



Wartości wybranych parametrów fizykochemicznych nadwęglan sodu przedstawiono w Tab. 10.

Tab. 10 Wybrane właściwości fizykochemiczne czystego nadwęglanu sodu
Opracowanie własne na podstawie [177]

Parametr	Jednostka	Wartość
Postać	-	ciało stałe
Barwa	-	biała
Masa molowa	g/mol	314,06
Gęstość	g/cm ³	0,9-1,2
Temperatura topnienia	°C	bd
Temperatura rozkładu	°C	> 50
Rozpuszczalność w wodzie (20°C)	g/dm ³	150
Średnia wielkość granulek	µm	300-900
Zawartość aktywnego tlenu	%	13
pH (3% r-r)	-	10-11

4.2 Mechanizm działania nieorganicznych związków nadtlenowych

Procesy chemiczne zachodzące z udziałem wolnych rodników (pochodzących z rozkładu nadtlenu wodoru) nazywane są procesami zaawansowanego utleniania (ang.: *Advanced Oxidation Processes*, AOPs). Ponieważ produktami ubocznymi reakcji rozkładu nadtlenu wodoru jest tylko woda i tlen (15), procesy AOPs są uznawane jako czyste i przyjazne środowisku (tzw. zielone technologie). Mechanizm utleniającego działania H₂O₂ polega na wytwarzaniu aktywnych rodników hydroksylowych $\cdot\text{OH}$, silnych utleniaczy, które są zdolne do natychmiastowej reakcji z wieloma związkami organicznymi i nieorganicznymi, i z tego powodu, mają zdolność utleniania szeregu węglowodorów alifatycznych i aromatycznych [178]. Ponadto, rodniki hydroksylowe wykazują zdolność uszkodzenia tkanek komórkowych organizmów żywych, tj.: białek, lipidów oraz kwasów nukleinowych [179] i dlatego właściwości te mogą być wykorzystane w procesach dezaktywacji drobnoustrojów chorobotwórczych.

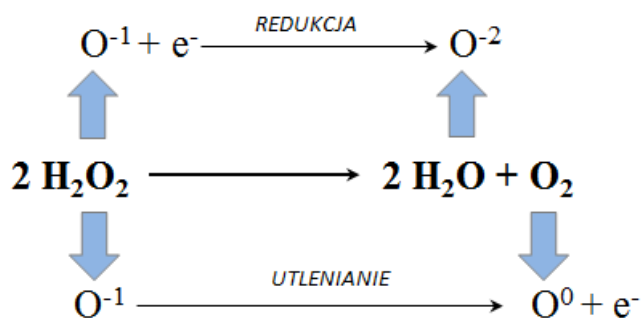
Nadtlenek wodoru jest substancją nietrwałą i szybko ulegającą rozkładowi pod wpływem ciepła, światła nadfioletowego oraz kontaktu z niektórymi związkami metali. W wyniku reakcji fotolitycznej, nadtlenu wodoru rozkłada się z wytworzeniem rodników hydroksylowych $\cdot\text{OH}$ (20):



Reakcja (20) odgrywa jednak mniejsze znaczenie w przypadku zastosowania nadtlenu i nadwęglanów nieorganicznych, ponieważ w tym przypadku silne właściwości utleniające H₂O₂ związane są z jego rozkładem do wody i rodnika tlenowego:



Mechanizm powstawania rodników tlenowych z nadtlenu wodoru przedstawiono na Rys. 12.



Rys. 12 Schemat reakcji dysproporcjonowania nadtlenu wodoru
 Źródło opracowania [180]

Powstający w reakcji tlen zmienia stopień utlenienia z -1, w nadtlenu wodoru, na -2 w wodzie oraz przyjmuje zerowy stopień utlenienia w cząsteczce tlenu, a powstający w reakcji (21) rodnik tlenowy posiada jeden niesparowany elektron. Nadtlenek wodoru może dalej generować wolne rodniki, w tym $\cdot\text{OH}$ (rodnik hydroksylowy), $\cdot\text{OOH}$ (rodnik nadtlenukowy) i $\cdot\text{O}_2^-$ (anionrodnik ditlenkowy), co przedstawiono za pomocą równań (22-24) [181]:



Rodniki hydroksylowe są inicjatorami wielu reakcji utleniających, powodując rozkład zanieczyszczeń organicznych (25) i nieorganicznych (26):

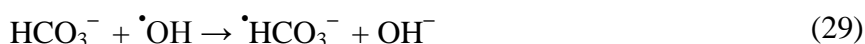


Rozkład nadtlenu katalizowany jest obecnością śladowych ilości kationów metali, takich jak Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} i Cu^{2+} , co przedstawiono za pomocą reakcji (27) [12]:



Połączenie nadtlenu wodoru i jonów żelaza(II) nosi nazwę odczynnika Fentona, a reakcja (27) z udziałem Fe^{2+} jest powszechnie wykorzystywana w procesach utleniania zanieczyszczeń organicznych w wodzie i ściekach [171].

W przypadku nadwęglanu sodu mechanizm działania utleniającego jest bardziej złożony i mniej efektywny w porównaniu do nadtlenu wapnia. Powodem tego jest powstawanie nie tylko wolnych rodników hydroksylowych $\cdot\text{OH}$, ale również rodników węglanowych $\cdot\text{CO}_3^-$ i wodorowęglanowych $\cdot\text{HCO}_3^-$, zgodnie z równaniami reakcji (28-30):



Rodniki CO_3^- i $\cdot\text{HCO}_3^-$ charakteryzują się słabszymi właściwościami utleniającymi w porównaniu do rodników $\cdot\text{OH}$. Ponadto jak wynika z reakcji (29-30) obecność jonów

HCO_3^- może zwiększać wartość pH roztworu, co wpływa również na zmniejszenie skuteczności procesu utleniania [183].

Ze względu na powstawanie aktywnych rodników, alkaliczne związki nadtlenowe mogą wykazywać działanie biobójcze w stosunku do wielu mikroorganizmów patogennych, obecnych m.in.: w odpadach organicznych, takich jak pomiot drobiowy. Pomimo tego, że mechanizm biobójczego działania H_2O_2 jest dobrze znany, w literaturze brak jest obszernych informacji w zakresie wykorzystania alternatywnych źródeł H_2O_2 , w tym nadtlenku wapnia i nadwęglanu sodu, celem eliminacji zawartych w tych odpadach patogenów.

Badania prowadzone przez Qu i in. [184] dotyczyły oceny wpływu dodatku mieszaniny CaO i CaO_2 na zmniejszenie ilości wilgoci (do 23,5 %) w odpadach zwierzęcych, poddanych procesowi kompostowania. Kolejne badania nad wykorzystaniem nadtlenku wapnia, jako dodatku do ściółki z hodowli brojlerów, w celu eliminacji mikroorganizmów chorobotwórczych, nie wykazały pozytywnego efektu [185]. Powodem tego było prawdopodobnie zbyt małe stężenie zastosowanego CaO_2 , które wynosiło 2 g/m^2 powierzchni zasiedlonej przez mikroorganizmy.

Wcześniejsze prace badawcze wskazywały także na możliwość zmniejszenia liczby mikroorganizmów chorobotwórczych w odchodach bydłych z użyciem węglanu sodu, który jest produktem ubocznym reakcji rozkładu $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$. Zauważono jednak, że dla osiągnięcia skutecznego poziomu redukcji bakterii *E. coli* z 10^8 do 10^5 jtk/g należało dodatkowo podwyższyć pH mieszaniny do wartości 8,5, z zastosowaniem roztworu NaOH [55]. Podobne wnioski przedstawili także Corral i in. [186] stwierdzając, że usuwanie bakterii *E. coli* z zastosowaniem wodorowęglanu sodu jest efektywne tylko przy użyciu dodatku NaOH , który alkalizował odczyn mieszaniny do pH równego 8,6.

Satysfakcjonujące obniżenie liczby bakterii mezofilnych o 99,9 %, w ciekłej frakcji odchodów z hodowli trzody chlewnej uzyskano po 24h ekspozycji gnojowicy z dodatkiem 2 % roztworu nadtlenku wodoru (H_2O_2) oraz dodatku jonów srebra [187].

4.3 Zastosowanie związków nadtlenowych do usuwania zanieczyszczeń ze środowiska

Stale związki nadtlenowe, takie jak nadtlenek wapnia i nadwęglan sodu są szeroko badanymi utleniaczami, które mają potencjał do stosowania w różnych dziedzinach inżynierii środowiska. W ostatnich latach wzrasta zainteresowanie wykorzystaniem CaO_2 i $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ do usuwania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, które stanowią trudne do eliminacji zanieczyszczenia wód gruntowych, gleb oraz ścieków przemysłowych [170,183,188,189]. Zebrane dane literaturowe dotyczące rodzaju oraz źródeł usuwanych zanieczyszczeń, w zależności od zastosowanego związku nadtlenowego (CaO_2 lub $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$), przedstawiono w Tab. 11.

Tab. 11 Przykłady usuwania zanieczyszczeń chemicznych z wykorzystaniem aktywnych związków nadtlenowych

Opracowanie własne na podstawie [165,174,176,178,190-199]

Związek nadtlenowy	Przedmiot badań	Rodzaj zanieczyszczenia	Źródło
CaO ₂	Gleba	Usuwanie fluorantenu (C ₁₆ H ₁₀) jako wskaźnika obecności węglowodorów aromatycznych	[190,191]
CaO ₂	Gleba	Usuwanie polichlorowanych bifenyli zawartych w oleju elektroizolacyjnym	[192]
CaO ₂	Gleba	Usuwanie nieorganicznych związków arsenu	[193]
2Na ₂ CO ₃ ·3H ₂ O ₂	Gleba	Usuwanie WWA (wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych) (fluoranten, antracen, fenantren i acenaften)	[176]
2Na ₂ CO ₃ ·3H ₂ O ₂	Gleba	Usuwanie chlorowcopochodnych aromatycznych (p-dichlorobenzen, 4-chloro-3-metylofenol, 4-chloro-2-iopropyl-5-metylofenol)	[194]
2Na ₂ CO ₃ ·3H ₂ O ₂	Wody gruntowe	Usuwanie trichloroetanu	[195]
CaO ₂	Osady gruntowe	Usuwanie benzenu z zastosowaniem zmodyfikowanej reakcji Fentona	[196]
CaO ₂	Osad czynny	Usuwanie związków fenolowych, zaburzających gospodarkę hormonalną (estron, 17b-estradiol, 17a-etynyloestradiol, estriol, bisfenol A i 4-nonylofenol)	[197]
CaO ₂ ; 2Na ₂ CO ₃ ·3H ₂ O ₂	Ścieki	Usuwanie związków organicznych ze ścieków pochodzących z produkcji obwodów drukowanych	[198]
2Na ₂ CO ₃ ·3H ₂ O ₂	Ścieki	Rozkład barwników (Acid Orange 7, Acid Red 18 i Acid Green 16) z zastosowaniem zmodyfikowanej reakcji Fentona	[174]
CaO ₂ (I _x per 75C)	Roztwór wodny	Odbarwianie roztworów zawierających barwnik Acid Green 16 zastosowaniem zmodyfikowanej reakcji Fentona	[165]
CaO ₂	Pomiot drobiowy	Usuwanie tetracykliny dla poprawy efektywności procesu fermentacji metanowej	[199]
CaO ₂	Pomiot drobiowy	Usuwanie farmaceutyków weterynaryjnych należących do leków przeciw pasożytniczych (albendazol i lewamisol)	[178]

Jak wykazały przeprowadzone dotąd badania, wykorzystanie nadtlenowych związków nieorganicznych w procesach inżynierii środowiska skupiają się przede wszystkim na usuwaniu zanieczyszczeń organicznych z gleby, ścieków i wód gruntowych. Szczególną skuteczność w likwidacji zanieczyszczeń ze środowiska wodno-gruntowego wykazuje CaO₂.

Proces rozkładu nadtlenku wapnia w glebach zachodzi powoli, co gwarantuje stałe i powolne powstawanie nadtlenku wodoru. Badania gleb bielcowych zanieczyszczonych fluorantenem w ilości 1,5 mg/kg, do których wprowadzono 12 mg CaO₂/100 g gleby wykazały, że stopień usunięcia fluorantenu po 30 dniach wynosił 90,1 %, a w próbkach do których wprowadzono 24 mg CaO₂/100 g gleby wynosił 90,2 % [191]. Nadtlenek wapnia w ilości 0,5 % zastosowano także do oczyszczania gleby zanieczyszczonej olejem elektroizolacyjnym, zawierającym polichlorowane bifenyle (Aroclor 1016). Badania wykazały, że dodatek CaO₂ w ilości 0,5 % pozwolił na usunięcie oleju elektroizolacyjnego w glebie ze skutecznością równą 96 % [192].

Znane są także procesy usuwania zanieczyszczeń organicznych z gleb za pomocą nadwęglanu sodu. Wyniki badań usuwania chlorowcopochodnych aromatycznych z gleby z użyciem mieszaniny $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ i H_2O_2 , w stosunku masowym 1/0,0004, wykazały skuteczność usunięcia zanieczyszczeń powyżej 40 % [194]. Badania skuteczności oczyszczania gleby z policyklicznych węglowodorów aromatycznych z udziałem nadwęglanu sodu wykazały całkowitą eliminację acenaftenu i częściową pozostałych węglowodorów, tj.: fluorantenu, antracenu i fenantrenu, przy czym badania były prowadzone w podwyższonej temperaturze (60°C, 80°C i 100°C), co niewątpliwie wpływa na podwyższenie kosztów procesu [176].

Nadwęglan sodu jest także wykorzystywany w branży kosmetycznej, jako środek wybielający oraz składnik detergentów [173]. Według doniesień amerykańskiej agencji ochrony środowiska (*U.S. Environmental Protection Agency*) [200] związek ten wykazuje działanie grzybo- i glonobójcze, i z tego powodu znalazł zastosowanie w ogrodnictwie do pielęgnacji upraw roślinnych. Ponadto, $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ wykazuje niższą toksyczność niż H_2O_2 i dlatego został zatwierdzony do zwalczania sinic w jeziorach, stawach i zbiornikach wody pitnej [173]. Zastosowanie nadwęglanu sodu do usuwania zanieczyszczeń organicznych skupia się przede wszystkim na wykorzystaniu zmodyfikowanej reakcji Fentona. Istota tej modyfikacji polega na uwalnianiu H_2O_2 z nadwęglanu sodu w środowisku kwasowym, w obecności soli żelaza(II). Modyfikacja odczynnika Fentona z $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ okazała się skuteczna dla efektywnego odbarwiania ścieków zawierających barwnik azowy (Acid Orange 7) o stężeniu 100 mg/dm³. Odbarwienie ścieków następowało przy dawce 300 mg/dm³ $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ w ciągu 5 min, przy pH 3 [174]. Z kolei badania nad możliwością usuwania związków organicznych ze ścieków pochodzących z produkcji obwodów drukowanych, wykorzystując metodę UV-Fentona z dodatkiem alternatywnych źródeł nadtlenu wodoru, w tym CaO_2 oraz $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ wykazały usunięcie zanieczyszczeń organicznych o 92 % i były porównywalne do wyników uzyskanych dla 35 % roztworu H_2O_2 tj. 91 % [198].

Jak wykazały przeprowadzone dotąd badania, CaO_2 okazał się być skutecznym związkiem w eliminacji zanieczyszczeń farmaceutycznych w odpadach pochodzących z hodowli drobiu. Dodatek nadtlenu wapnia do pomiotu drobiowego pozwolił na całkowite usunięcie leku przeciwpasożytniczego, tj.: lewamisolu [178]. Nadtlenek wapnia był również wykorzystany do usuwania chlorowodoru tetracykliny, należącego do antybiotyków stosowanych w hodowli drobiu kurzego. Wyniki badań potwierdziły, że zawartość tetracykliny w mieszaninie pomiotu drobiowego z dodatkiem CaO_2 obniżyła się ponad sześciokrotnie już po 2 dniach od rozpoczęcia procesu [199]. Ponadto stwierdzono, że usunięcie tetracykliny miało duże znaczenie dla zwiększenia efektywności procesu wytwarzania metanu, w procesie fermentacji odpadów drobiowych. Nadtlenek wapnia był także zastosowany do usuwania związków zaburzających gospodarkę hormonalną w osadzie czynnym [197]. Badania wykazały, że skuteczność redukcji tych zanieczyszczeń zwiększała się wraz ze wzrostem stężenia CaO_2 i przy dawce 0,34 g CaO_2 /g osadu czynnego wynosiła 50 %.

Wprowadzanie stałych związków nadtlenowych do gleby przyczynia się nie tylko do eliminacji zanieczyszczeń organicznych, ale również do poprawy warunków tlenowych podłoża glebowego. Dostarczenie zwiększonej ilości tlenu w obrębie nasion wpływa

pozytywnie na szybkość kiełkowania, a dotlenienie korzeni przyczynia się do większego wzrostu biomasy. W literaturze brak jest informacji dotyczących wpływu dodatku nadwęglanu sodu i nadtlenku wapnia na wzrost roślin w glebach poddanych procesom remediacji z ich udziałem. Znane są jednak prace badawcze z zakresu wpływu dodatku CaO_2 na proces kiełkowania nasion ryżu (*Oryza sativa L.*) oraz wzrost ich siewek [201-203]. Badania prowadzone przez Javed i in. [203] wykazały, że otoczkowanie nasion ryżu z dodatkiem nadtlenku wapnia skutkowało wschodami wyższymi o 85 % oraz zwiększonym przyrostem biomasy roślin o 30 %, w porównaniu z próbką kontrolną. Wpływ dodatku roztworu CaO_2 na kiełkowanie i wzrost roślin opisał także Domaradzki i in. [204]. Stwierdzono, że otoczkowanie nasion warzywnych za pomocą roztworów CaO_2 o stężeniu 1,0 % ma wpływ pozytywny na poprawę kiełkowania wszystkich badanych nasion warzywnych.

Przeprowadzona analiza literaturowa potwierdziła, że dalsze badania nad stosowaniem nieorganicznych związków nadtlenowych mogą doprowadzić do opracowania stabilizowanych nawozów organicznych, które nie tylko poprawią jakość parametrów fizykochemicznych gleb na terenach przemysłowych ale także wpłyną na ograniczenie ryzyka migracji zanieczyszczeń chemicznych i mikrobiologicznych do środowiska wodno-glebowego oraz uzyskanie zadawalającego efektu rekultywacji.

5 Podsumowanie badań literaturowych

Dynamiczny wzrost światowej hodowli drobiu, w tym szczególnie drobiu kurzego, wiąże się z wytwarzaniem coraz to większej ilości odpadów biodegradowalnych, takich jak pomiot drobiowy, których składowanie stwarza ryzyko zagrożenia środowiskowego i zdrowotnego. Zgodnie z powyższym, celowe jest poszukiwanie nowych i doskonalenie istniejących rozwiązań skutecznego unieszkodliwiania odpadów z produkcji drobiowej, które pozwoliłyby na ich dalsze produktywne zagospodarowanie.

Przeprowadzona analiza literaturowa w zakresie charakterystyki fizykochemicznej odpadów biodegradowalnych, powstających w trakcie masowej hodowli drobiu, wskazuje jednoznacznie na wysoką zawartość makro (N, P, K, Ca, Mg, S) i mikrośladników pokarmowych (Fe, Na, Si, Cu, Zn, Mo, Mn, B, Cl), które są niezbędnym budulcem dla prawidłowego wzrostu i rozwoju roślin. Z tego powodu, odpady biodegradowalne w postaci pomiotu drobiowego, mogą być wykorzystane w celu poprawy jakości gleb o niskiej zawartości materii organicznej i składników mineralnych.

Zawartość poszczególnych pierwiastków w pomiotach drobiowych jest zróżnicowana i w przypadku makrośladników zmienia się od 0,1 do nawet kilkunastu procent. Skład odpadów pochodzących z produkcji drobiu kurzego może różnić się od siebie w zależności od gatunku i wieku ptactwa, zastosowanego systemu hodowli (klatkowy lub ściółkowy) oraz rodzaju podawanej paszy. Jak wynika z analizy literaturowej, brak jest ścisłych danych dotyczących wpływu powyższych parametrów na jakość wytwarzanego odpadu. Przedstawione w publikacjach dane dotyczące parametrów fizykochemicznych i mikrobiologicznych przedmiotowych odpadów dotyczą, jak podają autorzy „pomiotu drobiowego” lub „*poultry manure*”, co uniemożliwia dokładne rozpoznanie gatunku ptactwa, a tym samym porównanie parametrów fizykochemicznych i mikrobiologicznych pomiotów pochodzących z różnych źródeł. Z jednej strony dostępne dane literaturowe utrudniają przeprowadzenie szczegółowej analizy i porównania parametrów fizykochemicznych przedmiotowych odpadów, a z drugiej prawidłowy bilans poszczególnych pierwiastków w tego rodzaju odpadach determinuje przydatność ich stosowania jako nawozów organicznych.

Z danych literaturowych wiadomo, że zarówno niedobór jak i nadmiar składników pokarmowych w środowisku wodno-glebowym, może się objawiać osłabieniem procesu fotosyntezy oraz deformacją korzeni i nadziemnych części roślin. Zaburzenie bilansu pomiędzy pierwiastkami może skutkować zahamowaniem wzrostu roślin, a nawet obumarciem ich tkanek. Szczególnie wysokie ryzyko stresu chemicznego roślin jest wywołane obecnością metali ciężkich, a zwłaszcza takich jak Cd, Cr, Pb i Zn. Znajdujące się w środowisku wodno-gruntowym związki metali, mogą łączyć się z białkami, lipidami i kwasami nukleinowymi roślin, powodując uszkodzenia komórek oraz zaburzenia funkcji metabolicznych. Procesy te zostały szczegółowo opisane w literaturze, a najbardziej istotne zagadnienia, dotyczące biodostępności składników odżywczych roślin obecnych w roztworze wodno-glebowym omówione w rozdziale 3.3.

Zawartość metali ciężkich, tj.: Cr, Co, Hg, Ni i Pb wprowadzanych do gleb wraz z nawozami organicznymi jest regulowana przepisami Rozporządzenia Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi [127], a dopuszczalna ilość metali powodujących ryzyko skażenia gruntów

(As, Ba, Cr, Co, Cu, Hg, Mo, Ni, S, Pb i Zn) została ujęta w Rozporządzeniu Ministra Środowiska [128]. Ponadto, w przepisach Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady [122] zawarto dawki progowe zanieczyszczeń chemicznych, jakie mogą być wprowadzane do gleby, wody i powietrza podczas intensywnej hodowli inwentarza żywego.

Analiza składu chemicznego pomiotów drobiowych, w kontekście przytoczonych uregulowań prawnych potwierdziła, że nieodpowiednie zagospodarowanie lub unieszkodliwianie przedmiotowych odpadów, może skutkować rozprzestrzenianiem się szkodliwych gazów (CO_2 , CH_4 , N_2O , NH_3 , NO , H_2S), pyłów (suchy odpad) i metali ciężkich (As, Cr, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb), stanowiąc zagrożenie zdrowotne i środowiskowe. Najwięcej badań dotyczy emisji gazów cieplarnianych (CO_2 , CH_4 , N_2O), które powstają zarówno w pomieszczeniach inwentarskich jak i podczas magazynowania odpadów biodegradowalnych (w kontekście wciąż aktualnego i ważnego problemu jakim jest efekt cieplarniany). Dodatkowo należy zauważyć, że pozostałe gazy, tj. NH_3 , NO , H_2S mogą być bezpośrednią lub pośrednią przyczyną powstawania kwaśnych deszczy (wskutek zachodzących reakcji chemicznych), czego naturalnymi konsekwencjami są procesy zakwaszenia gleb, które w dalszych etapach prowadzą do zaburzeń metabolizmu i wegetacji roślin. Oprócz wymienionych gazów, podczas produkcji drobiarskiej, zidentyfikowano około 70 innych szkodliwych związków chemicznych, wśród których znajdują się między innymi: kwasy organiczne, alkohole, fenole, aldehydy, ketony, estry oraz aminy. Analiza literaturowa wykazała, że powstające gazy i związki chemiczne są nie tylko szkodliwe dla środowiska, ale wykazują również niekorzystny wpływ na organizm człowieka. Szczegółową analizę rodzajów zanieczyszczeń chemicznych, jakie mogą być emitowane z odpadów pochodzenia drobiowego oraz konsekwencji ich rozprzestrzeniania się w środowisku, przedstawiono w rozdziale 3.1. Przeprowadzona analiza literaturowa potwierdziła, że największa uwaga badaczy skupiona jest na emisji gazów cieplarnianych oraz amoniaku, a najmniejsza na obecnych w pomiotach drobiowych związkach metali ciężkich. W kontekście zagadnień omawianych w niniejszej pracy, brak danych dotyczących ryzyka rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń chemicznych z odpadów drobiowych, stanowi lukę badawczą w analizowanym obszarze badań literaturowych.

Odpady pochodzenia drobiowego zawierają nie tylko niepożądane składniki chemiczne, ale charakteryzują się również obecnością mikroorganizmów chorobotwórczych wraz z ich formami przetrwalnikowymi (bakterie, grzyby, wirusy oraz jaja pasożytów jelitowo-żołądkowych). Wśród drobnoustrojów odpowiedzialnych za większość czynników chorobotwórczych, najczęściej identyfikowano bakterie z rodziny *Enterobacteriaceae*, w tym bakterie z rodzaju *Escherichia*, *Salmonella*, *Yersina* oraz *Klebsiella*. Rodzaje mikroorganizmów zawartych w pomiole drobiowym, które stanowią zagrożenie dla środowiska oraz zdrowia człowieka zostały szczegółowo opisane w rozdziale 2.3 niniejszej pracy. Szacowana ogólna liczba drobnoustrojów w świeżym pomiole drobiowym wynosi ok. 10^8 - 10^{10} jtk/g. Przeprowadzona analiza literaturowa wykazuje luki badawcze w zakresie dokładnego określenia ilości poszczególnych rodzajów mikroorganizmów. Nieliczne dane literaturowe szacują zawartość *E. coli* na poziomie 10^6 - 10^8 jtk/g, a bakterii z rodzaju *Salmonella* od 10^2 do 10^3 jtk/g. Przedmiotem badań wielu autorów było natomiast określenie czasu przeżycia drobnoustrojów

chorobotwórczych, zarówno w świeżych odpadach organicznych, jak również po ich przedostaniu się do gleby, a nawet części roślin uprawnych. Wyniki tych badań jednoznacznie wskazują, że czas przeżycia patogenów uzależniony jest od parametrów fizykochemicznych gleby (zasobności w składniki pokarmowe, przepuszczalności, zawartości wilgoci oraz wartość pH) i może wynosić nawet kilka miesięcy, stwarzając zagrożenia dla zdrowia człowieka. Problem ten jest istotny w kontekście niniejszej pracy, ponieważ zawarte w odchodach drobiowych mikroorganizmy mogą być pośrednio lub bezpośrednio przenoszone przez zanieczyszczoną glebę, wodę oraz żywność. Ponadto, badania literaturowe jednoznacznie wykazały, że znaczna ilość mikroorganizmów chorobotwórczych może rozprzestrzeniać się drogą powietrzną, w postaci bioaerozolu i wraz z cząstkami pyłów, w wyniku aplikacji nawozów organicznych do gruntów jak również z miejsc ich składowania.

Aktualne normatywy prawne [127] nie pozwalają na stosowanie nawozów organicznych, w których zidentyfikowano bakterie z rodzaju *Salmonella* oraz żywe jaja pasożytów jelitowych (*Ascaris sp.*, *Trichuris sp.*, *Toxocara sp.*). Dodatkowo, w przywołanych przepisach określono, że zawartość *Enterobacteriaceae* nie może przekroczyć 1000 jtk/g. W związku z powyższym, aby bezpiecznie zagospodarować odpady zawierające duży ładunek zanieczyszczeń mikrobiologicznych, konieczne jest ich uprzednie unieszkodliwienie. Procesy te polegają na zastosowaniu odpowiednich metod stabilizacji termicznej lub chemicznej z użyciem związków o działaniu dezaktywującym.

W ciągu ostatnich kilkunastu lat, coraz większą uwagę koncentruje się wokół metod termicznego przetwarzania pomiotów drobiowych takich jak procesy pirolizy, zgazowania i spalania. W literaturze przedstawiono szereg informacji w zakresie oceny parametrów fizykochemicznych popiołów uzyskanych z pomiotów drobiowych. Skład tych produktów różni się w zależności od zastosowanej metody i technologii ich otrzymywania. Większość danych opiera się na badaniach laboratoryjnych, w których kluczowymi parametrami są temperatura i czas spalania odpadu. Według danych literaturowych, na świecie powstało dotychczas tylko kilka komercyjnych instalacji spalania pomiotu drobiowego (o mocy 12,5-55 MW), które umożliwiają nie tylko unieszkodliwienie odpadów, poprzez ich termiczną dezaktywację, ale również pozyskanie energii elektrycznej. Niemniej jednak, instalacje te wymagają odpowiedniego doboru i przygotowania surowca, co wpływa na obniżenie efektywności całego procesu. Bardziej przydatne we wdrożeniu przemysłowym okazały się mniejsze instalacje spalania ściółki drobiowej na złożu fluidalnym, których moc nie przekracza 2 MW. Wytwarzana z tego typu instalacji energia jest najczęściej wykorzystywana w miejscu jej wytwarzania np. do ogrzewania budynków inwentarskich. Badania dowodzą, że cennym pierwiastkiem obecnym w popiołach z pomiotów kurzych jest fosfor, którego zawartość w przeliczeniu na P_2O_5 wynosi od 13,75 do 25,20 %. Produkty te są traktowane jako alternatywne źródła fosforu w odniesieniu do naturalnych skał fosforanowych, dla których zawartość P_2O_5 może zmieniać się w przedziale 12-35 %. Biorąc pod uwagę wysokie zapotrzebowanie na produkcję nawozów mineralnych oraz wzrost ich cen na rynkach światowych, jak również wyczerpujące się naturalne zasoby fosforu, można się spodziewać, że technologie termicznego przetwarzania odpadów pochodzenia drobiowego będą się nadal rozwijać i stanowić jedno z alternatywnych źródeł tego pierwiastka.

Dostępne dane literaturowe na temat procesu unieszkodliwiania odpadów organicznych, wskazują najczęściej na ich higienizację z użyciem związków wapnia takich jak: CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ lub CaCO_3 . Mechanizm działania biobójczego tego rodzaju związków wapnia opiera się na reakcji egzotermicznej, której temperatura wzrasta do 50-70 °C, przy czym warunkiem koniecznym jest osiągnięcie silnie alkalicznego odczynu mieszaniny związków higienizujących z odpadem, którego pH przekracza 12. Przeprowadzona analiza literaturowa wykazała luki badawcze w zakresie określenia takiej dawki poszczególnych związków wapnia, która po aplikacji do odpadów zwierzęcych, pozwoliłaby na całkowitą dezaktywację zawartych w nich mikroorganizmów chorobotwórczych. W jednej z publikacji [73] szacuje się, że dla odpadów zawierających ponad 60 % wody, czyli takich jak pomioty drobiowe, dawka ta powinna wynosić 4-5 %. Jednocześnie autor podkreśla, że taka ilość może być niewystarczająca, do całkowitej eliminacji patogenów, które tworzą aktywne formy przetrwalnikowe nawet przez długi okres czasu. Przedstawione w rozdziale 2.4 niniejszej pracy metody stabilizacji chemicznej odpadów biodegradowalnych, w postaci pomiotów drobiowych, charakteryzują się szeregiem ograniczeń. Metoda higienizacji z użyciem silnie alkalicznych związków wapnia stwarza m.in. problemy środowiskowe, co jest powodowane zwiększeniem emisji NH_3 , a tym samym obniżeniem biodostępności azotu w produkcie nawozowym, który jest niezbędnym składnikiem odżywczym roślin.

Alternatywą dla procesu higienizacji jest zastosowanie innych metod stabilizacji chemicznej odpadów organicznych np. z użyciem związków będących źródłem aktywnego tlenu (nadtlenku wapnia lub nadwęglanu sodu). Związki te są silnymi utleniaczami i wykazują działanie biobójcze wobec szeregu drobnoustrojów. Podczas ich rozkładu powstaje H_2O_2 , który jest źródłem wolnych rodników hydroksylowych, zdolnych do dezaktywacji komórek mikroorganizmów. Mechanizm działania biobójczego aktywnych związków nadtlenowych, w oparciu o powstający nadtlenek wodoru, został szczegółowo opisany w rozdziale 4.2. Przegląd danych literaturowych wykazał niewielką ilość badań z zakresu eliminacji mikroorganizmów chorobotwórczych z użyciem aktywnych związków nadtlenowych oraz brak informacji dotyczących dezaktywacji biologicznej odpadów pochodzenia drobiowego. Nadtlenek wapnia i nadwęglan sodu należą do najszerzej opisywanych w literaturze związków utleniających, których zaletami są m.in.: stabilność podczas przechowywania, duża reaktywność, brak toksycznych produktów ich rozkładu oraz alkalizacja środowiska, co niewątpliwie może być korzystne dla gleb o odczynie kwaśnym. Związki te znalazły także zastosowanie do usuwania wielu zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych z gleb, wód gruntowych i ścieków przemysłowych.

Na szczególną uwagę w zakresie likwidacji zanieczyszczeń z odpadów organicznych zasługuje CaO_2 , który został skutecznie wykorzystany do usuwania związków farmaceutycznych zawartych w pomiotach drobiowych, tj.: antybiotyków (np.: tetracykliny) oraz leków przeciw pasożytniczych. Nadtlenek wapnia może być również wykorzystywany w rolnictwie, jako środek stymulujący kiełkowanie i wzrost roślin uprawnych. Wyniki badań potwierdziły, że otoczkowanie nasion w roztworze CaO_2 zwiększa dostępność tlenu w środowisku wodno-gruntowym, co wpływa nie tylko na poprawę ich kiełkowania ale także wzrost biomasy roślin. Tego rodzaju badania nie były jednak prowadzone z zastosowaniem nadwęglanu sodu, który charakteryzuje się

silniejszymi właściwościami utleniającymi, w porównaniu do nadtlenu wapnia. Ocena wpływu dodatku CaO_2 na proces kiełkowania nasion, dotyczyła przeważnie upraw ryżu (*Oryza sativa L.*) oraz badań laboratoryjnych z wykorzystaniem nasion warzyw. Dodatkowo należy zauważyć, że w literaturze przedmiotu brak jest informacji na temat wpływu dodatku nadwęglanu sodu i nadtlenu wapnia na wzrost roślin w glebach pochodzących z obszarów zdegradowanych działalnością przemysłową. Niewątpliwie ten ważny i aktualny wątek zasługuje na większą uwagę i zbadanie, co pozwoliłoby na opracowanie innowacyjnych metod stabilizacji odpadów drobiowych do wzbogacenia gleb na terenach silnie zanieczyszczonych.

Przeprowadzona analiza danych literaturowych, pozwoliła na sformułowanie tezy pracy zawartej w rozdziale 1.2. Stosując bezpieczne dla środowiska przyrodniczego metody stabilizacji chemicznej, istnieje możliwość skutecznego unieszkodliwienia skażonych biologicznie odpadów drobiowych oraz ich dalsze wykorzystanie do poprawy jakości gleb na terenach poprzemysłowych. W tym celu, zaproponowano wykorzystanie związków będących źródłem aktywnego tlenu (nadtlenu wapnia i nadwęglanu sodu), które charakteryzują się skuteczną eliminacją skażenia biologicznego, do poziomu niezagrażającego zdrowiu człowieka. Wykorzystanie metod stabilizacji odpadów pochodzenia drobiowego, stanowiących alternatywę dla powszechnie stosowanych metod higienizacji, wydaje się być słusznym i celowym.

Proponowane rozwiązania pozwalają przypuszczać, że zastosowanie odpadów stabilizowanych, będzie wspomagać wzrost biomasy roślin poprzez poprawę parametrów fizykochemicznych gleb oraz ograniczenie strat niezbędnego w procesach metabolicznych pierwiastka jakim jest azot. Dodatkowo opracowana metoda pozwoli na zmniejszenie rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń do środowiska wodno-gruntowego poprzez immobilizację metali ciężkich oraz eliminację toksycznych związków pochodzenia organicznego.

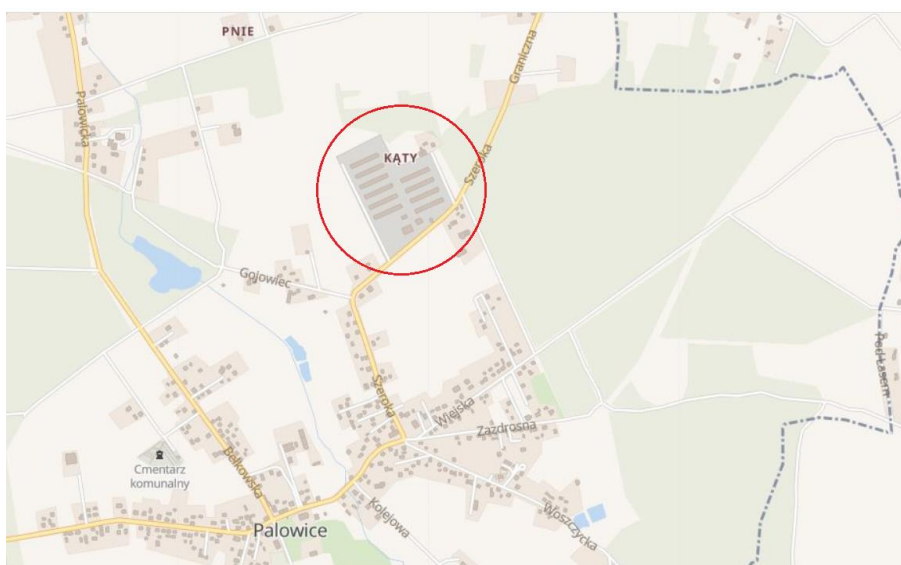
Prezentowane zagadnienia stanowią przedmiot niniejszej rozprawy doktorskiej oraz wytyczne dla opracowania metodologii oceny przydatności stabilizowanych odpadów biodegradowalnych do poprawy jakości gruntów na terenach zdegradowanych działalnością przemysłową i zostały przedstawione w kolejnych rozdziałach pracy doktorskiej.

6 Metodyka badań laboratoryjnych

6.1 Materiały do badań

Odpady biodegradowalne

Jako materiał do badań zastosowano odpady biodegradowalne w postaci pomiotu drobiowego, który został pobrany z fermy drobiu kurzego, przeznaczonej do produkcji jaj i znajdującej się na terenie województwa śląskiego (50°11'N, 18.73°E). Miejsce poboru próbek pomiotu drobiowego przedstawiono na Rys. 13. Pobrane próbki odpadów pochodziły z hodowli kur niosek w systemie klatkowym, zasiedlających łącznie 5 budynków inwentarskich. W czasie prowadzenia badań stado liczyło 52 000 sztuk ptactwa, w przedziale wiekowym od 15 do 16 tygodni.



Rys. 13 Miejsce poboru próbek badanych odpadów biodegradowalnych
Opracowanie własne

Próbki świeżego pomiotu drobiowego zostały pobrane metodą losową, w styczniu 2019 roku, ze świeżych przyzm odpadów drobiowych. Z próbek jednostkowych, przez ich zmieszanie, przygotowano średnią próbkę ogólną, a następnie metodą jej pomniejszania, średnią próbkę laboratoryjną, zgodnie z normą PN-R-04006:2000 [205]. Średnią próbkę o masie około 10 kg przewieziono do laboratorium i przechowywano w szczelnym pojemniku, w temperaturze $5\pm 1^{\circ}\text{C}$, do czasu wykonania badań mikrobiologicznych i fizykochemicznych oraz przeprowadzenia procesu stabilizacji chemicznej odpadów. Próbce pomiotu drobiowego nadano symbol PM.

Gleby testowe

W badaniach wykorzystano dwie próbki gleb pochodzących z terenów przemysłowych, zlokalizowanych na terenie województwa śląskiego. Pierwsza próbka została pobrana z okolic Huty Cynku „Miasteczko Śląskie” S.A. (Rys. 14a), a druga z terenów dawnej Huty Metali Nieżelaznych „Szopienice” S.A. (Rys. 14b).



a)



b)

Rys. 14 Miejsce poboru próbek gleb testowych a) Huta Cynku „Miasteczko Śląskie” b) Huta Metali Nieżelaznych Szopienice S.A.

Źródło opracowania [206]

Próbki gleb testowych zostały pobrane zgodnie z wymaganiami zawartymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska [128]. Próbki były pobrane za pomocą szpadla, z głębokości 0-25 cm, z uprzednio wyznaczonej sekcji, o wielkości nieprzekraczającej 0,1 ha. W sekcji wyznaczono 15 punktów poboru próbek jednostkowych, z których po zmieszaniu uzyskano średnią próbkę ogólną. Następnie metodą pomniejszania przygotowano średnią próbkę laboratoryjną o masie ok. 30 kg, którą przewieziono do laboratorium. Przed przystąpieniem do badań, próbki gleb poddano suszeniu w temperaturze pokojowej ($22 \pm 1^\circ\text{C}$) przez 7 dni, a następnie kruszeniu i przesiewaniu przez sito o średnicy oczek 2 mm.

Ponadto, w badaniach zastosowano glebę referencyjną, jako podłoże kontrolne, rekomendowane przez OECD (ang.: *Organisation for Economic Cooperation and Development*), którego skład odpowiadał wymaganiom PN-EN ISO 18763 [207]. Próbki gleb testowych oznaczono jako S1 (Huta Cynku „Miasteczko Śląskie” S.A.) i S2 (Huta Metali Nieżelaznych „Szopienice” S.A.), a glebie referencyjnej nadano symbol S0.

6.2 Badania parametrów fizykochemicznych oraz substancje do stabilizacji chemicznej odpadów biodegradowalnych

6.2.1 Metodyka badań fizykochemicznych i zastosowana aparatura

- Zawartość wilgoci całkowitej (W_t) oraz wilgoci analitycznej (W^a) oznaczono metodą wagową, w temperaturze 105°C , wg PN-EN ISO 18134-2:2017-03 [208] z wykorzystaniem suszarki laboratoryjnej SLN 15 (Pol-Eko-Aparatura Sp. J., Wodzisław Śląski).
- Zawartość popiołu (A^a) i materii organicznej (OM) oznaczono metodą prażenia w temperaturze 950°C , wg PN-EN ISO 18122:2016-01 [209], z wykorzystaniem pieca wysokotemperaturowego HT 16/16 z P310 (Nabertherm GmbH, Lilienthal, Niemcy).
- Zawartość składników chemicznych: As, Ca, Cd, Cr, Cu, K, Mg, Ni, P, Pb, Se, Zn w ekstraktach wodnych oraz materiałach do badań, po uprzedniej mineralizacji próbki w mieszaninie stężonych kwasów azotowego i chlorowodorowego (1:3), oznaczono wg

PN-EN ISO 11885:2009 [210], metodą emisyjnej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ang.: *Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry*, ICP-OES), z zastosowaniem emisyjnego spektrometru plazmowego Optima 5300DV (Perkin Elmer Inc., Waltham, USA).

- Zawartość tlenków metali i niemetalii: Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , Na_2O , SO_3 , SiO_2 , P_2O_5 i TiO_2 oraz pierwiastków śladowych: Ag, As, Ba, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, V, Zn w materiałach do badań oznaczono wg PN-EN 15309:2010 [211], metodą fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją fali (ang.: *Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry Method*, WDXRF), po spaleniu próbki w temperaturze 815°C , z użyciem spektrometru rentgenowskiego Rigaku ZSX Primus II (Rigaku Analytical Devices Inc., Wilmington, USA) oraz programu do analiz ilościowych SQD.
- Zawartość węgla całkowitego (TC) oznaczono wg PN-EN 13137:2004 [212], metodą wysokotemperaturowego spalania z detekcją w podczerwieni, z wykorzystaniem analizatora ELTRA CHS (Eltra GmbH, Haan, Niemcy).
- Zawartość siarki całkowitej (S_t) oznaczono wg PN-ISO 15178:2004 [213], metodą wysokotemperaturowego spalania z detekcją w podczerwieni, z wykorzystaniem analizatora ELTRA CHS (Eltra GmbH, Haan, Niemcy).
- Zawartość ogólnego węgla organicznego (TOC) oznaczono wg PN-EN 1484:1999 [214], metodą wysokotemperaturowego spalania, z detekcją w podczerwieni, z wykorzystaniem analizatora TOC-L (Shimadzu, Japonia).
- Zawartość azotu całkowitego (N_t) oznaczono wg PN-EN 12260:2004 [215], metodą wysokotemperaturowego spalania z detekcją chemiluminescencyjną, przy wykorzystaniu analizatora TNM-L (Shimadzu, Japonia).
- Zawartość fosforu w formie biodostępnej dla roślin (P_{ER}) oznaczono metodą Egnera-Rhiema, przy wykorzystaniu spektrofotometru Nanocolor 500D (Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Niemcy) z wcześniejszą mineralizacją ciśnieniową próbek w temperaturze 120°C , w ciągu 30 min oraz zastosowaniu szybkich testów Nanocolor[®] do oznaczeń fosforu w trzech zakresach pomiarowych: P45 (5-50 mg/l), P5 (0,2-5 mg/l) oraz P1 (0,01-1,5 mg/l).
- pH oznaczano metodą potencjometryczną, wg PN-EN ISO 15933:2013-02 [216], przy wykorzystaniu urządzenia pomiarowego Elmetron CPC-411, z zastosowaniem elektrody kombinowanej ERH-11S (Elmetron, Zabrze).
- przewodność elektryczną właściwą, oznaczano metodą konduktometryczną, wg PN-EN 27888:1999 [217], przy wykorzystaniu urządzenia Elmetron CPC-411, z zastosowaniem elektrody konduktometrycznej IJ44AT (Elmetron, Zabrze).

6.2.2 Substancje do stabilizacji chemicznej odpadów biodegradowalnych

Jako czynniki stosowane w procesie stabilizacji odpadów biodegradowalnych zastosowano aktywne związki nadtlenu: nadtlenek wapnia (B1) i nadwęglan sodu (B2) oraz konwencjonalne substancje higienizujące tj.: wodorotlenek wapnia (B3) i tlenek wapnia (B4). Szczegółowe właściwości fizykochemiczne związków nadtlenu przedstawiono w rozdziale 4.1, natomiast dane ogólne zastosowanych substancji do stabilizacji chemicznej odpadów biodegradowalnych przedstawiono w Tab. 12.

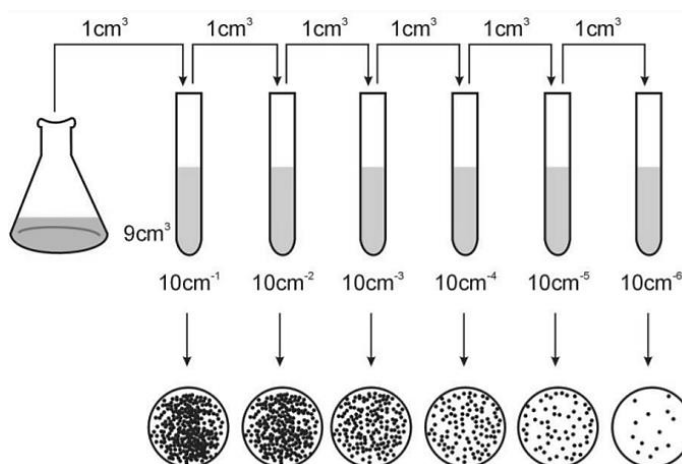
Tab. 12 Rodzaje zastosowanych substancji do stabilizacji odpadów biodegradowalnych
Opracowanie własne

Lp	Symbol	Substancja stabilizująca		Czystość %	Producent
		nazwa	wzór		
1	B1	Nadtlenek wapnia (Ixper [®] 75C)	CaO ₂	78,1	Solvay Chemicals International S.A.(Belgia)
2	B2	Nadwęglan sodu	2Na ₂ CO ₃ ·3H ₂ O ₂	75,0	Brenntag Polska Sp. z o.o. (Kędzierzyn-Koźle)
3	B3	Wodorotlenek wapnia	Ca(OH) ₂	92,0	Chempur (Piekary Śląskie)
4	B4	Tlenek wapnia	CaO	92,2	Truskawica S.A. (Nowiny)

6.3 Badania mikrobiologiczne oraz optymalizacja procesu stabilizacji chemicznej odpadów biodegradowalnych

6.3.1 Oznaczanie liczby mikroorganizmów w odpadach biodegradowalnych

Naważkę 10,00±0,01 g badanego materiału zawieszano w 90 ml jałowego, fizjologicznego roztworu NaCl z peptonem (0,85 % NaCl), wytrząsano w ciągu 5 min, a następnie przygotowywano kolejne rozcieńczenia dziesięciokrotne w zakresie od 10⁻¹ do 10⁻⁷, zgodnie z procedurą przedstawioną na Rys. 15 i opisaną w PN-EN ISO 6887-1:2017-05 [218].



Rys. 15 Metoda seryjnych rozcieńczeń

Źródło opracowania [218]

Analizę mikrobiologiczną przeprowadzano metodą posiewu powierzchniowego i wgłębnego. W przypadku posiewu powierzchniowego, z każdego rozcieńczenia pobierano po 0,1 ml zawiesiny i przenoszono ją na powierzchnię jałowego zestalonego podłoża na płytce Petriego, po czym rozprowadzano równomiernie za pomocą głaszczki. Następnie płytki odwracano i inkubowano w cieplarni, w temperaturze $22 \pm 1^\circ\text{C}$, przez 48 ± 2 h. W przypadku posiewu wgłębnego, pobierano 1,0 ml odpowiedniego rozcieńczenia i przenoszono je do jałowej płytki Petriego, a posiew zalewano 15 ml uprzednio przygotowanym płynnym, podłożem o temperaturze $44-47^\circ\text{C}$. Odwrócone płytki inkubowano w cieplarni, w odpowiedniej temperaturze i przez odpowiedni czas wskazany w dokumentach normatywnych. Po okresie inkubacji ilość mikroorganizmów MC (ang.: *microbial count*) z wyhodowanej grupy obliczono według wzoru (31), a uzyskany wynik przedstawiono jako liczbę jednostek tworzących kolonie w 1 gramie badanego odpadu jtk/g lub jako $\log(\text{jtk/g})$.

$$MC = \frac{a}{b} \cdot (10^{-x})^{-1} \quad (31)$$

gdzie:

a – liczba kolonii; średnia arytmetyczna z trzech powtórzeń, b – objętość posianej próbki, 10^{-x} – współczynnik rozcieńczenia

Grupy mikroorganizmów jakie zostały oznaczone w próbkach świeżego pomiotu drobiowego, z zastosowaniem metod posiewu powierzchniowego i wgłębnego, zestawiono w Tab. 13.

Tab. 13 Metody oznaczania parametrów mikrobiologicznych odpadów biodegradowalnych
Opracowanie własne na podstawie [219-224]

Lp	Parametr	Metoda	Podłoże mikrobiologiczne	Źródło
1	Ogólna liczba mikroorganizmów w temp. 22°C	posiew powierzchniowy	Agar tryptozowo-sojowy	PN-EN ISO 4833-1:2013-12 [219]
2	Liczba drożdży i/lub pleśni	posiew powierzchniowy	Agar Rose Bengal	PN-EN ISO 21527-1:2009 [220]
3	Liczba bakterii z grupy <i>coli</i> w temp. 37°C	posiew powierzchniowy	Agar Endo	PN-ISO 4832:2007 [221]
4	Liczba β -glukuronidazododatnich <i>Escherichia coli</i>	posiew wgłębny	Agar TBX (<i>Tryptone Bile Glucuronic Agar</i>)	PN-ISO 16649-2:2004 [222]
5	Liczba bakterii <i>Enterobacteriaceae</i> w temp. 37°C	posiew wgłębny	Agar VRBG (<i>Violet Red Bile Glucose Agar</i>)	PN-EN ISO 21528-2:2017-08 [223]
6	Liczba bakterii <i>Salmonella typhimurium</i> oraz <i>Salmonella enteritidis</i>	hodowlana z potwierdzeniem biochemicznym i serologicznym	Agar MSRV (<i>Modified Semi-Solid Rappaport-Vassiliadis Agar</i>)	PN-EN ISO 6579-1:2017-04/A1:2020-09 [224]

Dodatkowo, zgodnie z wymaganiami rozporządzenia [127] próbki pomiotu drobiowego poddano badaniu na obecność liczby żywych jaj pasożytów jelitowych z rodzaju *Ascaris sp.*, *Trichuris sp.* i *Toxocara sp.* metodą mikroskopową wg PN-Z-19005:2018-10 [225].

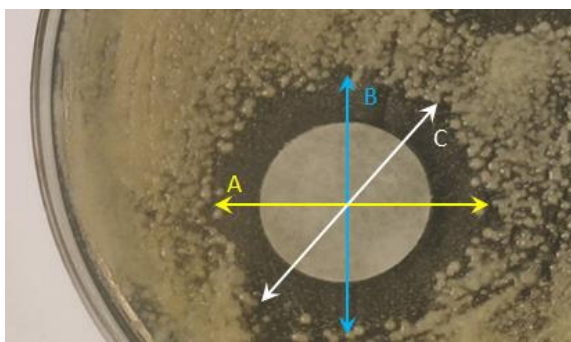
W badaniach mikrobiologicznych wykorzystano typowy jałowy sprzęt taki jak: sterylne płytki Petriego śr. 90 mm (Bionovo, Legnica), sterylne probówki z polistyrenu z korkiem, poj. 10 ml (Profilab S.C., Warszawa), sterylne probówki wirówkowe z polipropylenu, poj. 50 ml (Witko, Łódź) oraz jałowy płyn do rozcieńczeń 0,85 % chlorku sodu z peptonem (BTL Sp. z o.o., Łódź). Wszystkie odczynniki wykorzystane w badaniach były czystości cz.d.a., jeśli nie wskazano inaczej. Dodatkowo zastosowano wodę dejonizowaną o przewodności 0,06 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (destylator HLP 20SP, Hydrolab, Wiślina).

W celu określenia wpływu działania podwyższonej temperatury na liczbę mikroorganizmów zawartych w surowych odpadach biodegradowalnych z próbki laboratoryjnej pobrano cztery naważki w ilości $10,00 \pm 0,01$ g. Jedną z nich przeznaczono bezpośrednio do badań, a pozostałe trzy próbki, umieszczono w sterylnych naczyniach i przechowywano przez 2 h w suszarce laboratoryjnej, ustawionej odpowiednio na temperaturę $40 \pm 1^\circ\text{C}$, $70 \pm 1^\circ\text{C}$ oraz $105 \pm 1^\circ\text{C}$. Po tym czasie w badanych próbkach oznaczono liczbę mikroorganizmów, według metod przedstawionych w Tab. 13.

6.3.2 Dobór substancji do stabilizacji chemicznej odpadów biodegradowalnych

Badania nad doбором substancji o największej skuteczności biobójczej, skażonych mikrobiologicznie odpadów biodegradowalnych, prowadzono z zastosowaniem zmodyfikowanej metody Kirby-Bauera, znanej jako metoda dyfuzyjno-krażkowa (ang.: *disc diffusion method*) [226], stosowanej do testowania wrażliwości mikroorganizmów na działanie leków i antybiotyków.

Modyfikacja metody polegała na pomiarze strefy zhamowania wzrostu mikroorganizmów, wyhodowanych na płytce Petriego z zawiesiny pomiotu drobiowego, która powstała na skutek przenikania substancji stabilizującej do podłoża. Badanie wykonano w ten sposób, że $0,1 \text{ cm}^3$ zawiesiny pomiotu drobiowego z rozcieńczenia 10^{-2} rozprowadzono za pomocą jałowej głaszczki na powierzchni jałowego, zestalonego podłoża TSA znajdującego się w płytce Petriego. Następnie na środku płytki, umieszczano kolejno krążki bibuły, nasączone roztworem lub zawiesiną substancji stabilizującej (B1-B4) o stężeniach: 3,5, 7,0 lub 10,5 %. Badania wykonano w trzech powtórzeniach. Płytki inkubowano w cieplarni, w temperaturze $22 \pm 1^\circ\text{C}$, w ciągu 48 ± 2 h, po czym mierzono widoczną wokół krążka bibuły średnicę strefy zahamowania wzrostu mikroorganizmów w trzech punktach (A-C), jak przedstawiono na Rys. 16.



Rys. 16 Sposób pomiaru strefy zahamowania wzrostu mikroorganizmów wokół krążka nasączonego substancją stabilizującą
Źródło opracowania [227]

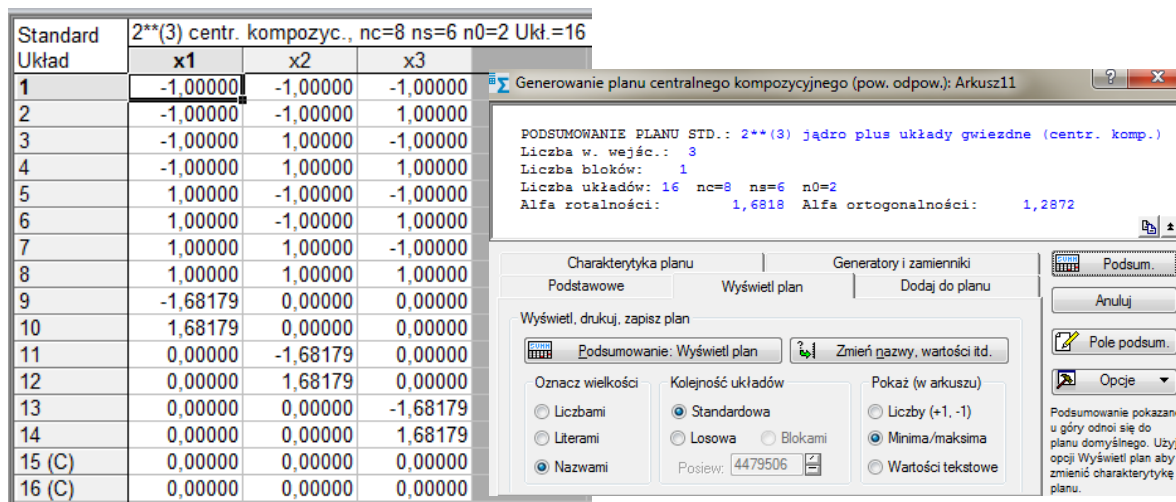
Końcowy wynik podawano jako średnią arytmetyczną z trzech pomiarów (A, B, C) wyrażoną z dokładnością do 1 mm. Na podstawie otrzymanych wyników badań, za skuteczne w działaniu biobójczym, uznano te substancje stabilizujące, dla których zaobserwowana strefa zahamowania wzrostu mikroorganizmów była >16 mm.

6.3.3 Optymalizacja procesu stabilizacji odpadów z wykorzystaniem metody powierzchni odpowiedzi (RSM)

Optymalizację procesu stabilizacji chemicznej odpadów biodegradowalnych przeprowadzono z zastosowaniem metody powierzchni odpowiedzi (ang.: *Response Surface Methodology*, RSM) [228], za pomocą oprogramowania Statistica 13.3. W tym celu zastosowano plan centralny kompozycyjny CCD, składający się z trzech zmiennych niezależnych tzw. czynników wejściowych ($k=3$) oraz jednej zmiennej zależnej, tzw. czynnika wyjściowego. W przypadku takich założeń otrzymano układ składający się z 16 eksperymentów. Eksperymenty nr 1-8 odpowiadały tzw. jądro planu (2k), eksperymenty nr 9-14 stanowiły tzw. doświadczenia gwiazdne, natomiast eksperymenty 15-16 (C) odnosiły się do środka trójwymiarowego obszaru tj.: centrum planu i miały na celu wyznaczenie błędu doświadczalnego. Jako czynniki wejściowe (x_1 , x_2 i x_3), określono trzy niezależne parametry tj.:

- stężenie substancji stabilizującej - x_1 , [%],
- czas ekspozycji - x_2 [h],
- temperaturę procesu - x_3 [°C].

Uzyskany w programie Statistica 13.3 plan centralny kompozycyjny, przedstawiający punkty gwiazdne i plany rotalne, w których wyznaczony współczynnik alfa rotalności przyjmuje wartość 1,6818 przedstawiono na Rys. 17.



Rys. 17 Przyjęty plan centralny kompozycyjny dla przeprowadzenia optymalizacji procesu z zastosowaniem metody RSM
Opracowanie własne

Jako zmienną zależną, stanowiącą odpowiedź badanego układu, przyjęto liczbę bakterii *E. coli*, (Z , \log_{10} [jtk/g]), oznaczonych w próbkach stabilizowanego pomiotu

drobiowego. Efektem planu było wyznaczenie powierzchni odpowiedzi opisanej równaniem ogólnym w postaci:

$$Z = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (32)$$

gdzie:

Z - badany parametr zależny,

β_0 - wyraz wolny,

β_i - współczynnik regresji dla czynników liniowych,

β_{ii} - współczynnik regresji dla czynników kwadratowych,

β_{ij} - współczynnik regresji dla czynników mieszanych,

x_i, x_j - zmienne niezależne,

k - liczba zmiennych.

Badania wykonano w ten sposób, że naważkę $10,00 \pm 0,01$ g badanego odpadu biodegradowalnego zmieszano z odpowiednią ilością substancji stabilizującej (B1-B3) i utrzymywano w określonej temperaturze oraz przez odpowiedni czas, zgodnie z przyjętym planem eksperymentów. W wyniku przeprowadzenia badań uzyskano serie wartości zmiennej wyjściowej Z (liczby bakterii *E. coli*), które oznaczano metodą posiewu powierzchniowego wg PN-ISO 4832:2007 [221]. Dodatkowo, jako kryterium efektywności procesu przyjęto, że uzyskana wartość *E. coli* w próbce, po zastosowaniu czynnika stabilizującego, nie może być większa niż 1000 jtk/g.

Następnie za pomocą testu ANOVA, przeprowadzono weryfikację istotności (przy założonym poziomie $\alpha=0,05$) poszczególnych współczynników funkcji aproksymującej. Ocenę dopasowania modelu do danych eksperymentalnych, przeprowadzono poprzez wyznaczenie średniego błędu kwadratowego tzw. wariacji błędu dopasowania (ang. *Root Mean Square Error*, RMSE), współczynnika determinacji R^2 i skorygowanego współczynnika determinacji (ang.: *adjusted R_{adj.}²*). Współczynnik R^2 jest miarą dopasowania modelu, która określa jaki procent jednej zmiennej wyjaśnia zmienność drugiej. Duża rozbieżność między R i $R_{adj.}^2$ sugeruje, że w modelu jest zbyt dużo zmiennych nieistotnych z punktu widzenia przewidywanego wyniku. Wartość współczynnika $R_{adj.}^2$ wzrasta w przypadku włączania do modelu zmiennych, mających istotny wpływ na badany proces oraz określa siłę oddziaływania wartości obserwowanych w badaniu do wartości przewidywanych. Model matematyczny został utworzony jako wielomian drugiego stopnia, zawierający efekty główne liniowe (L) i kwadratowe (Q) oraz ich dwuczynnikowe interakcje tj.: 1L wz. 2L, 1L wz. 3L oraz 2L wz. 3L, co odpowiada odpowiednio interakcjom (L): x_1 wz. x_2 , x_1 wz. x_3 oraz x_2 wz. x_3 . Następnie wykreślono trójwymiarowe powierzchnie odpowiedzi, umożliwiające przewidywanie zmian wartości wielkości aproksymowanej, w zależności od zmian wartości wielkości wejściowych. Ostatecznie równanie regresji powierzchni dla trzech zmiennych wyjściowych x_1, x_2, x_3 przedstawiono w postaci równania:

$$Z = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_1 x_1^2 + \beta_3 x_2 + \beta_4 x_2^2 + \beta_5 x_3 + \beta_6 x_3^2 + \beta_7 x_1 x_2 + \beta_8 x_1 x_3 + \beta_9 x_2 x_3 + \varepsilon \quad (33)$$

gdzie:

β - współczynniki regresji modelu,

ε - losowy błąd doświadczalny o rozkładzie normalnym,

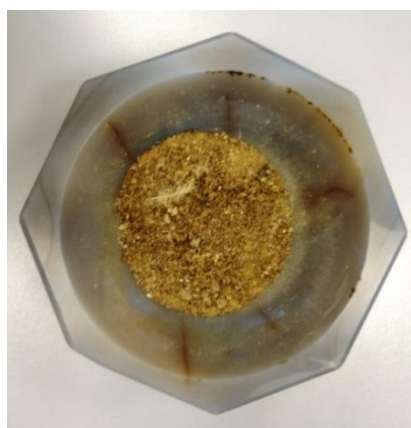
x_1 - stężenie substancji stabilizującej [%],

x_2 - temperatura [°C],

x_3 - czas [h].

6.4 Badania parametrów fizykochemicznych popiołów uzyskanych ze spalania odpadów biodegradowalnych

Proces spalania odpadów biodegradowalnych, przeprowadzono przy pomocy wysokotemperaturowego pieca HT 16/16 (Nabertherm GmbH, Lilienthal, Niemcy), ze sterownikiem typu P310. Przed rozpoczęciem spalania, próbki pomiotu suszono w temperaturze 40 °C przez 48 h, po czym zmielono do średnicy ziaren ok. 200 μm (Rys. 18a). Następnie, próbkę suszonego pomiotu drobiowego umieszczano w komorze pieca w ilości ok. 10 g (Rys. 18b).



a)



b)

Rys. 18 Przygotowanie i spalanie odpadów biodegradowalnych: a) próbka odpadu po suszeniu i rozdrobnieniu; b) komora spalania pieca z próbką odpadu

Fot. własne

Przed rozpoczęciem spalania próbkę ogrzewano przez 30 minut w temperaturze 140°C, celem całkowitego usunięcia wilgoci resztkowej, a następnie spalano w temperaturach 500, 700 i 900°C, odpowiednio w czasie 3, 5 i 8 h, z prędkością grzania 10°C/ min. Uzyskane popioły poddano badaniom w zakresie oznaczenia składu chemicznego z zastosowaniem metody XRF, zgodnie z opisem przedstawionym w Rozdz. 6.2.

Otrzymanym w procesie spalania odpadów biodegradowalnych próbkom popiołu nadano symbole K1-K9. Zestawienie próbek wraz z charakterystyką parametrów procesu spalania przedstawiono w Tab. 14.

Tab. 14 Parametry procesu spalania i oznaczenia próbek popiołów
Opracowanie własne

Parametry procesu spalania	Symbol próbki popiołu								
	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8	K9
Temperatura [°C]	900	700	500	900	700	500	900	700	500
Czas [h]	5	5	5	3	3	3	8	8	8

Analizę składu mineralnego próbek popiołów, wykonano metodą dyfraktometryczną (XRD), proszkową (DSH) w geometrii Bragg-Brentano, wykorzystując dyfraktometr rentgenowski D8 DISCOVER (Bruker, USA), promieniowanie $\text{CuK}\alpha$, filtr Ni i detektor LYNXEYE XE. Ilości krystalicznych faz mineralnych i substancji amorficznej oznaczano i wyliczano na podstawie wzorców licencjonowanych w PDF-4+2019 RDB ICDD (ang.: *International Centre for Diffraction Data*) oraz baz danych: ICSD (ang.: *Inorganic Crystal Structure Database*) i NIST (ang.: *National Institute of Standard and Technology*). Do rejestracji i diagnostyki wykorzystano programy DIFFRAC v.4.2 oraz TOPAS v.4.2. Bruker AXS.

Na podstawie uzyskanych wyników badań obliczono szacunkową zawartość P_2O_5 w poszczególnych składnikach fazy krystalicznej ($n\text{P}_k$) zgodnie z równaniem:

$$n\text{P}_k = \frac{S_n}{M_n} \quad [\%] \quad (34)$$

gdzie:

S_n - udział molowy P_2O_5 w poszczególnych składnikach (n) fazy krystalicznej, oznaczona metodą XRD,

M_n - masa molowa składnika (n) fazy krystalicznej,

N - składnik fazy krystalicznej zawierający fosfor.

Następnie obliczono szacunkową zawartość P_2O_5 w fazie krystalicznej (P_k) z wykorzystaniem równania:

$$\text{P}_k = \sum n\text{P}_k \quad [\%] \quad (35)$$

gdzie:

$n\text{P}_k$ - zmierzona zawartość fosforu w poszczególnych składnikach (n) fazy krystalicznej, oznaczona metodą XRD.

Uzyskane wyniki badań posłużyły do obliczenia zawartości P_2O_5 w fazie amorficznej (P_a) zgodnie z równaniem:

$$\text{P}_a = \text{P}_t - \text{P}_k \quad [\%] \quad (36)$$

gdzie:

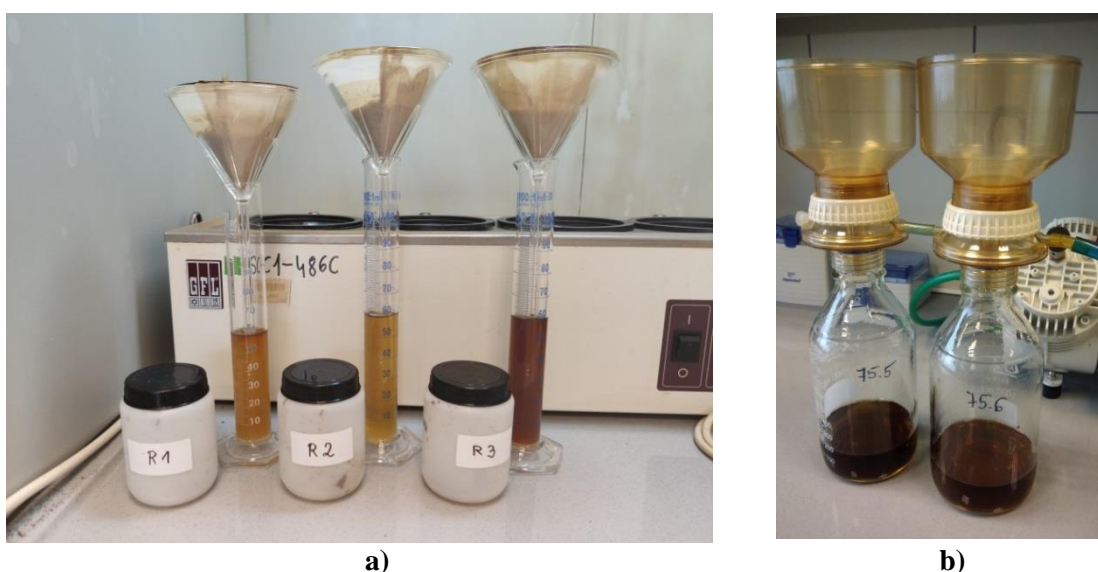
P_t - całkowita zawartość P_2O_5 w próbce popiołu, oznaczona metodą ICP-OES,

P_k - całkowita zawartość P_2O_5 w fazie krystalicznej, oznaczona metodą XRD.

6.5 Badania biodostępności składników mineralnych i zanieczyszczeń

6.5.1 Przygotowanie ekstraktów wodnych z odpadów i gleb testowych

Przygotowanie wyciągów wodnych z odpadów biodegradowalnych, popiołów z tych odpadów, próbek gleb testowych oraz ich mieszanek z dodatkiem odpadów przed i po ich stabilizacji chemicznej, prowadzono zgodnie z metodą opisaną w PN-EN 12457-4:2006 [229], wg której stosunek masy stałej do masy wody wynosi 1:10. Próbki mieszano z wykorzystaniem mieszadła rotacyjnego ROTAX 6.8 (Vield Scienifica, Włochy), z szybkością obrotów 40 obr/min przez 12 h. Uzyskaną zawiesinę sączono przez bibułę filtracyjną (Rys. 19a), a następnie odwirowywano z prędkością 15 000 obr/min, z wykorzystaniem wirówki Centrifuge 5810 (Eppendorf, Hamburg, Niemcy). W celu uzyskania klarownego roztworu, próbki filtrowano pod próżnią (Rys. 19b), z zastosowaniem filtrów Whatman o średnicy porów 0,45 μm (GE Healthcare, USA).



Rys. 19 Stanowisko do przygotowania ekstraktów wodnych z odpadów biodegradowalnych:
a) sączenie; b) filtracja próżniowa

Fot. własne

6.5.2 Oznaczanie zawartości fosforu w formie biodostępnej dla roślin

Zawartość biodostępnego fosforu w próbkach odpadów biodegradowalnych, popiołów z tych odpadów oraz glebach testowych oznaczono metodą Egnera-Rhiema [158], która polegała na ekstrakcji próbek roztworem mleczanu wapnia ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CaO}_6$) oraz oznaczeniu zawartości P_{ER} w roztworze ekstrakcyjnym metodą spektrofotometryczną. Badania wykonano w ten sposób, że naważkę próbki w ilości $1,00 \pm 0,01$ g umieszczano w naczyniu o pojemności 100 cm^3 , a następnie dodawano 50 cm^3 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CaO}_6$ o stężeniu $0,04 \text{ mol/dm}^3$ i pH 3,6. Próbki mieszano na mieszadle rotacyjnym z prędkością 40 obr/min przez 1,5 h, a następnie wirowano z wykorzystaniem wirówki Centrifuge 5810 (Eppendorf, Hamburg, Niemcy) i filtrowano z wykorzystaniem filtrów Whatman $45 \mu\text{m}$ (GE Healthcare, USA), aż do uzyskania klarownego roztworu. W tak przygotowanych ekstraktach mierzono zawartość fosforu ogólnego metodą fotometryczną (Rys. 20), zgodnie z opisem przedstawionym w Rozdz. 6.2. Ostateczny wynik badania przedstawiano jako ilość P_{ER} w mg na 1 kg badanej próbki i obliczano według wzoru:

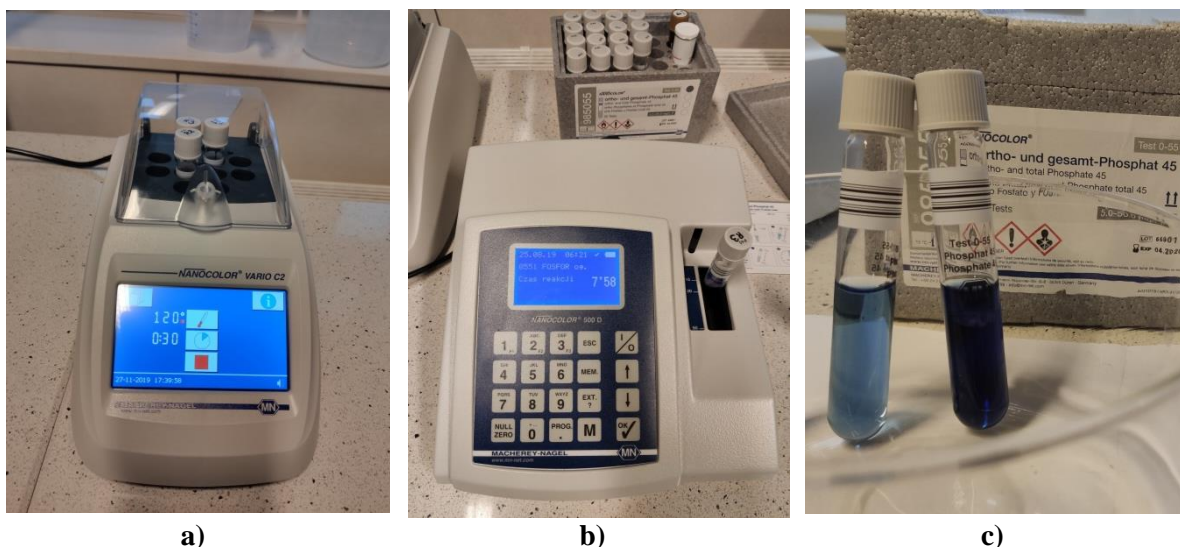
$$P_{ER} = C \cdot \frac{V}{m} \quad [\text{mg/kg}] \quad (37)$$

gdzie:

C - stężenie fosforu w badanym ekstrakcie, mg/dm³,

V - objętość ekstraktu, dm³,

m - masa próbki poddanej ekstrakcji, kg.



Rys. 20 Stanowisko do pomiaru zawartości fosforu ogólnego w roztworach ekstrakcyjnych metodą Egnera-Rhiena: a) zestaw do mineralizacji próbek; b) spektrofotometr do pomiaru stężenia fosforu w roztworach ekstrakcyjnych; c) próbki roztworów ekstrakcyjnych po dodaniu odczynników i mineralizacji

Fot. własne

6.6 Badania fitotoksyczności mieszanek glebowych z dodatkiem stabilizowanych odpadów biodegradowalnych

6.6.1 Przygotowanie odpadów stabilizowanych i mieszanek glebowych

Naważkę 10,00±0,01g s.m. świeżego pomiotu drobiowego (PM) umieszczano w naczyniu poj. 100 ml, a następnie mieszano z odpowiednią ilością substancji stabilizującej: CaO₂, 2Na₂CO₃·3H₂O₂ lub Ca(OH)₂, których ilości zostały wyznaczone z zastosowaniem metody powierzchni odpowiedzi (RSM). Zastosowanie RSM miało na celu wyznaczenie optymalnych wartości trzech parametrów (stężenia substancji, temperatury i czasu dezaktywacji), przy których następowało zmniejszenie populacji *E. coli* w próbce pomiotu drobiowego, do poziomu dopuszczalnego (1000 jtk/g). Po procesie stabilizacji chemicznej, próbki odpadów suszono w temperaturze 40°C, przez 24 h, a następnie rozdrabniano do wielkości ziaren 200 μm celem ich dokładnego wymieszania z próbką gleby.

W badaniach wykorzystano dwie gleby testowe pobrane z terenów przemysłowych tj.: Huty Cynku „Miasteczko Śląskie” (S1) i Huty Metali Nieżelaznych „Szopienice” (S2), zgodnie z opisem przedstawionym w Rozdz. 6.1. W celu przygotowania mieszanek gleb do dalszych badań, naważkę 980,01±0,01 g s.m. gleby testowej (S1 lub S2) zmieszano z uprzednio przygotowanym odpadem biodegradowalnym (PM) w ilości 20,00 g s.m., tak aby zawartość odpadu stanowiła 2 % mieszanki glebowej.

W ten sam sposób przygotowano mieszanki gleb z dodatkiem odpadów stabilizowanych chemicznie tj.: odpadów z dodatkiem nadtlenku wapnia (B1), nadwęglanu sodu (B2) lub wodorotlenku wapnia (B3). Symbole próbek mieszanek glebowych przedstawiono w Tab. 15.

Tab. 15 Zestawienie mieszanek glebowych użytych do badań

Opracowanie własne

Symbol mieszanki glebowej		Odpad	Substancja stabilizująca		
			CaO ₂	2Na ₂ CO ₃ ·3H ₂ O ₂	Ca(OH) ₂
		PM	B1	B2	B3
S1	PM	+	-	-	-
	PM(B1)	+	+	-	-
	PM(B2)	+	-	+	-
	PM(B3)	+	-	-	+
S2	PM	+	-	-	-
	PM(B1)	+	+	-	-
	PM(B2)	+	-	+	-
	PM(B3)	+	-	-	+

6.6.2 Badania fitotoksyczności gleb z zastosowaniem organizmów wskaźnikowych

Badania wykonano w oparciu o zmodyfikowaną metodę, opisaną w EN ISO 18763 [207]. Na płytce Petriego (śr. 90 mm) naniesiono 30 g s.m. gleby testowej (S0, S1 lub S2) lub odpowiedniej mieszanki glebowej, po czym dodano 20,0±0,1 cm³ wody destylowanej i wymieszano, aż do równomiernego rozproszczenia materiału na płytce. Następnie na powierzchni materiału umieszczono krążek bibuły filtracyjnej o gramaturze 87 g/m² (Munktell, Ahlstrom Munksjö, Finlandia) i dociśnięto, aż do całkowitego zwilżenia krążka bibuły roztworem glebowym. Na każdej płytce umieszczano kolejno po 10 nasion roślin testowych; badania wykonano w trzech powtórzeniach. Płytki inkubowano w temperaturze 22±1°C bez dostępu światła. Po 72 h inkubacji oznaczano liczbę wykiełkowanych nasion, a następnie dla każdej z nich zmierzono długość korzenia i hypokotyłu. Uzyskane wyniki porównano z wynikami na płytkach z glebą kontrolną (S0).

Na podstawie uzyskanych wyników obliczono procentowy wskaźnik względnego kiełkowania nasion RSG (ang. *relative seed germination*):

$$RSG = \frac{G_t}{G_c} \quad (38)$$

gdzie:

G_t - liczba wykiełkowanych nasion na próbie testowej,

G_c - liczba wykiełkowanych nasion na próbie kontrolnej (S0).

Toksyczność mieszanek glebowych wyrażona została jako procent inhibicji (stymulacji) długości korzenia (I_R) i hypokotyłu (I_H) w odniesieniu do próby kontrolnej zgodnie z zależnościami przedstawionymi w PN-EN ISO 11269-1:2013-06 [230]:

$$I_R = \frac{R_t - R_c}{R_t} \cdot 100 \% \quad (39)$$

$$I_H = \frac{H_t - H_c}{H_t} \cdot 100 \% \quad (40)$$

gdzie:

R_t - średnia długość korzenia dla próby testowej [mm],

R_c - średnia długość korzenia dla próby kontrolnej (S0) [mm],

H_t - średnia długość hypocotyłu a dla próby testowej [mm],

H_c - średnia długość hypocotyłu dla próby kontrolnej (S0) [mm].

Obliczone wartości wskaźnika I_R oraz I_H oceniano według następującej skali (opracowanie własne):

< 25%	wskaźnik bardzo niski
25 - 45%	wskaźnik niski
45 - 60%	wskaźnik średni
60 - 70%	wskaźnik wysoki
> 70%	wskaźnik bardzo wysoki

6.6.3 Badania przyrostu biomasy wybranych roślin testowych

Naważkę $0,500 \pm 0,001$ kg gleby testowej (S1 i S2) lub mieszanki gleby (Tab. 15) umieszczano w doniczkach z tworzywa sztucznego o poj. $0,5 \text{ dm}^3$. W każdej doniczce z glebą wysiano $0,50 \pm 0,01$ g mieszanki traw i przykryto warstwą badanej gleby o grubości 1 cm. Doniczki umieszczono w propagatorach do kiełkowania i wzrostu nasion o wymiarach $37,5 \times 24,0 \times 18,0$ cm, z przezroczystą pokrywą oraz otworami wentylacyjnymi i drenażowymi. Każda doniczka była podlewana wodą destylowaną, w ilości 20 ml/dobę. Propagatory wraz z doniczkami ustawiano w laboratorium na stanowisku do badania przyrostu biomasy roślin testowych (Rys. 21) w następujących warunkach otoczenia: temperatura ($22 \pm 1^\circ\text{C}$), wilgotność (35 ± 5 %) światło dostarczane w ciągu 12 h/ dobę (70 W, 4900 lm, 6000 K).

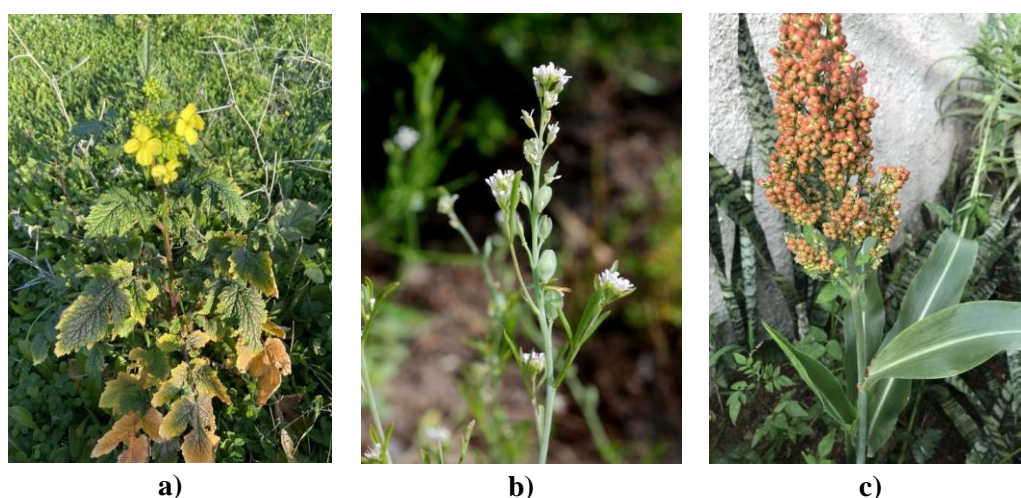


Rys. 21 Stanowisko do badania przyrostu biomasy roślin testowych
Fot. własna

Po 21 dniach inkubacji, rośliny delikatnie zbierano wraz z bryłą korzeniową, płukano w wodzie destylowanej, w celu usunięcia resztek gleby, a następnie ważono. Badania wykonano w trzech powtórzeniach. Z każdej doniczki wybierano losowo 15 pędów traw, które mierzono w zakresie długości korzenia i hypokotyłu. Otrzymane wyniki dla mieszanek glebowych porównywano z wartościami otrzymanymi dla gleb testowych (S1 i S2). Wyniki przyrostu korzenia i hypokotyłu obliczano ze wzorów (39-40).

Organizmy wskaźnikowe

Ocenę fitotoksyczności gleb z dodatkiem odpadów biodegradowalnych przeprowadzano z zastosowaniem następujących organizmów wskaźnikowych: dwuliściennej gorzycy białej (*Sinapis alba* L.), dwuliściennej pieprzycy siewnej (*Lepidium sativum*) oraz jednoliściennego sorgo (*Sorghum bicolor* Moench L.), które przedstawiono na Rys. 22.



Rys. 22 Zastosowane w badaniach wybrane organizmy wskaźnikowe a) *Sinapis alba* L, b) *Lepidium sativum*, c) *Sorghum bicolor* Moench L.

Źródło opracowania [231]

Dodatkowo, w badaniach oceny przyrostu biomasy roślin na glebach testowych zastosowano mieszankę traw (Rolimpex S.A., Iława), zawierającą nasiona następujących gatunków:

- życica trwała: (*Lolium perenne*-Naki) - 50 % oraz (*Lolium perenne*-Grilia) - 15 %,
- wiechlina łąkowa (*Poa pratensis*) - 5 %,
- kostrzewa czerwona (*Festuca rubra*-Adio - 20 % oraz *Festuca rubra*-Relevant) - 5 %,
- kostrzewa szczeciniasta (*Festuca trachyphylla*-Bornito) - 5 %.

Analiza statystyczna

Analizę statystyczną wyznaczonej długości korzenia oraz hypokotyłu organizmów testowych przeprowadzano z zastosowaniem jednoczynnikowej analizy wariancji ANOVA. Porównanie istotności statystycznej średnich, między badanymi grupami przeprowadzono z użyciem testu post-hoc HSD Tukey'a dla $p < 0,05$. Do obliczeń wykorzystano oprogramowanie Statistica 13.3 (StaftSoft, Kraków). Wszystkie wyniki badań uzyskane w ramach niniejszej pracy przedstawiono w Rozdz. 7.

7 Wyniki badań laboratoryjnych

7.1 Ocena parametrów fizykochemicznych odpadów biodegradowalnych i gleb testowych

7.1.1 Wyniki badań odpadów biodegradowalnych

W celu określenia parametrów fizykochemicznych odpadów biodegradowalnych, przed i po ich stabilizacji chemicznej, wykonano badania próbki odpadów surowych tj. pomiotu z hodowli kur niosek w systemie klatkowym (PM). Sposób pobierania próbek do badań oraz metody przeprowadzenia analiz fizykochemicznych ujęto w Rozdz. 6.1. Wyniki badań przedstawiające uśrednioną zawartość składników chemicznych, w próbce surowego odpadu biodegradowalnego, zestawiono w Tab. 16.

Tab. 16 Wyniki badań parametrów fizykochemicznych odpadów biodegradowalnych
Opracowanie własne

Parametr	Jednostka	Wartość			
		PM	Źródło wg Tab. 3		
			min	max	
pH		6,20	6,20	8,20	
W _t	%	73,97	56,6	75,0	
A ^a		12,8	-	-	
C		41,85	22,91	50,60	
N _t		5,67	1,24	6,00	
Ca		2,40	0,84	17,30	
K		2,36	0,50	3,44	
P _t		2,01	0,11	1,85	
Cl		0,87	0,10	4,00	
Mg		0,85	0,21	4,52	
Na		0,53	0,13	1,77	
S _t		0,62	0,11	0,86	
Si		0,18	-	-	
Fe		ppm	778	146	5603
Al			503	-	-
Zn	428		70	459	
Mn	380		80	800	
Ba	370		-	-	
Ti	87		-	-	
Cu	68		13	156	
Sr	34		-	-	
Ni	20		-	-	
Rb	13		-	-	

W_t - zawartość wilgoci całkowitej, A^a - zawartość popiołu

Uzyskane wyniki badań potwierdzają, że odpady biodegradowalne zawierały pierwiastki mające wysoki wpływ na rozwój roślin, tj.: N_t (5,67 %), P_t (2,01 %) i K (2,36 %). Stosunek zawartości węgla do azotu ogółem (C:N_t) wyniósł 7:1, a stosunek azotu

ogółem do fosforu ogółem ($N_t:P_t$) był równy 2,8:1. Próbką odpadu zawierała także 2,4 % Ca, natomiast ilości pozostałych składników mineralnych, tj.: Cl, Mg, Na, S_t, Si nie przekroczyły 1,0 %. Oznaczona zawartość pierwiastków śladowych, w surowej próbce pomiotu drobiowego, była niższa od 0,1 %. Wśród nich największy udział stanowiły Fe, Al, Zn, Mn i Ba (370 - 778 ppm), natomiast stężenia pozostałych metali tj.: Pd, Ti, Cu, Sr, Ni i Rb mieściły się w granicach 13 - 203 ppm.

7.1.2 Wyniki badań gleb testowych

W celu oceny wpływu dodatku odpadów surowych oraz stabilizowanych na poprawę jakości gleb, oznaczono parametry fizykochemiczne dwóch rodzajów gleb S1 i S2, pochodzących z terenów zanieczyszczonych działalnością przemysłową i opisanych w Rozdz. 6.1. Wyniki przeprowadzonej analizy składu chemicznego gleb testowych przedstawiono w Tab. 17.

Tab. 17 Wyniki badań parametrów fizykochemicznych gleb testowych
Opracowanie własne

Parametr	Jednostka	Wartość, mg/kg s.m.		Gleby piaszczyste, mg/kg s.m.	
		S1	S2	min	max
W ^a	%	0,58	0,60	-	-
A ^a		95,40	97,50	-	-
LOI		4,60	2,47	-	-
SiO ₂		88,03	94,00	-	-
Al ₂ O ₃		2,91	1,78	-	-
Fe ₂ O ₃		1,56	0,53	-	-
CaO		0,22	0,09	-	-
MgO		0,12	0,03	-	-
Na ₂ O		0,10	0,01	-	-
K ₂ O		0,86	0,58	-	-
SO ₃		0,05	0,04	-	-
TiO ₂		0,17	0,10	-	-
P ₂ O ₅		0,07	0,05	-	-
Ba		ppm	307	200	85
Cd	35*		12	<0,1	1,6
Co	3		5	0,5	10
Cr	12		13	5	70
Cu	42		17	1	25
Mn	432		133	80	710
Ni	10		7	0,5	20
Pb	937*		385	5	25
Sr	3		4	29	65
Zn	6880*		742	10	200

W^a - zawartość wilgoci analitycznej, A^a - zawartość popiołu, LOI - straty prażenia,

*wartość przekroczona [128]

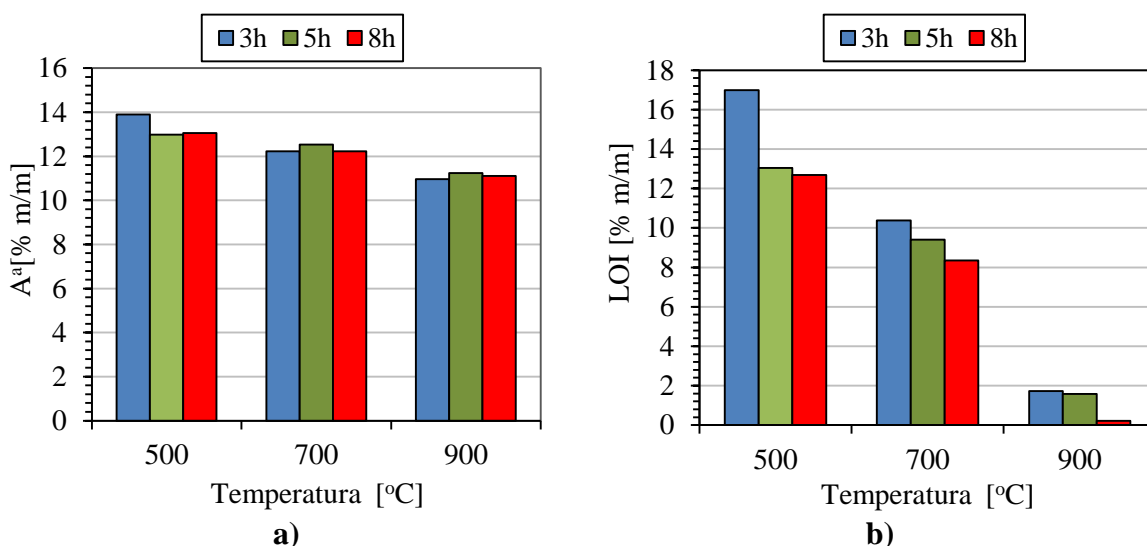
Z przeprowadzonej analizy badań wynika, że gleby testowe S1 i S2 charakteryzowały się bardzo wysoką zawartością popiołu, odpowiednio 95,4 i 97,5 %, a wartość starty po prażeniu wynosiła odpowiednio 4,60 % i 2,47 %. Wśród oznaczonych

składników mineralnych, niezbędnych dla prawidłowego rozwoju roślin, największy udział stanowił SiO_2 , którego zawartość wynosiła 88,03 % dla S1 oraz 94,0 % dla S2. Kolejnym składnikiem był Al_2O_3 którego udział w badanych próbkach wyniósł 2,91 % dla S1 i 1,78 % dla S2. W glebie S1 oznaczono również wysoką zawartość 1,56 % Fe_2O_3 . Oznaczona zawartość K_2O , P_2O_5 , CaO , MgO i SO_3 , jako głównych składników odżywczych roślin, nie przekroczyła 1,0 %.

W obu rodzajach testowanych gleb badania wykazały wysoką obecność Zn (6880 i 742 ppm), Pb (937 i 385 ppm), Cd (35 i 12 ppm) i Cu (42 i 17 ppm). Ponadto, w poddanych analizie chemicznej próbkach oznaczono także zawartość Cr (12 i 13 ppm), Co (3 i 5 ppm) oraz Ni (10 i 7 ppm). W przypadku pozostałych pierwiastków śladowych, tj. Ba, Mn i Sr zmierzone wartości stężeń mieściły się w zakresie określonym dla typowych gleb piaszczystych. Oznaczone w próbce gleby S1 stężenia Cd, Pb i Zn przekraczały dopuszczalne ilości tych pierwiastków, określone w Tab. 7, dla gruntów grupy III i IV tj. 10 i 15 ppm dla Cd, 500 i 600 ppm dla Pb oraz 1000 i 2000 ppm dla Zn. Analiza składu chemicznego badanych gruntów wykazała ponadto obecność śladowych ilości (< 2,0 ppm) As, Sb, Mo i Sn.

7.2 Ocena parametrów fizykochemicznych popiołów z odpadów biodegradowalnych

Badania optymalizacji parametrów procesu spalania odpadów biodegradowalnych, zgodnie z metodyką opisaną w Rozdz. 6.4, miały na celu uzyskanie popiołów o wysokiej koncentracji składników mineralnych, ze szczególnym uwzględnieniem zawartości fosforu w formie biodostępnej dla roślin. Wydajność popiołu ze spalania próbek pomiotu drobiowego, w temperaturze 500, 700 i 900 °C w ciągu 3, 5 i 8 h przedstawiono na Rys. 23.



Rys. 23 Wpływ temperatury i czasu spalania odpadów biodegradowalnych na wybrane parametry uzyskanych popiołów a) zawartość popiołu A^a, b) wartość strat prażenia (LOI)
Opracowanie własne

Uzyskane wyniki badań wskazują, że wyższa temperatura spalania odpadów sprzyjała utracie masy próbki, co skutkowało zmniejszeniem wydajności uzyskanego popiołu: 13,44±0,46 % w 500°C, 12,38±0,15 % w 700°C oraz 11,10±0,14 % w 900°C.

Zauważono jednak, że uzyskana wydajność popiołu w danej temperaturze była porównywalna dla trzech badanych zakresów czasowych (3, 5 i 8 h). Oznaczona wartość straty prażenia (LOI) zależała zarówno od temperatury jak i czasu spalania próbek i wynosiła: 12,68-16,99 % w 500°C, 8-38-10,38 % w 700°C oraz 0,21-1,73 % w 900°C. Wyraźny wzrost LOI w próbkach spalanych w 500 °C świadczył o niecałkowitym spalaniu substancji pochodzenia organicznego, które ulegają rozkładowi w temperaturach wyższych niż 600-700°C. Uzyskane próbki popiołów poddano ocenie składu chemicznego, zgodnie z metodyką opisaną w Rozdz. 6.1, a wyniki badań zestawiono w Tab. 18.

Tab. 18 Wyniki badań wpływu temperatury i czasu spalania odpadów biodegradowalnych na skład chemiczny popiołów z wykorzystaniem metody XRF

Opracowanie własne

Parametr	Jednostka	Próbka popiołu									
		K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8	K9	
Temperatura /Czas	°C/h	900/5	700/5	500/5	900/8	700/8	500/8	900/3	700/3	500/3	
SiO ₂	%	4,76	3,08	2,69	3,72	3,19	3,23	3,84	2,90	3,17	
Al ₂ O ₃		0,90	0,86	0,69	0,99	0,82	0,78	1,04	0,74	0,74	
Fe ₂ O ₃		0,97	0,83	0,72	1,05	0,85	0,79	1,07	0,78	0,74	
CaO		27,33	21,57	19,49	25,32	20,71	19,46	25,83	19,43	19,74	
MgO		8,44	7,02	6,52	8,69	6,72	6,05	8,78	6,48	6,46	
Na ₂ O		4,13	3,72	3,66	3,90	3,58	3,24	4,19	3,55	3,55	
K ₂ O		13,79	16,86	16,72	14,46	16,65	15,83	14,36	16,39	16,73	
SO ₃		4,88	4,98	5,37	4,71	4,54	2,37	5,30	4,54	5,07	
TiO ₂		0,11	0,09	0,07	0,12	0,10	0,09	0,13	0,08	0,08	
P ₂ O ₅		31,77	26,71	25,00	33,58	26,54	25,19	34,36	30,97	24,86	
Mn ₃ O ₄		0,37	0,33	0,28	0,40	0,31	0,30	0,40	0,30	0,28	
ZnO		0,15	0,40	0,35	0,08	0,38	0,35	0,15	0,37	0,35	
Cl		0,76	3,92	5,01	1,09	4,72	4,40	0,10	4,38	4,94	
Ba		ppm	80	58	6	66	-	9	66	24	30
Br			-	-	-	886	2543	5839	1480	3096	3311
Cd	3		-	11	-	-	-	8	8	2	
Co	-		-	-	6	4	-	2	1	-	
Cr	-		-	-	-	-	1	3	-	-	
Cu	146		337	352	110	396	256	131	320	344	
Mo	-		-	-	8	-	1	5	-	-	
Ni	38		28	25	41	31	31	42	30	36	
Pb	14		18	15	-	2	19	16	1	15	
Rb	51		82	80	48	70	73	55	74	68	
Se	-		-	-	-	-	14	-	-	3	
Sr	595		551	502	608	548	508	613	548	510	
V	29		23	27	16	13	25	17	28	10	
Zr	-		-	-	139	126	118	141	125	116	

Przeprowadzone badania wykazały, że czas spalania odpadów biodegradowalnych nie wpływał znacząco na skład chemiczny otrzymanych próbek popiołów. Uzyskane

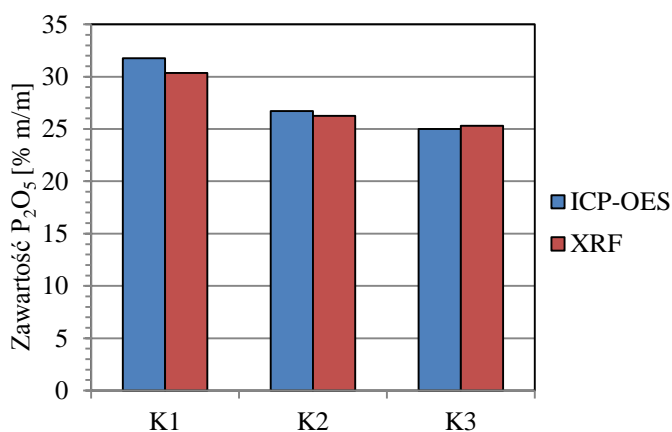
zawartości pierwiastków były porównywalne i mieściły się w granicy błędów ± 1 %, choć zauważono ich nieznaczny wzrost w wyższej temperaturze spalania. Średnia zawartość P_2O_5 wzrastała wraz ze wzrostem temperatury i wynosiła 25,02 % dla 500°C, 28,07 % dla 700°C oraz 33,24 % dla 900°C. Istotne zwiększenie zawartości składnika, wraz z podwyższeniem temperatury spalania, uzyskano także dla CaO (19,56 i 26,16 %), MgO (6,34 i 8,64 %), Al_2O_3 (0,74 i 0,98 %) oraz Fe_2O_3 (0,75 i 1,03 %), odpowiednio dla 500°C i 900 °C. Jednocześnie, w przypadku Na_2O i SiO_2 wzrost tych wartości nie był znaczący, natomiast dla K_2O zaobserwowano zmniejszenie ilości tego składnika z 16,42 % dla temperatury 500°C i 14,20 % dla 900°C. W badanych próbkach popiołów oznaczono także niewielkie stężenia Mn_3O_4 , ZnO i TiO_2 , które nie przekraczały 0,5 %. Ponadto zidentyfikowano chlor, którego ilość malała wraz ze wzrostem temperatury spalania, osiągając stężenie 5,05 % w 500°C, 4,57 % w 700 °C oraz 0,62 % w 900°C.

Z kolei przeprowadzone badania zawartości pierwiastków śladowych wykazały, że największe stężenia w próbkach oznaczono dla Br (886-3311 ppm), Sr (502-613 ppm) oraz Cu (131-396 ppm). Zauważono, że wzrost temperatury spalania odpadów, z 500°C do 900°C, wpływał na trzykrotne zmniejszenie zawartości bromu i miedzi. Odwrotną tendencję obserwowano natomiast w przypadku zawartości strontu, dla którego wyższa temperatura powodowała niewielki wzrost koncentracji tego pierwiastka w odpadach po spalaniu. Przeprowadzona analiza zawartości pozostałych pierwiastków śladowych, wykazała niewielkie stężenia Cr, Co, Cd i Mo, których zawartość mieściła się w zakresie 1-11 ppm oraz śladowe ilości Pb (<20 ppm) i Ni (<45 ppm).

Na podstawie analizy parametrów fizykochemicznych, do dalszych badań wytypowano próbki K1, K2, K3, których czas spalania wynosił 5 h (Rys. 24a). Zawartość P_2O_5 w wybranych próbkach została zweryfikowana z wykorzystaniem dodatkowej analizy metodą ICP-OES, a otrzymane wyniki badań przedstawiono na Rys. 24b.



a)



b)

Rys. 24 Wyniki badań zawartości P_2O_5 w próbkach popiołów z odpadów biodegradowalnych spalanych w temperaturach: a) 500°C (K3); 700°C (K2); 900°C (K1); b) oznaczona zawartość P_2O_5 metodą XRF i ICP-OES

Fot. i opracowanie własne

Przeprowadzone badania wykazały, że oznaczona zawartość P_2O_5 w próbkach popiołów, oznaczanych metodami ICP-OES i XRF, była porównywalna tj.: 30,37

i 31,77 % dla K1, 26,27 i 26,71 % dla K2 oraz 25,31 i 25,00 % dla K3, natomiast wyznaczony błąd pomiaru nie przekraczał 1,4 %.

W kolejnym etapie badań, celem określenia składu mineralnego popiołów oraz wyznaczenia zawartości fazy krystalicznej i amorficznej, przeprowadzono badania dyfraktometryczne popiołów z zastosowaniem metody XRD, w sposób przedstawiony w Rozdz. 6.4. Wyniki badań składu fazowego oraz rodzaju i zawartości substancji mineralnych, w próbkach popiołów K1-K3, przedstawiono w Tab. 19.

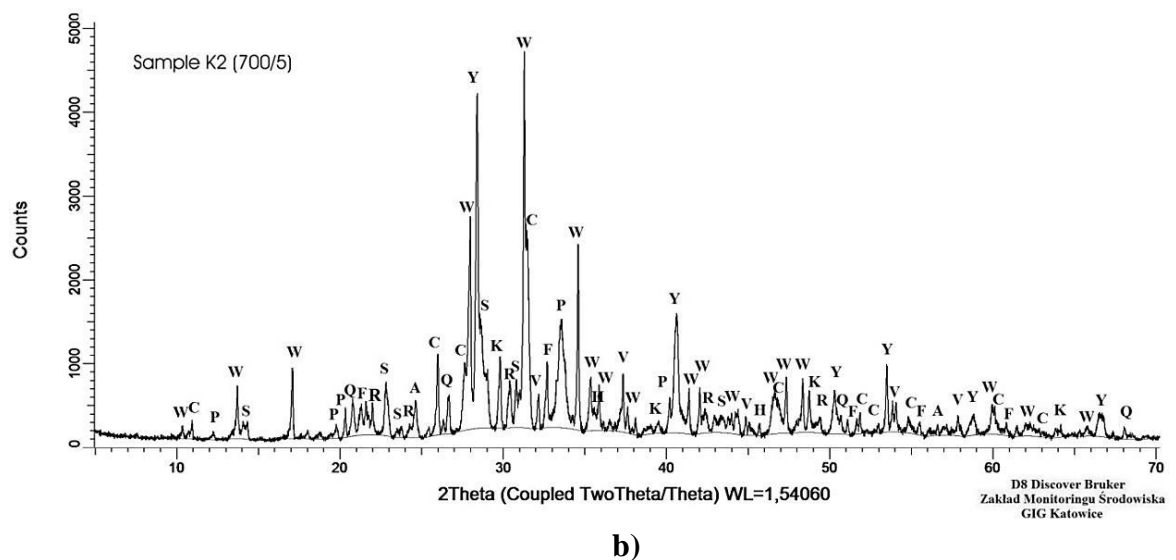
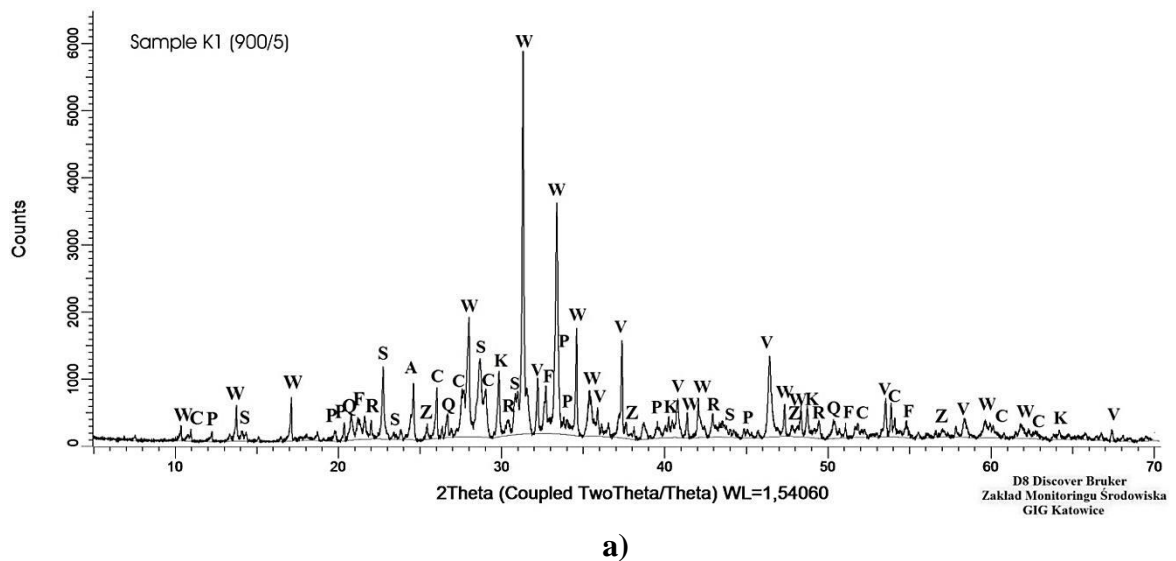
Tab. 19 Wyniki badań zawartości składników mineralnych w popiołach z odpadów biodegradowalnych z wykorzystaniem metody XRD
Opracowanie własne

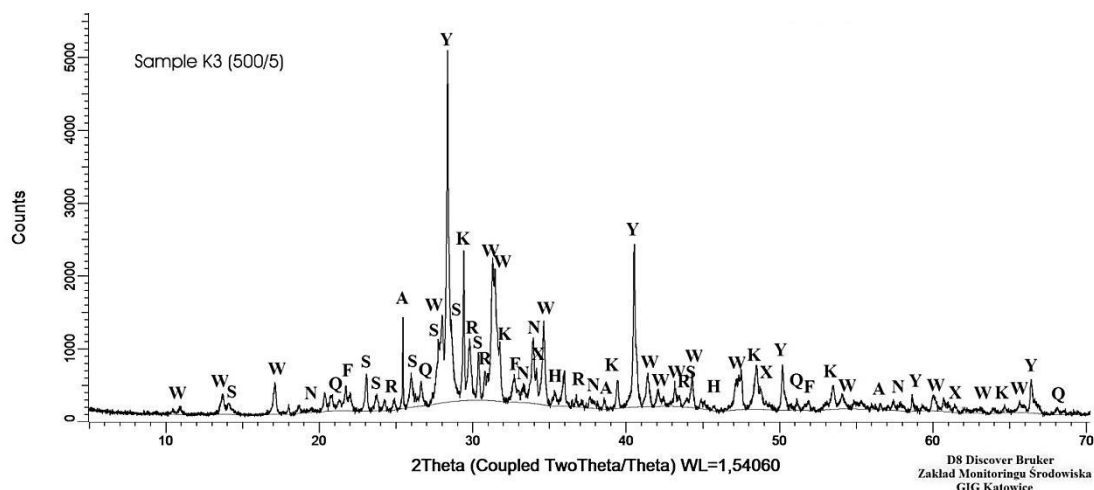
Składnik popiołu			Wartość [%]		
n	Nazwa	Wzór chemiczny	K1	K2	K3
W	whitlockit	$\beta\text{-(Ca,Mg)}_3(\text{PO}_4)_2$	23,35	21,54	21,32
Y	sylwin	KCl	0,00	11,28	11,17
K	kalcyt	CaCO_3	5,58	5,64	10,66
A	anhydryt	CaSO_4	2,03	2,05	9,14
F	fosforan (V) żelaza (II)	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	4,06	5,13	5,08
N	nyerereit	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$	0,00	0,00	4,06
R	arkanit	K_2SO_4	9,14	6,15	3,05
P	fosforan (V) glinu	AlPO_4	6,09	6,15	0,00
V	tlenek wapnia	CaO	11,17	4,10	0,00
Q	kwarc	SiO_2	2,54	3,59	2,54
X	fosforan (V) sodu	Na_3PO_4	0,00	0,00	1,02
H	halit	NaCl	0,00	1,03	1,02
C	fosforan (V) wapnia	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	12,18	7,18	0,00
Z	krzemian wapnia z fosforanem (V) wapnia	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	2,03	0,00	0,00
S	skalenie potasowe albit anortyt	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$	7,11	7,18	6,09
Całkowita zawartość fazy amorficznej (F_a)			14,72	18,97	24,87
Całkowita zawartość fazy krystalicznej (F_k)			85,28	81,03	75,13

Analiza składu fazowego wybranych próbek popiołów wykazała, że główną mineralną fazą krystaliczną był whitlockit ($\beta\text{-(Ca,Mg)}_3(\text{PO}_4)_2$), sylwin (KCl) oraz kalcyt (CaCO_3). Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że obecny w próbkach whitlockit jest najbardziej zbliżony do wzorca PDF 04-010-2972, który można zapisać wzorem $\text{Ca}_{2,7}\text{Mg}_{0,3}(\text{PO}_4)_2$. Zawartość tego składnika w badanych próbkach popiołów była porównywalna i zmieniała się w zakresie 21,32-23,35 %.

W temperaturze 700°C zaobserwowano również powstawanie nierozpuszczalnych w wodzie fosforanów glinu (AlPO_4) i wapnia $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Zawartości tych substancji w próbkach K1 i K2 wynosiła odpowiednio 6,09 i 6,15 % dla AlPO_4 oraz 12,18 i 7,18 % dla $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Dodatkowo, w temperaturze 900°C można było także zaobserwować występowanie 2,03 % substancji o wzorze $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Wśród oznaczonych form krystalicznych, możliwe było zidentyfikowanie następujące substancji zawierających

w składzie fosfor: β -(Ca,Mg)₃(PO₄)₂, Fe₃(PO₄)₂, AlPO₄, Na₃PO₄, Ca₃(PO₄)₂ oraz Ca₂SiO₄·Ca₃(PO₄)₂. Jednocześnie w badanych próbkach znajdowało się od 14,72 do 24,87 % substancji amorficznej, której zawartość zmniejszała się wraz ze wzrostem temperatury spalania próbki. Obliczony na podstawie udziałów masowych stosunek fazy krystalicznej do fazy amorficznej (F_k/F_a) w badanych próbkach popiołów wynosił odpowiednio: 6 (K1), 4 (K2), 3 (K1), a oznaczone w próbkach fazy krystaliczne przedstawiono na Rys. 25a-c. Ze względu na duże ilości faz mineralnych, oznaczono tylko najsilniejsze refleksy faz krystalicznych. Objasnienia skrótów literowych faz krystalicznych znajdujące się na dyfraktometrach przedstawiono w Tab. 19.





c)

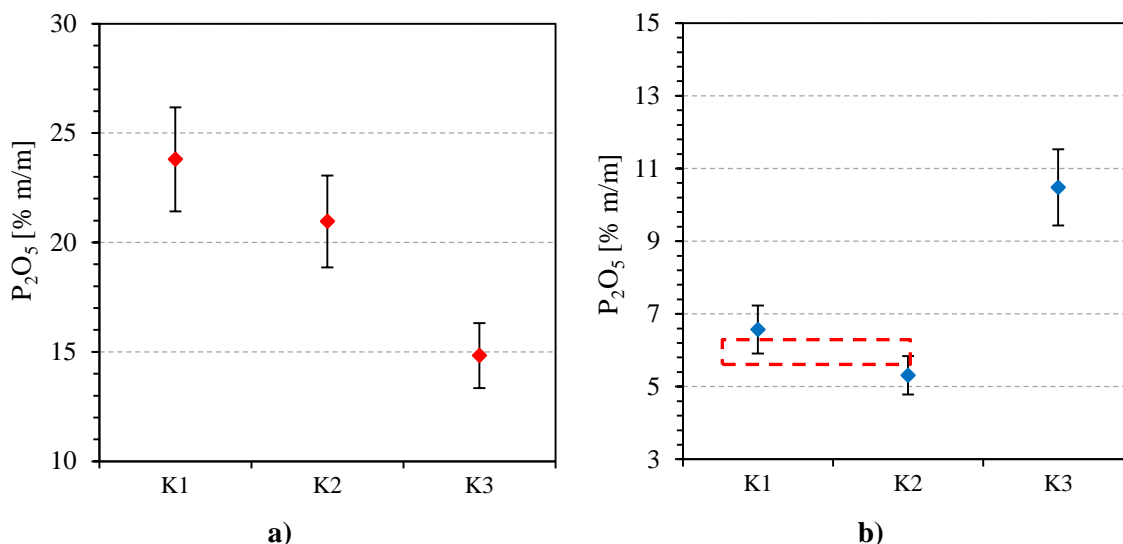
Rys. 25 Dyfraktogramy popiołów ze spalania odpadów biodegradowalnych
a) K1 (900°C/5h); b) K2 (700°C/5h); c) K3 (500°C/5h)
 Źródło opracowania [232]

Na podstawie uzyskanych wyników z analizy ICP-OES i XRD, w zakresie zawartości P_2O_5 w próbkach popiołów K1-K3 oraz zawartości molowej fosforu znajdującego się w poszczególnych formach krystalicznych (W, F, P, X, C, Z), obliczono szacunkową zawartość P_2O_5 w poszczególnych składnikach fazy krystalicznej (nP_k) z wykorzystaniem równania (34). Wyniki obliczeń przedstawiono w Tab. 20.

Tab. 20 Obliczona zawartość P_2O_5 w składnikach fazy krystalicznej popiołów z odpadów biodegradowalnych
 Opracowanie własne

n	Składnik fazy krystalicznej	nP_k		
		K1	K2	K3
W	$Ca_{2.7}Mg_{0.3}(PO_4)_2$	10,86	10,02	9,92
F	$Fe_3(PO_4)_2$	3,22	4,07	4,03
P	$AlPO_4$	3,54	3,58	0,00
X	Na_3PO_4	0,00	0,00	0,88
C	$Ca_3(PO_4)_2$	5,58	3,29	0,00
Z	$Ca_2SiO_4 \cdot Ca_3(PO_4)_2$	0,60	0,00	0,00

Wyznaczone wartości poszczególnych składników fazy krystalicznej (nP_k) pozwoliły w kolejnym etapie na obliczenie, szacunkowej zawartości P_2O_5 w fazie krystalicznej (P_k) i amorficznej (P_a) zgodnie z równaniami (35-36). Otrzymane wyniki przedstawiono na Rys. 26ab.



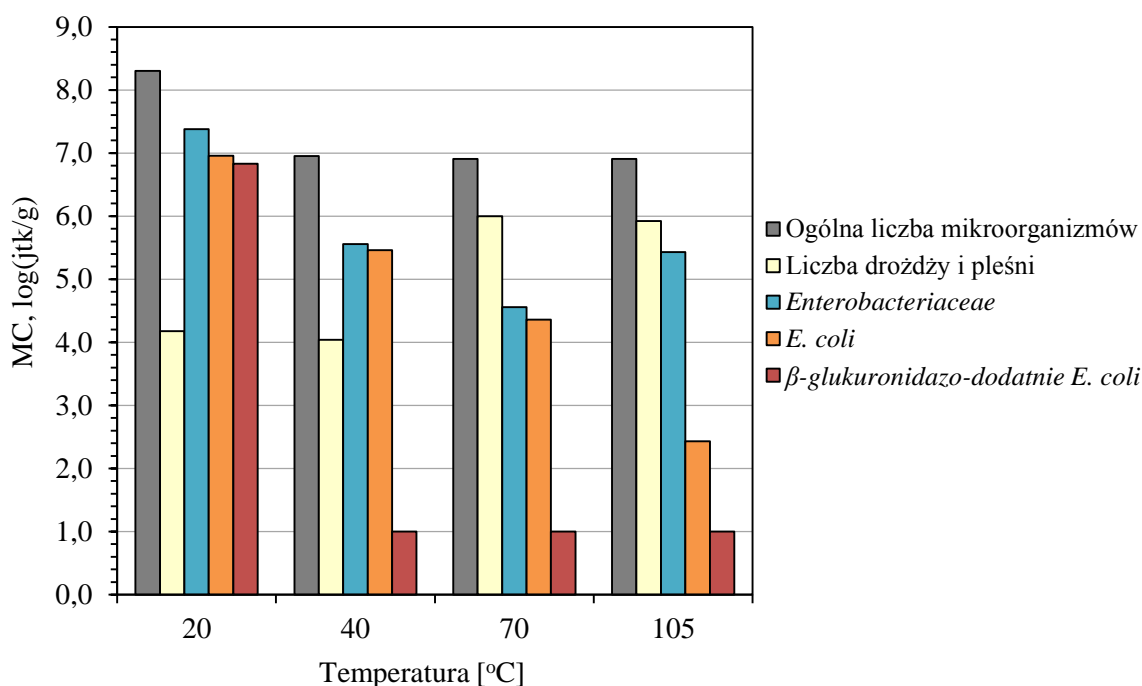
Rys. 26 Szacunkowa zawartość P_2O_5 w próbkach popiołów z odpadów biodegradowalnych: a) faza krystaliczna; b) faza amorficzna. Niepewność pomiaru $\pm 10\%$
Opracowanie własne

Na podstawie uzyskanych wartości obliczeniowych stwierdzono, że zawartość P_2O_5 w fazie krystalicznej zmieniała się wraz ze wzrostem temperatury spalania próbek w następujący sposób: z 14,83 % w 500°C do 20,96 % w 700°C oraz 23,80 % w 900°C. Jednocześnie, obliczona szacunkowa zawartość P_2O_5 w fazie amorficznej wynosiła 10,48 % dla próbki K3 spalanej w 500 °C i była dwukrotnie wyższa w porównaniu z próbkami K1 i K2 tj.: odpowiednio 6,57 % (900°C) oraz 5,31 % (700°C).

7.3 Optymalizacja parametrów procesu stabilizacji chemicznej odpadów biodegradowalnych

7.3.1 Ocena parametrów mikrobiologicznych odpadów biodegradowalnych

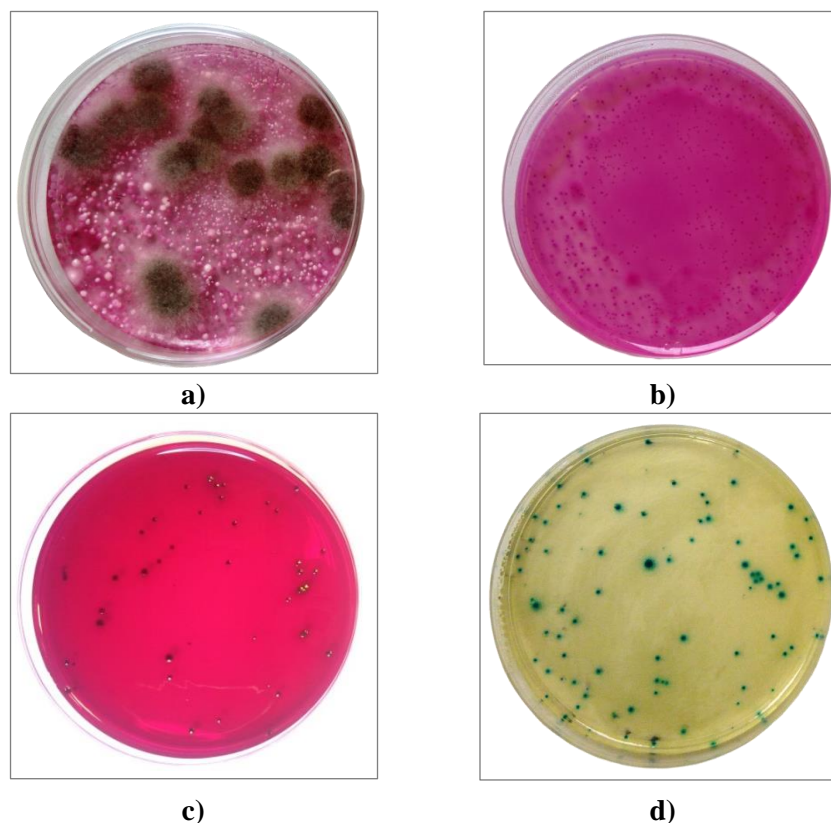
Ocenę mikrobiologiczną odpadów biodegradowalnych, w postaci pomiotu drobiowego, przeprowadzono metodą posiewu powierzchniowego i wgłębnego, zgodnie z metodą opisaną w Rozdz. 6.3. Oznaczenia parametrów mikrobiologicznych, w próbce odpadu surowego, przeprowadzono w temperaturze 20°C, bezpośrednio po dostarczeniu materiału do laboratorium, a następnie zbadano trzy próbki odpadów poddanych działaniu temperatury podwyższonej do wartości 40, 70 i 105°C. Wyniki oznaczonej liczby kolonii poszczególnych rodzajów mikroorganizmów w badanych próbkach odpadów (MC) obliczonej jako $[\log(jtk/g)]$ przedstawiono na Rys. 27.



Rys. 27 Wpływ działania temperatury na liczbę mikroorganizmów oznaczonych w próbkach surowych odpadów biodegradowalnych
Opracowanie własne

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że ogólna liczba mikroorganizmów w próbce pomiotu zbadanego w 20°C, bezpośrednio po dostarczeniu do laboratorium (próbce świeżej) wynosiła 8,3 log(jtk/g), a liczba bakterii z rodziny *Enterobacteriaceae* 7,38 log(jtk/g). W próbkach pomiotu poddanych działaniu podwyższonej temperatury zauważono zmniejszenie się populacji drobnoustrojów. Ilość bakterii *Enterobacteriaceae* zmniejszyła się do 5,56 log(jtk/g) w 40°C do 4,56 log(jtk/g) w 70°C oraz do 5,43 log(jtk/g) w 105°C. Zauważono znaczący wpływ działania temperatury na liczbę bakterii *E. coli*, która w próbce świeżej wynosiła 6,96 log(jtk/g), a w próbce poddanej działaniu temperatury 105°C zmniejszyła się do poziomu 2,43 log(jtk/g).

Przeprowadzone badania wykazały również pozytywny wpływ działania podwyższonej temperatury na stopień zmniejszenia się populacji bakterii β-glukuronidazo-dodatniej *E. coli*. Liczba tych patogenów zmniejszyła się z 6,83 log(jtk/g) w 20°C do 1,0 log(jtk/g) w 40°C. Wyniki badań ogólnej liczby drożdży i pleśni wykazały, że wyższa temperatura przechowywania pomiotu drobiowego może wpływać pozytywnie na ich rozmnażanie, ponieważ oznaczone wartości tych mikroorganizmów zwiększyły się o 40 % z 4,17 log(jtk/g) w 20°C do 5,92 log(jtk/g) w 105°C. Ponadto, w próbkach pomiotu drobiowego, nie stwierdzono obecności pałeczek z rodzaju *Salmonella*, jak również nie wykryto żywych jaj pasożytów jelitowych. Przykładowe fotografie wyhodowanych w temperaturze 20°C kolonii mikroorganizmów z próbki świeżego pomiotu drobiowego przedstawiono na Rys 28.



Rys. 28 Wygląd kolonii utworzonych przez mikroorganizmy wyhodowane z próbki surowych odpadów biodegradowalnych: a) drożdże i pleśń; b) bakterie *Enterobacteriaceae*; c) bakterie *Escherichia coli*; d) β -glukuronidazo-dodatnie bakterie *Escherichia coli*
 Źródło opracowania [233]

7.3.2 Dobór bioaktywnych związków nadtlenowych do stabilizacji chemicznej odpadów biodegradowalnych

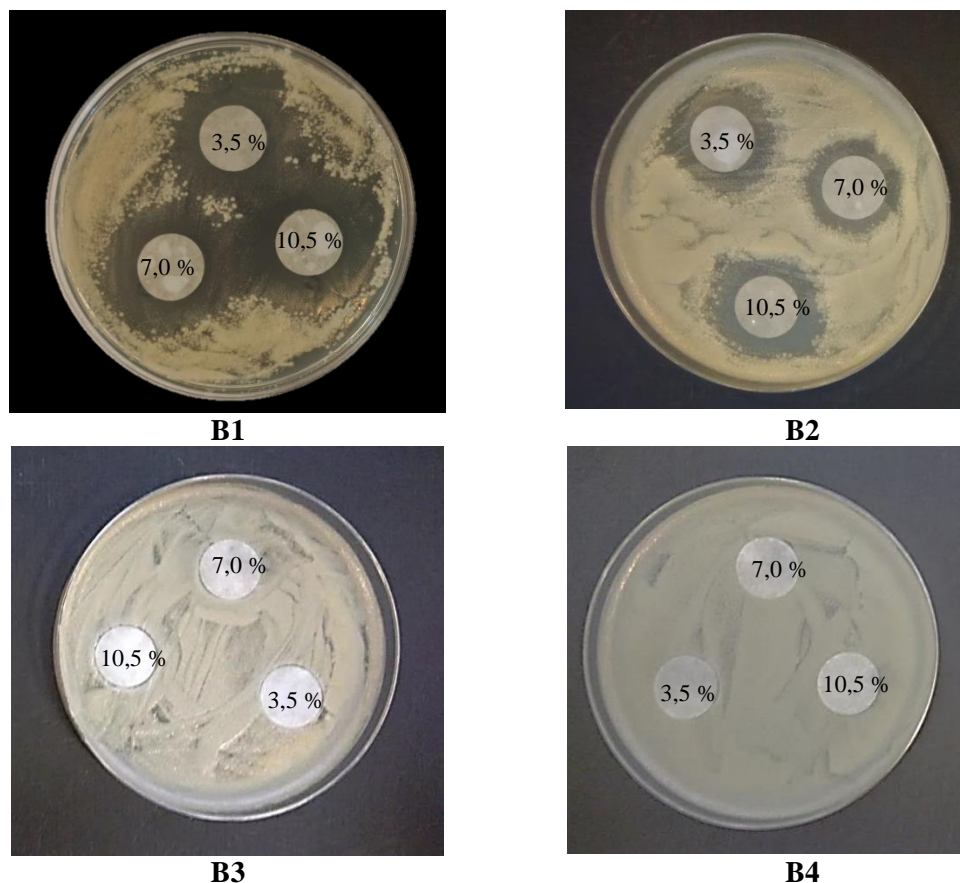
Badania nad określeniem stężenia progowego substancji o działaniu biobójczym, których dodatek do surowego pomiotu drobiowego hamuje namnażanie się obecnych w próbce mikroorganizmów, przeprowadzono zgodnie z metodą opisaną w rozdziale 6.3. Jako czynniki o działaniu biobójczym (substancje stabilizujące) zastosowano dwie aktywne substancje nadtlenowe tj.: nadwęglan sodu (B1) i nadtlenek wapnia (B2) oraz dwie substancje higienizujące tj.: wodorotlenek wapnia (B3) i tlenek wapnia (B4). Sposób pomiaru strefy zahamowania wzrostu mikroorganizmów, wokół krążka bibuły filtracyjnej (średnica 16 mm), przedstawiono na Rys. 16. Wielkość strefy zahamowania wzrostu ogólnej liczby mikroorganizmów dyfundującego z krążka bibuły nasyconego substancją o działaniu biobójczym umożliwił wybór rodzaju substancji stabilizującej oraz określenie takiego stężenia substancji, która hamuje wzrost mikroorganizmów. Wynik pomiaru podano jako wartość średnią z trzech punktów pomiarowych (A, B, C), a uzyskane wyniki badań przedstawiono w Tab. 21.

Tab. 21 Ocena strefy zahamowania wzrostu mikroorganizmów w próbkach odpadów biodegradowalnych z dodatkiem substancji stabilizujących
Opracowanie własne

Substancja stabilizująca		Długość strefy zahamowania wzrostu mikroorganizmów [mm] wg Rys. 16			
Symbol	Stężenie [%]	A	B	C	Średnia
B1	3,5	30	30,0	30,3	30,1
	7,0	32,0	31,7	32,7	32,1
	10,5	34,0	33,0	34,3	33,8
B2	3,5	20,0	21,0	20,7	20,6
	7,0	25,0	24,7	26,0	25,2
	10,5	27,0	27,7	27,3	27,3
B3	3,5	16,0	16,0	16,0	16,0
	7,0	16,3	16,3	16,0	16,2
	10,5	16,7	16,3	16,7	16,6
B4	3,5	16,0	16,0	16,0	16,0
	7,0	16,0	16,0	16,0	16,0
	10,5	16,3	16,0	16,3	16,2

B1-nadwęglan sodu, B2-nadtlenek wapnia, B3-wodorotlenek wapnia, B4-tlenek wapnia

Największy efekt biobójczy w stosunku do mikroorganizmów znajdujących się w pomociu drobiowym, zaobserwowano przy zastosowaniu krążków nasączonych zawiesiną B1 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) oraz B2 (CaO_2). Stwierdzono, że uzyskana średnica strefy zahamowania mikroorganizmów zwiększała się wraz ze wzrostem stężenia substancji znajdującej się na krążku bibuły i wynosiła: od 30,1 mm (3,5 %) do 33,8 mm (10,5 %) dla B1 oraz od 20,6 mm (3,5 %) do 27,2 mm (10,5 %) dla B2. Dla pozostałych testowanych związków, tj.: B3 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) oraz B4 (CaO) nie zaobserwowano widocznej strefy zahamowania wzrostu mikroorganizmów lub była ona nieznaczna i wynosiła od 16,6 mm dla B3 (10,5 %) do 16,2 dla B3 (7,0%) i B4 (10,5 %). Powodem tego był brak dyfundowania substancji higienizującej do przestrzeni wokół krążka. Obserwowany efekt biobójczy związków nadtlenowych tj. $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oraz CaO_2 , które w roztworach wodnych podlegają reakcji hydrolizy, związany jest z wydzielaniem aktywnego tlenu, co powoduje niszczenie struktury komórek mikroorganizmów. Efekt obserwowanej strefy zahamowania wzrostu drobnoustrojów, na płytkach Petriego z pożywką TSA, zawartych w pomociu drobiowym przedstawiono na Rys. 29.



Rys. 29 Obserwacja strefy zahamowania wzrostu ogólnej liczby mikroorganizmów wokół krążka nasączonego substancją biobójczą: **B1** - nadwęglan sodu, **B2** - nadtlenek wapnia; **B3** - wodorotlenek wapnia, **B4** - tlenek wapnia
[fot. własne]

Przeprowadzone badania z zastosowaniem krążków nasączonych substancjami stabilizującymi o właściwościach biobójczych wykazały, że obecne na powierzchni bibuły $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oraz CaO_2 dyfundowały promieniście od środka krążka, tworząc gradient stężeń. Największa koncentracja substancji stabilizującej występowała na brzegach krążka i malała wraz z odległością od niego. Wielkość obserwowanej strefy zahamowania wzrostu mikroorganizmów była wprost proporcjonalna do stopnia ich wrażliwości na badany rodzaj substancji o działaniu biobójczym oraz zastosowane stężenie (3,5; 7,0 i 10,5 %).

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że zarówno nadwęglan sodu jak i nadtlenek wapnia, w roztworach o stężeniu powyżej 3,5 %, posiadają właściwości biobójcze wobec szeregu drobnoustrojów, obecnych w surowym pomiole drobiowym. W związku z powyższym, substancje te zostały poddane dalszym badaniom, w celu przeprowadzenia optymalizacji parametrów procesu skutecznej stabilizacji odpadów biodegradowalnych. Jako substancję referencyjną, wytypowano także jedną substancję higienizującą, tj.: wodorotlenek wapnia, co umożliwiło porównanie opracowanych metod stabilizacji chemicznej odpadów biodegradowalnych z konwencjonalną metodą stosowaną podczas higienizacji odpadów organicznych.

7.4 Opracowanie modelu matematycznego w zakresie optymalizacji parametrów procesu stabilizacji chemicznej

Na podstawie przeprowadzonych badań oraz analizy parametrów przy jakich dochodziło do obniżenia liczby bakterii *E. coli* w odpadach biodegradowalnych, przyjęto zakres parametrów wejściowych (x_1 , x_2 i x_3) dla trzech substancji stabilizujących (B1-B3), co przedstawiono w Tab. 22.

Tab. 22 Wstępne zakresy parametrów wejściowych do opracowania modelu matematycznego według planu centralnego kompozycyjnego
Opracowanie własne

Substancja stabilizująca		Poziomy i zakres parametrów wejściowych								
		x_1			x_2			x_2		
		-1	0	+1	-1	0	+1	-1	0	+1
2Na ₂ CO ₃ ·3H ₂ O ₂	B1	5,0	7,5	10,0	12	22	32	48	108	168
CaO ₂	B2	3,0	5,0	7,0	12	22	32	48	108	168
Ca(OH) ₂	B3	3,0	5,0	7,0	12	22	32	48	108	168

x_1 – stężenie [%], x_2 – temperatura [°C], x_3 – czas [h]

Wartości parametrów niezależnych przedstawione w Tab. 22 podlegały normowaniu w zakresie <-1, +1>, dla współczynnika $\alpha=1$. Po przyjęciu alfa rotalności ($\alpha=1,6818$), zgodnie z planem centralnym kompozycyjnym opisanym w Rozdziale 6.3, zakresy rzeczywistych zmiennych niezależnych przyjęły wartości przedstawione w Tab. 23.

Tab. 23 Rzeczywiste zakresy parametrów wejściowych do opracowania modelu matematycznego według planu centralnego kompozycyjnego
Opracowanie własne

Substancja stabilizująca		Poziomy i zakres parametrów wejściowych								
		x_1			x_2			x_2		
		$-\alpha$	0	$+\alpha$	$-\alpha$	0	$+\alpha$	$-\alpha$	0	$+\alpha$
2Na ₂ CO ₃ ·3H ₂ O ₂	B1	3,3	7,5	11,7	5,2	22	38,8	7,1	108	208,9
CaO ₂	B2	1,6	5,0	8,4	5,2	22	38,8	7,1	108	208,9
Ca(OH) ₂	B3	1,6	5,0	8,4	5,2	22	38,8	7,1	108	208,9

x_1 – stężenie [%], x_2 – temperatura [°C], x_3 – czas [h]

Oznaczoną w próbkach odpadów stabilizowanych liczbę bakterii *E. coli* przedstawioną jako log(jtk/g), obliczono z zastosowaniem wzoru (31). Za skuteczny biobójczo uznano taki układ, dla którego liczba oznaczonych *E. coli* była mniejsza lub równa od wartości progowej tj. 3 log(jtk/g).

7.4.1 Optymalizacja procesu stabilizacji chemicznej odpadów biodegradowalnych z użyciem nadwęglanu sodu

Wyniki badań optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych z użyciem nadwęglanu sodu (B1) przedstawiono w Tab. 24.

Tab. 24 Plan centralny kompozycyjny i uzyskane wartości odpowiedzi dla optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych nadwęglaniem sodu (B1)
Opracowanie własne

Nr eksperymentu	Stężenie B1 [%]	Temperatura [°C]	Czas [h]	<i>E. coli</i> [log(jtk/g)]	<i>E. coli</i> [jtk/g]
	x_1	x_2	x_3	Z	
1	5,0	12,0	48,0	6,959	$9,1 \times 10^6$
2	5,0	12,0	168,0	5,708	$5,1 \times 10^5$
3	5,0	32,0	48,0	6,322	$2,1 \times 10^6$
4	5,0	32,0	168,0	5,940	$8,7 \times 10^4$
5	10,0	12,0	48,0	4,875	$7,5 \times 10^4$
6	10,0	12,0	168,0	2,944	$8,8 \times 10^2$
7	10,0	32,0	48,0	3,301	$2,0 \times 10^3$
8	10,0	32,0	168,0	2,301	$2,0 \times 10^2$
9	3,3	22,0	108,0	5,892	$7,8 \times 10^5$
10	11,7	22,0	108,0	3,398	$2,5 \times 10^3$
11	7,5	5,2	108,0	4,799	$6,3 \times 10^4$
12	7,5	38,8	108,0	2,255	$1,8 \times 10^2$
13	7,5	22,0	7,1	5,623	$4,2 \times 10^5$
14	7,5	22,0	208,9	3,000	$1,0 \times 10^3$
15 (C)	7,5	22,0	108,0	3,602	$4,0 \times 10^3$
16 (C)	7,5	22,0	108,0	3,531	$3,4 \times 10^3$

Najmniejszą liczbę bakterii *E. coli* uzyskano w eksperymencie nr 12, gdzie temperatura przechowywania próbki z nadwęglaniem sodu wynosiła 38,8°C, a czas kontaktu mieszaniny był równy 108 h. Najwyższą przeżywalność tego patogenu stwierdzono w eksperymencie nr 1, w którym zawartość B1 była równa 5 %, a czas i temperatura wyniosły odpowiednio 48 h i 12°C. W przypadku eksperymentów w centrum planu, tj.: 15(C) i 16(C), uzyskano niewielkie różnice wielkości wyjściowej, odpowiednio 3,602 i 3,531 log(jtk/g).

Przeprowadzona wstępna analiza statystyczna, za pomocą testu ANOVA, wraz z estymatorami efektów i współczynnikami modelu wartości wejściowych (Tab. 25), wskazała dwa parametry statystycznie istotne tj.: stężenie B1 (L) oraz czas kontaktu próbki badanej z substancją stabilizującą (L). Pozostałe parametry były nieistotne ze statystycznego punktu widzenia, a wartość p w każdym z przypadków wynosiła powyżej 0,05. Parametry istotne statystycznie przedstawiono w kolorze czerwonym. Uzyskana wartość obliczonego współczynnika determinacji R^2 oraz współczynnika skorygowanego $R_{adj.}^2$, przy poziomie istotności $\alpha=0,05$, wynosiła odpowiednio 0,90 i 0,75, co wskazywało na dobre dopasowanie modelu do danych doświadczalnych. Do dalszej części analizy przyjęto wszystkie główne efekty liniowo-kwadratowe, wyłączono natomiast nieistotne efekty interakcji liniowo-liniowych (tj.: 1L wz. 2L, 1L wz 3L i 2L wz 3L). Wyniki analizy przedstawiono w Tab. 26.

Tab. 25 Analiza eksperymentu zgodnie z założonym planem centralnym kompozycyjnym dla optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych z zastosowaniem nadwęglanu sodu (B1)

Opracowanie własne

Parametry wejściowe	Ocena efektów ANOVA dla zmiennej wyjściowej (Z) <i>E. coli</i> [log(jtk/g)]									
	Efekt	Błąd st.	t (6)	p	Gr. ufn -95%	+95% Gr. ufn	Wsp.	Błąd st.	Gr. ufn +95%	+95% Gr. ufn
Średn./Stała	3,5092	0,5383	6,5195	0,0006	2,1921	4,8263	3,5092	0,5383	2,1921	4,8263
(1) Stężenie B1 [%] (L)	-2,2994	0,4132	-5,5652	0,0014	-3,3104	-1,2884	-1,1497	0,2066	-1,6552	-0,6442
Stężenie B1 [%] (Q)	1,0403	0,5017	2,0737	0,0835	-0,1873	2,2678	0,5201	0,2508	-0,0936	1,1339
(2) Temperatura [°C] (L)	-1,0106	0,4132	-2,4460	0,0501	-2,0216	0,0004	-0,5053	0,2066	-1,0108	0,0002
Temperatura [°C] (Q)	0,2499	0,5017	0,4982	0,6361	-0,9776	1,4775	0,1250	0,2508	-0,4888	0,7387
(3) Czas [h] (L)	-1,3146	0,4132	-3,1816	0,0190	-2,3256	-0,3036	-0,6573	0,2066	-1,1628	-0,1518
Czas [h] (Q)	0,8045	0,5017	1,6037	0,1599	-0,4230	2,0321	0,4023	0,2508	-0,2115	1,0160
1L wz.2L	-0,4532	0,5398	-0,8394	0,4334	-1,7741	0,8678	-0,2266	0,2699	-0,8871	0,4339
1L wz.3L	-0,3241	0,5398	-0,6004	0,5702	-1,6451	0,9969	-0,1621	0,2699	-0,8225	0,4984
2L wz.3L	0,4498	0,5398	0,8333	0,4366	-0,8711	1,7708	0,2249	0,2699	-0,4356	0,8854

(L) efekty główne; (Q) efekty kwadratowe; Wyznaczone współczynniki modelu: $R^2=0,9004$ i $R^2_{adj}=0,7510$ przy $\alpha=0,05$; Średni błąd kwadratowy MS=0,5829

Tab. 26 Analiza eksperymentu zgodnie z założonym planem centralnym kompozycyjnym po wyłączeniu nieistotnych interakcji liniowo-liniowych dla optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych z zastosowaniem nadwęglanu sodu (B1)

Opracowanie własne

Parametry wejściowe	Ocena efektów ANOVA dla zmiennej wyjściowej (Z) <i>E. coli</i> [log(jtk/g)]									
	Efekt	Błąd st.	t (6)	p	Gr. ufn -95%	+95% Gr. ufn	Wsp.	Błąd st.	Gr. ufn +95%	+95% Gr. ufn
Średn./Stała	3,5092	0,4998	7,0214	0,0001	2,3786	4,6398	3,5092	0,4998	2,3786	4,6398
(1) Stężenie B1 [%] (L)	-2,2994	0,3836	-5,9936	0,0002	-3,1673	-1,4315	-1,1497	0,1918	-1,5836	-0,7158
Stężenie B1 [%] (Q)	1,0403	0,4658	2,2333	0,0524	-0,0135	2,0940	0,5201	0,2329	-0,0067	1,0470
(2) Temperatura [°C] (L)	-1,0106	0,3836	-2,6343	0,0272	-1,8785	-0,1428	-0,5053	0,1918	-0,9392	-0,0714
Temperatura [°C] (Q)	0,2499	0,4658	0,5366	0,6046	-0,8038	1,3037	0,1250	0,2329	-0,4019	0,6518
(3) Czas [h] (L)	-1,3146	0,3836	-3,4265	0,0075	-2,1824	-0,4467	-0,6573	0,1918	-1,0912	-0,2234
Czas [h] (Q)	0,8045	0,4658	1,7272	0,1182	-0,2492	1,8583	0,4023	0,2329	-0,1246	0,9291

(L) efekty główne; (Q) efekty kwadratowe; Wyznaczone współczynniki modelu: $R^2=0,8712$ i $R^2_{adj}=0,7854$ przy $\alpha=0,05$. Średni błąd kwadratowy MS=0,5025

Ponownie przeprowadzona analiza statystyczna potwierdziła istotność trzech parametrów wejściowych tj.: (1) stężenia B1 (L); (2) temperatury (L) i (3) czasu (L). Pomimo wyłączenia interakcji liniowo-liniowych, uzyskano bardzo dobre dopasowanie modelu do danych doświadczalnych, a wartości obliczonych współczynników determinacji R^2 i $R_{adj.}^2$ wynosiły odpowiednio 0,87 i 0,78. W wyniku analizy otrzymano także wartość średniego błędu kwadratowego MS, która wynosiła 0,5025.

Weryfikację adekwatności modelu (test Fishera) z użyciem testu ANOVA przedstawiono w Tab. 27.

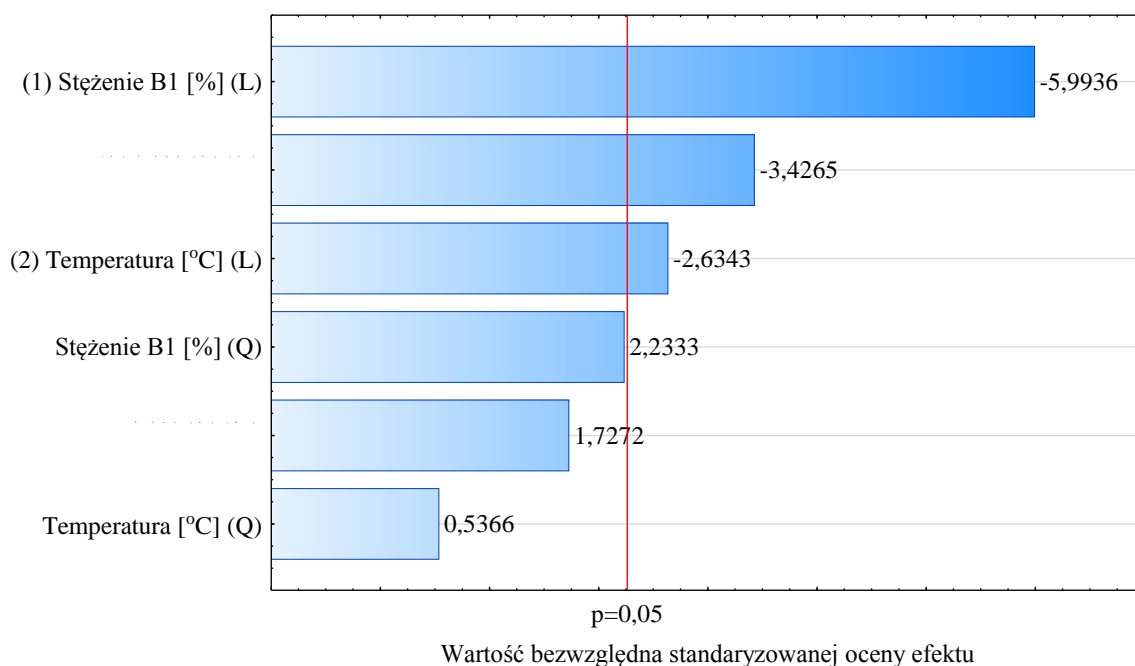
Tab. 27 Weryfikacja adekwatności modelu z zastosowaniem testu ANOVA dla optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych nadwęglaniem sodu (B1)

Opracowanie własne

Parametry wejściowe	ANOVA dla zmiennej wyjściowej (Z) <i>E. coli</i> [log(jtk/g)]				
	SS	Df	MS	F	p
(1) Stężenie B1 [%] (L)	18,0520	1	18,0520	35,9230	0,0002
Stężenie B1 [%] (Q)	2,5063	1	2,5063	4,9875	0,0524
(2) Temperatura [°C] (L)	3,4871	1	3,4871	6,9393	0,0272
Temperatura [°C] (Q)	0,1447	1	0,1447	0,2879	0,6046
(3) Czas [h] (L)	5,9002	1	5,9002	11,7412	0,0075
Czas [h] (Q)	1,4991	1	1,4991	2,9832	0,1182
Błąd	4,5227	9	0,5025		
Całk. SS	35,1181	15			

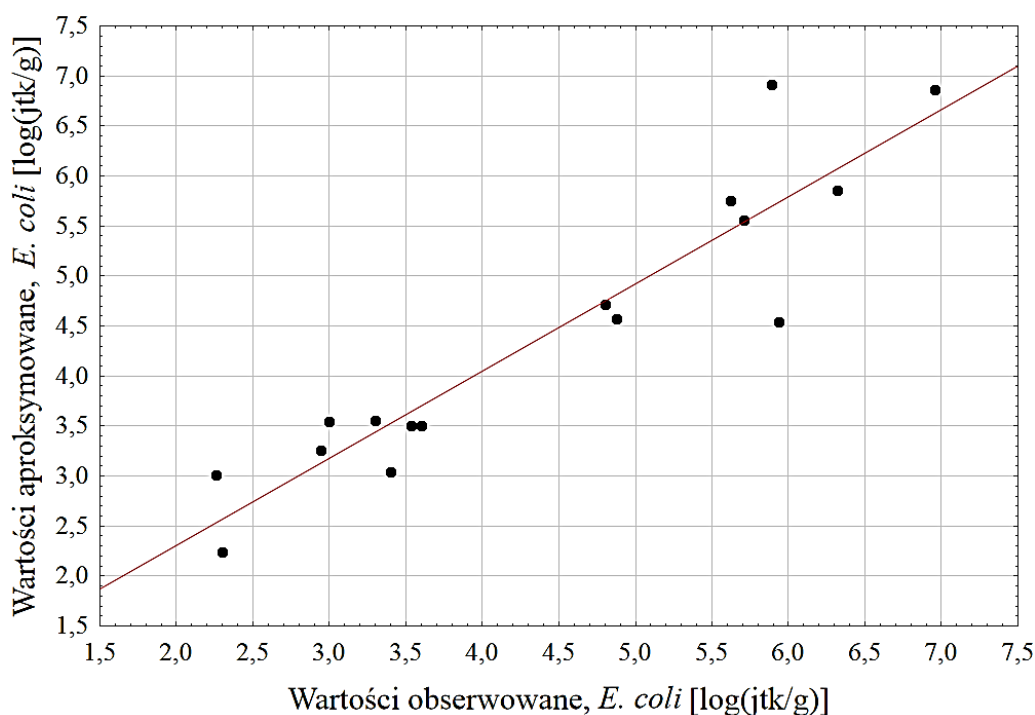
SS-suma kwadratów; df-stopnie swobody, MS-średni błąd kwadratowy

Przeprowadzona weryfikacja adekwatności z zastosowaniem ANOVA, wskazała na istotność dwóch głównych parametrów wejściowych tj.: stężenia B1 (Q) oraz temperatury (L). W celu sprawdzenia jakości dopasowania danych doświadczalnych do utworzonego modelu wykonano wykres Pareto (Rys. 30) przedstawiający estymatory standaryzowanych efektów, które zostały pogrupowane według ich wartości bezwzględnej. Za pomocą pionowej, czerwonej linii przedstawiono minimalne wartości statystyczne istotnych efektów, przy poziomie istotności $\alpha=0,05$. Analiza statystyczna wykazała istotność trzech czynników liniowych tj.: stężenia B1 (L), czasu (L), temperatury (L) oraz nieistotność lub niewielką istotność trzech czynników głównych tj.: stężenia B1 (Q), czasu (Q) oraz temperatury (Q).



Rys. 30 Diagram Pareto przedstawiający wartość bezwzględną standaryzowanej oceny efektów *E. coli* w odpadach stabilizowanych nadwęglanem sodu. Średni błąd kwadratowy MS=0,5025
Opracowanie własne

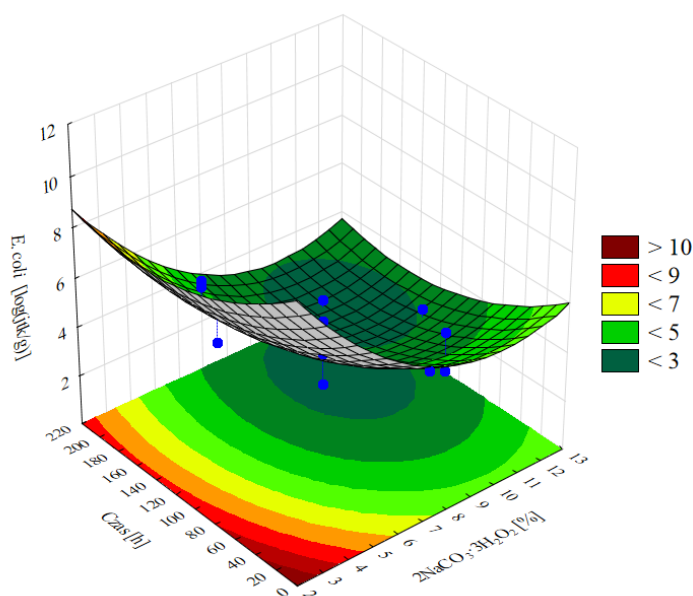
W celu sprawdzenia jakości dopasowania danych doświadczalnych do stworzonego modelu wykonano wykres zależności wartości aproksymowanych od wartości obserwowanych, który przedstawiono na Rys. 31.



Rys. 31 Wykres zależności wartości obserwowanych od aproksymowanych w odpadach stabilizowanych nadwęglanem sodu. Średni błąd kwadratowy MS=0,5025
Opracowanie własne

Przedstawiony wykres wykazuje na dobre dopasowanie wartości obserwowanych do wartości aproksymowanych z modelu i jest odpowiedni dla otrzymanych danych eksperymentalnych. Większość punktów oznaczających dane eksperymentalne, dla 12 z 16 przeprowadzanych doświadczeń, znajdują się w bliskim i bardzo bliskim położeniu od linii przedstawiającej wartości aproksymowane. Świadczy to o tym, że utworzony model jest odpowiedni dla danych doświadczalnych.

W kolejnym etapie analizy, za pomocą programu Statistica 13.3, sporządzono trójwymiarowe wykresy powierzchniowe, które opisują wartości wielkości aproksymowanej przy ustalonej wartości jednej zmiennej wejściowej i zmieniających się dwóch pozostałych zmiennych wejściowych. Kształty sporządzonych powierzchni odpowiedzi stanowiły podstawę do analizy wpływu poszczególnych czynników na liczbę oznaczanych w próbkach patogenów. Zależność wpływu stężenia nadwęglanu sodu (B1) oraz czasu ekspozycji, na ilość bakterii *E. coli* w odpadach po ich stabilizacji nadwęglanem sodu przedstawiono na Rys. 32.



Rys. 32 Wykres 3D powierzchni odpowiedzi wpływu stężenia nadwęglanu sodu i czasu ekspozycji na liczbę bakterii *E. coli* w stabilizowanych odpadach biodegradowalnych.

Średni błąd kwadratowy MS=0,5025

Opracowanie własne

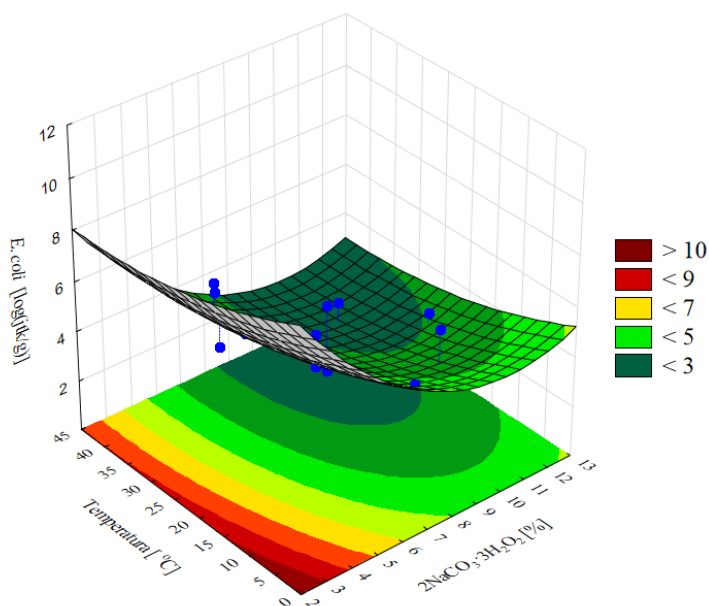
Z przeprowadzonej analizy wynika, że $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ wykazywał niewielkie działanie biobójcze w stężeniu 3 % i poniżej. Liczba oznaczonych bakterii *E. coli* mieściła się w zakresie 8-9 $\log_{10}[\text{jtk/g}]$, co w przybliżeniu odpowiada liczbie tych patogenów w próbce surowej bez dodatku nadwęglanu sodu. Niewielki efekt obniżenia liczby bakterii poniżej 7 $\log(\text{jtk/g})$ obserwowano przy stężeniu większym od 4 %, przy czym efekt ten uzyskano dopiero po 40-50 h ekspozycji próbki z substancją stabilizującą. Dodatek większej ilości $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ do surowej próbki odpadu, w ilości 5-7 %, umożliwił zmniejszenie populacji bakterii *E. coli* do 5 $\log(\text{jtk/g})$ i poniżej, a efekt ten był osiągnięty już po 20 h działania substancji stabilizującej. Najbardziej korzystny wynik, tj.: liczbę bakterii poniżej 3 $\log(\text{jtk/g})$ otrzymano w próbkach o zawartości $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ powyżej 7 %

i czasie kontaktu powyżej 100 h. Ponadto, niezależnie od ilości zastosowanej substancji stabilizującej, zauważono niewielki wzrost liczby bakterii po 160 h inkubacji.

Opis matematyczny przedstawiający zmianę wartości Z (*E. coli* log(jtk/g)) w funkcji stężenia $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ (x_1) od czasu (x_3), przy założeniu stałej temperaturze (x_2) równej 22°C , przedstawia równanie:

$$Z = 15,8425 - 1,7082 \cdot x_1 + 0,0832 \cdot x_1^2 - 0,0351 \cdot x_3 + 0,0001 \cdot x_3^2 - 1,7165 \quad (41)$$

Zależność wpływu stężenia $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ oraz temperatury na ilość bakterii *E. coli* w odpadach po ich stabilizacji przedstawiono na Rys. 33.



Rys. 33 Wykres 3D powierzchni odpowiedzi wpływu stężenia nadwęglanu sodu i temperatury procesu na liczbę bakterii *E. coli* w stabilizowanych odpadach biodegradowalnych. Średni błąd kwadratowy MS=0,5025

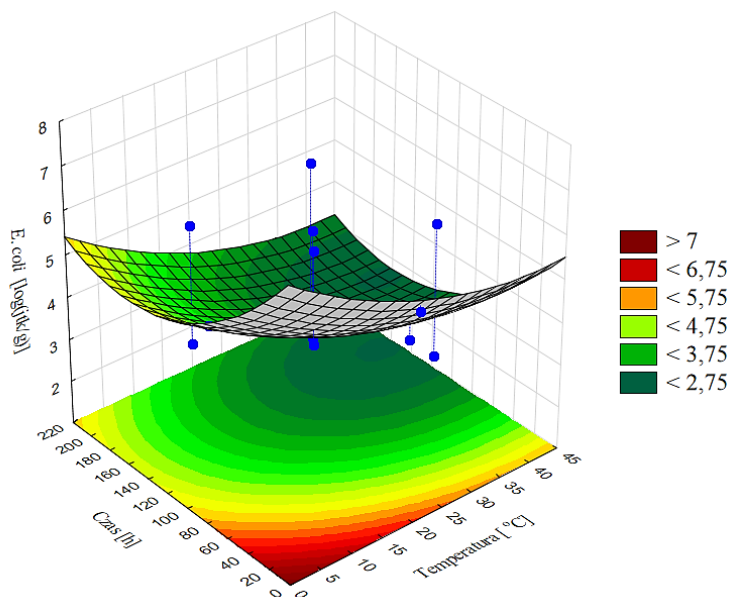
Opracowanie własne

Analiza wpływu stężenia $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ i temperatury potwierdziła brak wystarczającego zmniejszenia liczby bakterii *E. coli* przy ilości poniżej 3 %, która wynosiła 9 log(jtk/g). Wraz ze wzrostem stężenia substancji stabilizującej powyżej 5 % obserwowano zmniejszenie liczby bakterii do 6-7 log(jtk/g), przy czym zauważono, że przy takich dawkach nadwęglanu sodu wzrost temperatury nie był znaczący. Zadawalający efekt ilości bakterii w próbce uzyskano po dodaniu $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ w ilości 7-8 %. Efekt zmniejszenia populacji bakterii *E. coli* poniżej 5 log(jtk/g) uzyskano w temperaturze 5°C , a do 4 log(jtk/g) w temperaturze około 15°C . Obniżenie liczby bakterii poniżej 3 log(jtk/g) obserwowane było przy stężeniu $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ bliskim 8 % oraz wzroście temperatury procesu powyżej 15°C .

Opis matematyczny przedstawiający zmianę wartości Z (*E. coli* log(jtk/g)) w funkcji stężenia $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ (x_1) od temperatury (x_2), przy założeniu stałego czasu (x_3) równego 108 h, przedstawia równanie:

$$Z = 15,8425 - 1,7082 \cdot x_1 + 0,0832 \cdot x_1^2 - 0,1055 \cdot x_2 + 0,0012 \cdot x_2^2 - 2,4865 \quad (42)$$

Zależność wpływu temperatury procesu oraz czasu ekspozycji na ilość bakterii *E. coli* w odpadach po ich stabilizacji przedstawiono na Rys. 34.



Rys. 34 Wykres 3D powierzchni odpowiedzi wpływu temperatury procesu i czasu ekspozycji na liczbę bakterii *E. coli* w odpadach stabilizowanych nadwęglanem sodu.

Średni błąd kwadratowy MS=0,5025

Opracowanie własne

Przeprowadzona analiza statystyczna wykazała, że liczba bakterii *E. coli* zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury i czasem ekspozycji. Przy stałym stężeniu nadwęglanu sodu wynoszącym 7,5 %, najniższą wartość liczby bakterii $< 2,3 \log(\text{jtk/g})$ uzyskano dla próbek inkubowanych w temperaturze powyżej 40°C , przez co najmniej 140 h.

Model matematyczny opisujący zmianę wartości Z (*E. coli* $\log(\text{jtk/g})$) w funkcji temperatury (x_2) od czasu (x_3), przy założeniu stałego stężenia $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (x_3) równego 7,5 %, przedstawia równanie:

$$Z = 15,8425 - 0,1055 \cdot x_2 + 0,0012 \cdot x_2^2 - 0,0351 \cdot x_3 + 0,0001 \cdot x_3^2 - 8,1304 \quad (43)$$

W Tab. 28 przedstawiono wyznaczone wartości współczynników determinacji R , R^2 i R^2_{adj} dla pełnego modelu, który uwzględniał zarówno główne efekty liniowo-kwadratowe jak i interakcje efektów liniowo-liniowych (1L wz. 2L, 1L wz 3L oraz 2L wz 3L).

Tab. 28 Wartości współczynników determinacji dla pełnego modelu stabilizacji odpadów nadwęglanem sodu z wykorzystaniem metody GLM

Opracowanie własne

Zmienna zależna	R	R^2	R^2_{adj}	SS model	MS model	SS reszta	MS reszta	F	p
<i>E. coli</i> $\log(\text{jtk/g})$	0,95	0,90	0,75	31,62	3,51	3,49	0,58	6,03	0,02

SS-suma kwadratów; MS-średni błąd kwadratowy

Uzyskana wartość współczynnika determinacji dla pełnego modelu ($R^2=0,95$) wskazuje na bardzo dobre dopasowanie modelu do danych doświadczalnych, a wysoka wartość współczynnika skorygowanego ($R^2_{adj}=0,75$) wskazuje na dobre dopasowanie aproksymowanego równania modelu do zestawu innych danych doświadczalnych. Do estymacji pełnego równania modelu (44) wykorzystane zostały wartości współczynników determinacji przedstawione w Tab. 29.

Tab. 29 Współczynniki regresji dla pełnego modelu optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych nadwęglaniem sodu (B1)
Opracowanie własne

Parametry wejściowe	Parametry regresji dla zmiennej wyjściowej (Z) <i>E. coli</i> [log(jtk/g)]					
	Współ. Regr.	Błąd st.	t (6)	p	-95% Gr. ufn	+95% Gr. ufn
Średn./Stała	14,3628	3,9992	3,5914	0,0115	4,5770	24,1486
(1) Stężenie B1 [%] (L)	-1,3921	0,6807	-2,0450	0,0868	-3,0579	0,2736
Stężenie B1 [%] (Q)	0,0832	0,0401	2,0737	0,0835	-0,0150	0,1814
(2) Temperatura [°C] (L)	-0,0780	0,1467	-0,5318	0,6139	-0,4370	0,2810
Temperatura [°C] (Q)	0,0012	0,0025	0,4982	0,6361	-0,0049	0,0074
(3) Czas [h] (L)	-0,0352	0,0228	-1,5475	0,1727	-0,0910	0,0205
Czas [h] (Q)	0,0001	0,0001	1,6037	0,1599	-0,0001	0,0003
1L wz.2L	-0,0091	0,0108	-0,8394	0,4334	-0,0355	0,0174
1L wz.3L	-0,0011	0,0018	-0,6004	0,5702	-0,0055	0,0033
2L wz.3L	0,0004	0,0004	0,8333	0,4366	-0,0007	0,0015

Otrzymany wielomian opisuje zmianę wartości *E. coli* w funkcji wszystkich parametrów wejściowych układu tj. stężenia substancji stabilizującej B1, temperatury procesu i czasu ekspozycji.

$$\begin{aligned} \Sigma Z = & 14,3628 - 1,3921x_1 + 0,0832x_1^2 - 0,0780x_2 + 0,0012x_2^2 - 0,0352x_3 \\ & + 0,0001x_3^2 - 0,0091x_1x_2 - 0,0011x_1x_3 + 0,0004x_2x_3 \end{aligned} \quad (44)$$

7.4.2 Optymalizacja procesu stabilizacji chemicznej odpadów z użyciem nadtlenu wapnia

Wyniki badań optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych z użyciem nadtlenu wapnia (B2) przedstawiono w Tab. 30.

Tab. 30 Plan centralny kompozycyjny i uzyskane wartości odpowiedzi dla optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych nadtlaniem wapnia (B2)

Opracowanie własne

Nr eksperymentu	Stężenie B2 [%]	Temperatura [°C]	Czas [h]	<i>E. coli</i> log(jtk/g)	<i>E. coli</i> [jtk/g]
	x_1	x_2	x_3	Z	
1	3,0	12,0	48,0	6,2304	$1,7 \times 10^7$
2	3,0	12,0	168,0	5,1761	$1,5 \times 10^6$
3	3,0	32,0	48,0	5,7782	$6,0 \times 10^5$
4	3,0	32,0	168,0	4,6435	$4,4 \times 10^4$
5	7,0	12,0	48,0	4,5441	$3,5 \times 10^4$
6	7,0	12,0	168,0	3,9777	$9,5 \times 10^3$
7	7,0	32,0	48,0	3,4771	$3,0 \times 10^3$
8	7,0	32,0	168,0	3,0000	$1,0 \times 10^3$
9	1,6	22,0	108,0	7,8451	$7,0 \times 10^8$
10	8,4	22,0	108,0	3,0000	$1,0 \times 10^3$
11	5,0	5,2	108,0	5,0414	$1,1 \times 10^6$
12	5,0	38,8	108,0	3,0000	$1,0 \times 10^3$
13	5,0	22,0	7,1	6,9868	$9,7 \times 10^7$
14	5,0	22,0	208,9	3,2788	$1,9 \times 10^3$
15 (C)	5,0	22,0	108,0	4,9085	$8,1 \times 10^5$
16 (C)	5,0	22,0	108,0	4,6435	$4,4 \times 10^5$

Analiza otrzymanych wyników wskazała, że najniższą liczbę bakterii *E. coli* tj. 3 log(jtk/g) uzyskano w eksperymentach nr 8 i 10, w których zastosowano wyższą dawkę nadtlenu wapnia odpowiednio 7,0 i 8,4 %. Liczba bakterii zmniejszyła się również do akceptowalnego poziomu w eksperymencie nr 12, gdzie czas kontaktu substancji stabilizującej z pomiotem drobiowym wynosił 108 h, a temperatura procesu była równa 38,8°C. Porównywalnie niski wynik oznaczenia *E. coli* tj. 3,28 log(jtk/g) zaobserwowano także w doświadczeniu nr 14, przy czasie kontaktu 209 h, gdzie stężenie CaO₂ i temperatura procesu wyniosły 5 % i 22°C. Eksperymenty przeprowadzone w centrum planu, nr 15 (C) i 16 (C), dla tych samych wartości parametrów wejściowych, charakteryzowały się podobną wartością liczby *E. coli* w oznaczanych próbkach stabilizowanych odpadów, odpowiednio 4,91 i 4,64 log(jtk/g).

Dla przeprowadzenia wstępnej analizy statystycznej wykorzystano test ANOVA, którego wyniki przedstawiono w Tab. 31. Przy założonym poziomie istotności $\alpha=0,05$, wartość obliczonego współczynnika determinacji R^2 wynosiła 0,90, natomiast wartość współczynnika skorygowanego $R_{adj.}^2$ 0,75. Wynik ten wskazywał na dobre dopasowanie modelu do danych doświadczalnych. Przeprowadzona analiza statystyczna wskazała dwa parametry statystycznie istotne, które oznaczono kolorem czerwonym tj.: stężenie B2 (L) oraz czas kontaktu próbki badanej z substancją stabilizującą (L). Pozostałe parametry uznano za nieistotne statystycznie, a obliczona wartość p w każdym z tych przypadków przekraczała 0,05. Do dalszej części analizy, przyjęto wszystkie główne efekty liniowo-kwadratowe, wyłączono natomiast nieistotne efekty interakcji liniowo-liniowych (tj.: 1L wz. 2L, 1L wz 3L i 2L wz 3L). Wyniki analizy przedstawiono w Tab. 32.

Tab. 31 Analiza eksperymentu zgodnie z założonym planem centralnym kompozycyjnym dla optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych z zastosowaniem nadtlenu wapnia (B2)

Opracowanie własne

Parametry wejściowe	Ocena efektów ANOVA dla zmiennej wyjściowej (Z) <i>E. coli</i> [log(jtk/g)]									
	Efekt	Błąd st.	t (6)	p	Gr. ufn -95%	+95% Gr. ufn	Wsp.	Błąd st.	Gr. ufn +95%	+95% Gr. ufn
Średn./Stała	4,8011	0,5137	9,3465	0,0001	3,5442	6,0580	4,8011	0,5137	3,5442	6,0580
(1) Stężenie B2 [%] (L)	-2,1934	0,3943	-5,5627	0,0014	-3,1583	-1,2286	-1,0967	0,1972	-1,5791	-0,6143
Stężenie B2 [%] (Q)	0,3360	0,4788	0,7018	0,5091	-0,8355	1,5075	0,1680	0,2394	-0,4177	0,7537
(2) Temperatura [°C] (L)	-0,9464	0,3943	-2,4002	0,0533	-1,9113	0,0184	-0,4732	0,1972	-0,9556	0,0092
Temperatura [°C] (Q)	-0,6553	0,4788	-1,3687	0,2201	-1,8267	0,5162	-0,3276	0,2394	-0,9134	0,2581
(3) Czas [h] (L)	-1,3869	0,3943	-3,5173	0,0126	-2,3518	-0,4221	-0,6935	0,1972	-1,1759	-0,2110
Czas [h] (Q)	0,1307	0,4788	0,2730	0,7940	-1,0407	1,3022	0,0654	0,2394	-0,5204	0,6511
1L wz.2L	-0,2650	0,5152	-0,5143	0,6254	-1,5256	0,9957	-0,1325	0,2576	-0,7628	0,4978
1L wz.3L	0,2864	0,5152	0,5559	0,5984	-0,9743	1,5470	0,1432	0,2576	-0,4871	0,7735
2L wz.3L	0,0022	0,5152	0,0043	0,9967	-1,2584	1,2629	0,0011	0,2576	-0,6292	0,6314

(L) efekty główne; (Q) efekty kwadratowe; Wyznaczone współczynniki modelu: $R^2=0,8997$ i $R^2_{adj}=0,7492$ przy $\alpha=0,05$; Średni błąd kwadratowy MS=0,5306

Tab. 32 Analiza eksperymentu zgodnie z założonym planem centralnym kompozycyjnym po wyłączenia nieistotnych interakcji liniowo-liniowych dla optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych z zastosowaniem nadtlenu wapnia (B2)

Opracowanie własne

Parametry wejściowe	Ocena efektów ANOVA dla zmiennej wyjściowej (Z) <i>E. coli</i> [log(jtk/g)]									
	Efekt	Błąd st.	t (6)	p	Gr. ufn -95%	+95% Gr. ufn	Wsp.	Błąd st.	Gr. ufn +95%	+95% Gr. ufn
Średn./Stała	4,8011	0,4390	10,9363	0,0000	3,8080	5,7942	4,8011	0,4390	3,8080	5,7942
(1) Stężenie B2 [%] (L)	-2,1934	0,3370	-6,5089	0,0001	-2,9558	-1,4311	-1,0967	0,1685	-1,4779	-0,7156
Stężenie B2 [%] (Q)	0,3360	0,4092	0,8212	0,4328	-0,5896	1,2616	0,1680	0,2046	-0,2948	0,6308
(2) Temperatura [°C] (L)	-0,9464	0,3370	-2,8085	0,0204	-1,7088	-0,1841	-0,4732	0,1685	-0,8544	-0,0921
Temperatura [°C] (Q)	-0,6553	0,4092	-1,6015	0,1437	-1,5808	0,2703	-0,3276	0,2046	-0,7904	0,1352
(3) Czas [h] (L)	-1,3869	0,3370	-4,1156	0,0026	-2,1492	-0,6246	-0,6935	0,1685	-1,0746	-0,3123
Czas [h] (Q)	0,1307	0,4092	0,3195	0,7566	-0,7949	1,0563	0,0654	0,2046	-0,3974	0,5281

(L) efekty główne; (Q) efekty kwadratowe; Wyznaczone współczynniki modelu: $R^2=0,8901$ i $R^2_{adj}=0,8168$ przy $\alpha=0,05$. Średni błąd kwadratowy MS=0,3877

Analiza statystyczna po wyłączeniu nieistotnych interakcji liniowo-liniowych potwierdziła istotność trzech parametrów wejściowych tj.: (1) stężenia B2 (L); (2) temperatury (L) i (3) czasu (L). Wartość obliczonych współczynników R^2 i $R_{adj.}^2$ wynosiła odpowiednio 0,89 i 0,82, co wskazuje na prawidłowe dopasowanie modelu do danych doświadczalnych. W wyniku analizy otrzymano także wartość średniego błędu kwadratowego MS równego 0,3876. Weryfikację adekwatności modelu z użyciem testu ANOVA przedstawiono w Tab. 33.

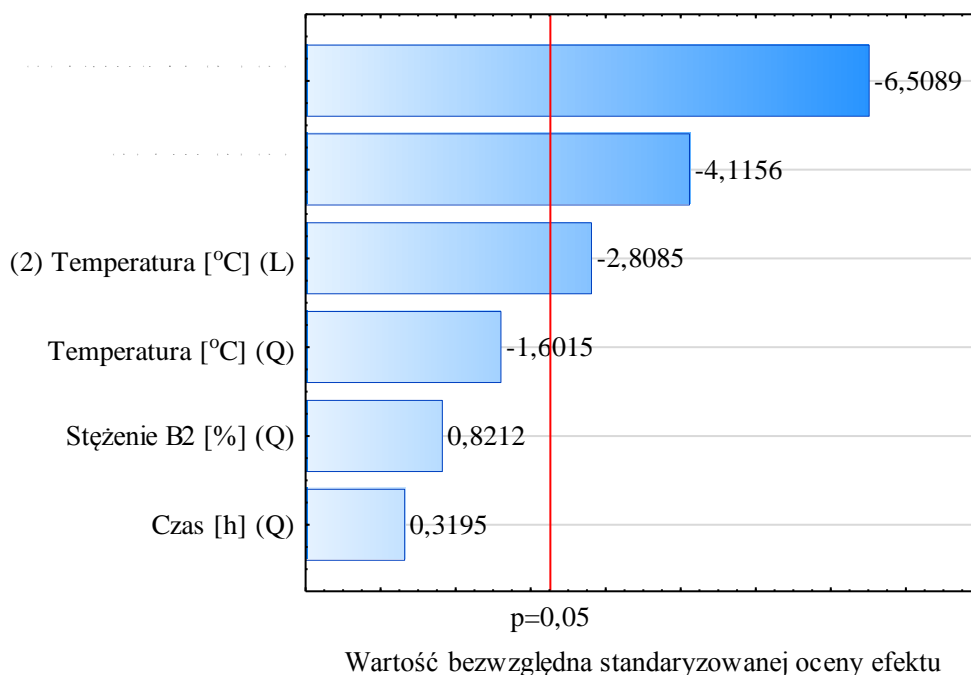
Tab. 33 Weryfikacja adekwatności modelu z zastosowaniem testu ANOVA dla optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych nadtlenu wapnia (B2)
Opracowanie własne

Parametry wejściowe	ANOVA dla zmiennej wyjściowej (Z) <i>E. coli</i> [log(jtk/g)]				
	SS	df	MS	F	p
(1) Stężenie B2 [%] (L)	16,4264	1	16,4264	42,3662	0,0001
Stężenie B2 [%] (Q)	0,2615	1	0,2615	0,6744	0,4328
(2) Temperatura [°C] (L)	3,0583	1	3,0583	7,8878	0,0204
Temperatura [°C] (Q)	0,9944	1	0,9944	2,5648	0,1437
(3) Czas [h] (L)	6,5673	1	6,5673	16,9382	0,0026
Czas [h] (Q)	0,0396	1	0,0396	0,1021	0,7566
Błąd	3,4895	9	0,3877		
Całk. SS	31,7465	15			

SS-suma kwadratów; df-stopnie swobody, MS- średni błąd kwadratowy

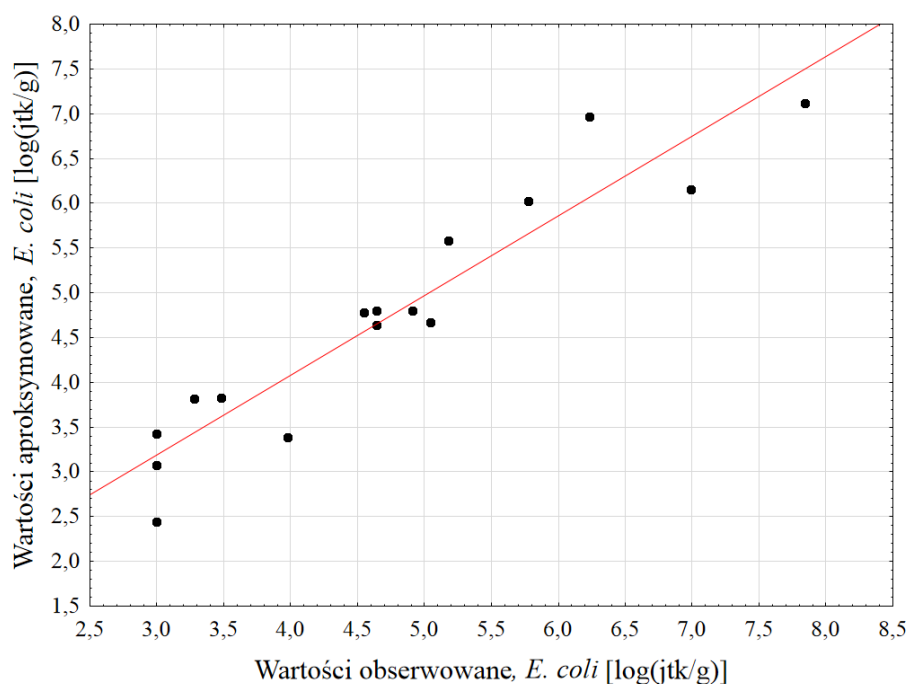
Przeprowadzona analiza, wskazała na istotność trzech głównych parametrów wejściowych tj.: stężenia B2 (L), temperatury (L) oraz czasu (L), a pozostałe uznano za statystycznie nieistotne ($p > 0,05$).

Weryfikacji jakości dopasowania danych eksperymentalnych do utworzonego modelu dokonano za pomocą diagramu Pareto, który przedstawiono na Rys. 35. Przedstawione na wykresie estymatory standaryzowanych efektów zostały pogrupowane według ich wartości bezwzględnej, a czerwona pionowa linia umożliwiła określenie minimalnych wartości statystyczne istotnych efektów wartości aproksymowanych od wartości obserwowanych, przy poziomie istotności $\alpha=0,05$. Analiza statystyczna wykazała istotność trzech czynników liniowych tj.: stężenia B2 (L), czasu (L), temperatury (L) oraz nieistotność lub niewielką istotność trzech czynników głównych tj.: stężenia B2 (Q), czasu (Q) oraz temperatury (Q).



Rys. 35 Diagram Pareto przedstawiający wartość bezwzględną standaryzowanej oceny efektów *E. coli* w odpadach stabilizowanych nadtlenkiem wapnia. Średni błąd kwadratowy MS=0,3877
Opracowanie własne

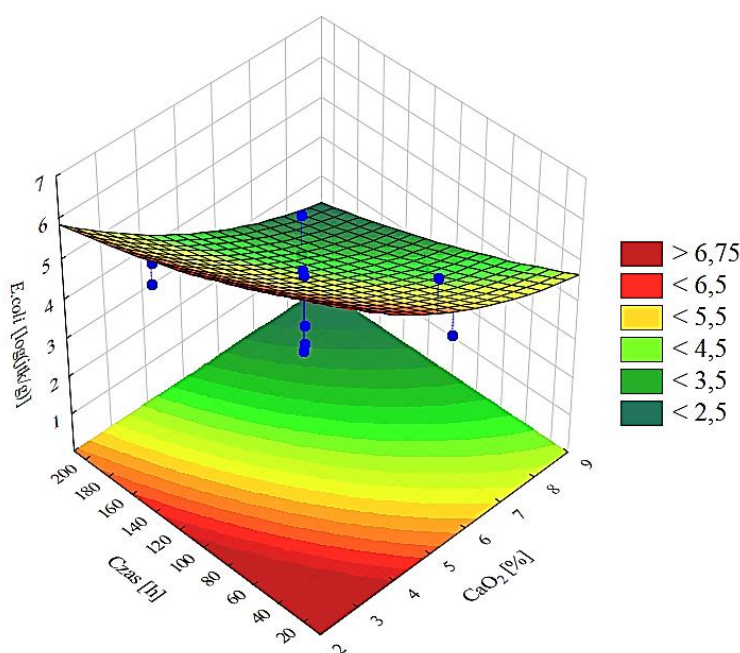
W celu sprawdzenia jakości dopasowania danych doświadczalnych do stworzonego modelu wykonano wykres zależności wartości aproksymowanych od wartości obserwowanych, który przedstawiono na Rys. 36.



Rys. 36 Wykres zależności wartości obserwowanych od aproksymowanych w odpadach stabilizowanych nadtlenkiem wapnia. Średni błąd kwadratowy MS=0,3877
Opracowanie własne

Na podstawie danych przedstawionych na Rys. 36 można stwierdzić, że 11 z 16 punktów oznaczających dane obserwowane, znajdowały się w bliskim i bardzo bliskim położeniu od linii przedstawiającej wartości aproksymowane, co wskazuje, że utworzony model jest odpowiedni dla otrzymanych danych eksperymentalnych i wykazuje dobre dopasowanie otrzymanych wartości do stworzonego modelu.

Na Rys. 37-39 przedstawiono trójwymiarowe wykresy powierzchni odpowiedzi, opisujące wartości wielkości aproksymowanej *E. coli* log(jtk/g) przy stałej wartości jednej zmiennej wejściowej i zmieniających się dwóch pozostałych zmiennych wejściowych. Zależność wpływu stężenia nadtlenku wapnia (B2) oraz czasu ekspozycji na ilość bakterii *E. coli* w odpadach po ich stabilizacji przedstawiono na Rys. 37.



Rys. 37 Wykres 3D powierzchni odpowiedzi wpływu stężenia nadtlenku wapnia i czasu ekspozycji na liczbę bakterii *E. coli* w stabilizowanych odpadach biodegradowalnych.

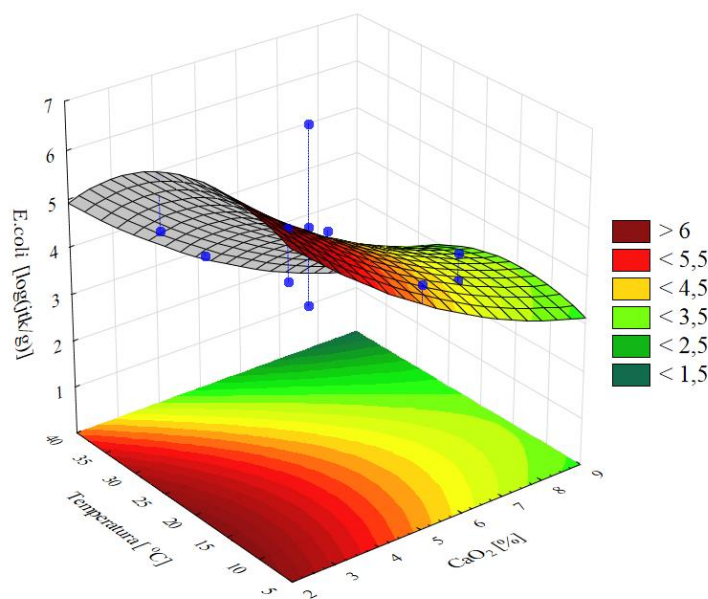
Średni błąd kwadratowy MS=0,3877

Opracowanie własne

Przeprowadzona analiza wykazała, że przy stałej temperaturze procesu równej 22°C skuteczność obniżenia liczby bakterii *E. coli* w badanym pomioście zależała zarówno od stężenia nadtlenku wapnia jak i długości czasu stabilizacji próbki. Badania modelowe wykazały, że w celu obniżenia bakterii w próbce do poziomu akceptowalnego tj.: 3 log(jtk/g) należy zastosować stężenie CaO₂ powyżej 7 % oraz stabilizować próbkę odpadów przez minimum 160 h. Niższe stężenie substancji stabilizującej, nawet przy wydłużeniu czasu kontaktu do 200 h, nie wpływało znacząco na skuteczność obniżenia zawartości *E. coli* w próbce, która wynosiła od 4-5 do 8-9 log(jtk/g). Opis matematyczny przedstawiający zmianę wartości Z (*E. coli* log(jtk/g)) w funkcji stężenia CaO₂ (x_1) od czasu (x_3), przy założeniu stałej temperatury (x_2), przedstawia równanie:

$$Z = 9,5082 - 0,9684 \cdot x_1 + 0,0420 \cdot x_1^2 + 0,0155 \cdot x_3 + 0,0002 \cdot x_3^2 + 0,5446 \quad (45)$$

Zależność wpływu stężenia nadtlenku wapnia (B2) i temperatury procesu stabilizacji na ilość oznaczanych w próbce odpadów bakterii *E. coli* przedstawiono na Rys. 38.



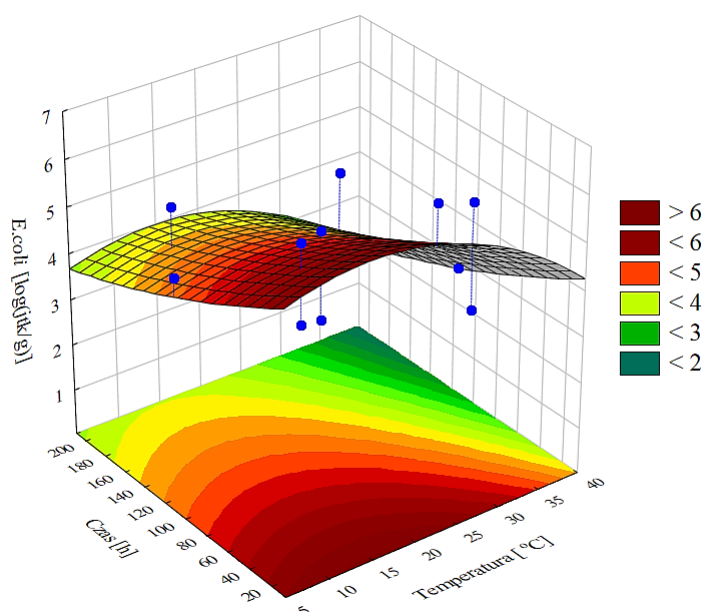
Rys. 38 Wykres 3D powierzchni odpowiedzi wpływu stężenia nadtlenu wapnia i temperatury procesu na liczbę bakterii *E. coli* w stabilizowanych odpadach biodegradowalnych. Średni błąd kwadratowy MS=0,3877
Opracowanie własne

Analiza zależności stężenia nadtlenu wapnia i temperatury od liczby bakterii *E. coli* potwierdziła brak znaczącego efektu obniżenia liczby patogenów przy stężeniu CaO_2 poniżej 5%, która mieściła się w zakresie od 5,5 do 6 $\log_{10}[\text{jtk/g}]$. Zauważono, że wraz ze wzrostem stężenia substancji stabilizującej powyżej 7 %, obserwowano zmniejszenie liczby bakterii do wartości poniżej 3,5 $\log(\text{jtk/g})$, przy czym badania wykazały, że przy takich dawkach CaO_2 wzrost temperatury nie był równie znaczący. Istotny efekt ilości bakterii w próbce uzyskano po dodaniu substancji stabilizującej, w ilości większej niż 7 % i temperaturze bliskiej 40°C. Efekt zmniejszenia liczebności bakterii *E. coli* poniżej 4,5 $\log(\text{jtk/g})$ w temperaturze powyżej 35°C, uzyskano dla stężenia 4 %.

Opis matematyczny przedstawiający zmianę wartości Z (*E. coli* $\log(\text{jtk/g})$) w funkcji stężenia CaO_2 (x_1) od temperatury (x_2), przy założeniu stałego czasu stabilizacji próbki (x_3) równego 108 h, przedstawia równanie:

$$Z = 9,5082 - 0,9683 \cdot x_1 + 0,0420 \cdot x_1^2 + 0,0968 \cdot x_2 - 0,0033 \cdot x_2^2 - 1,4599 \quad (46)$$

Zależność wpływu temperatury procesu stabilizacji oraz czasu ekspozycji na ilość bakterii *E. coli* w odpadach po ich stabilizacji przedstawiono na Rys. 39.



Rys. 39 Wykres 3D powierzchni odpowiedzi wpływu temperatury procesu i czasu ekspozycji na liczbę bakterii *E. coli* w odpadach stabilizowanych nadtlakiem wapnia.
Średni błąd kwadratowy MS=0,3877
 Opracowanie własne

Przeprowadzona analiza wykazała, że przy stałym stężeniu CaO₂ równym 5,0 %, liczba bakterii *E. coli* obniżyła się wraz ze wzrostem temperatury oraz wydłużeniem czasu ekspozycji próbki na działanie substancji stabilizującej. Niemniej jednak, dla uzyskania pożądanego efektu zmniejszenia liczby *E. coli* do 3 log(jtk/g), należy prowadzić proces w temperaturze powyżej 30°C przez co najmniej 160 h.

Model matematyczny opisujący zmianę wartości Z (*E. coli* log₁₀[jtk/g]) w funkcji temperatury (x_2) od czasu (x_3), przy założeniu stałego stężenia CaO₂ (x_3) równego 5,0 %, przedstawia równanie:

$$Z = 9,5082 + 0,0969 \cdot x_2 - 0,0033 \cdot x_2^2 - 0,0155 \cdot x_3 + 0,00002 \cdot x_3^2 - 3,7918 \quad (47)$$

Wyznaczone wartości współczynników determinacji R , R^2 i R^2_{adj} dla pełnego modelu, z uwzględnieniem głównych efektów liniowo-kwadratowych wraz z interakcjami efektów liniowo-liniowych (1L wz. 2L, 1L wz 3L oraz 2L wz 3L) przedstawiono w Tab. 34.

Tab. 34 Wartości współczynników determinacji dla pełnego modelu stabilizacji odpadów nadtlakiem wapnia z wykorzystaniem metody GLM
 Opracowanie własne

Zmienna zależna	R	R ²	R ² _{adj}	SS model	MS model	SS reszta	MS reszta	F	p
<i>E. coli</i> log ₁₀ [jtk/g]	0,98	0,96	0,93	8,33	2,08	0,34	0,07	30,34	0,001

SS-suma kwadratów; MS-błąd średniokwadratowy

Uzyskana wartość współczynnika determinacji dla pełnego modelu ($R^2=0,96$) wskazuje na bardzo dobre dopasowanie modelu do danych doświadczalnych, a wysoka wartość współczynnika skorygowanego ($R^2_{adj}=0,93$) wskazuje na bardzo dobre dopasowanie aproksymowanego równania modelu do zestawu innych danych doświadczalnych.

Tab. 35 Wartości współczynników regresji dla pełnego modelu optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych nadtlenkiem wapnia (B2)
Opracowanie własne

Parametry wejściowe	Ocena efektów ANOVA dla zmiennej wyjściowej (Z) <i>E. coli</i> [log(jtk/g)]					
	Wspól. Regr.	Błąd st.	t (6)	p	-95% Gr. ufn	+95% Gr. ufn
Średn./Stała	9,42829	3,1632	2,9807	0,0246	1,6883	17,1683
(1) Stężenie B2 [%] (L)	-0,95148	0,7084	-1,3431	0,2278	-2,6850	0,7820
Stężenie B2 [%] (Q)	0,04199	0,0598	0,7018	0,5091	-0,1044	0,1884
(2) Temperatura [°C] (L)	0,12975	0,1333	0,9731	0,3681	-0,1965	0,4560
Temperatura [°C] (Q)	-0,00327	0,0024	-1,3687	0,2201	-0,0091	0,0026
(3) Czas [h] (L)	-0,02148	0,0205	-1,0466	0,3356	-0,0717	0,0287
Czas [h] (Q)	0,00002	0,0001	0,2730	0,7940	-0,0001	0,0002
1L wz.2L	-0,00662	0,0129	-0,5143	0,6254	-0,0381	0,0249
1L wz.3L	0,00119	0,0021	0,5559	0,5984	-0,0041	0,0064
2L wz.3L	0,00000	0,0004	0,0043	0,9967	-0,0010	0,0011

Do estymacji pełnego równania modelu (48) wykorzystane zostały wartości współczynników determinacji ujęte w Tab. 35. Otrzymany wielomian opisuje zmianę wartości *E. coli* w funkcji wszystkich parametrów wejściowych układu tj. stężenia substancji stabilizującej B2, temperatury procesu i czasu ekspozycji.

$$\Sigma Z = 9,4283 - 0,19515x_1 + 0,042x_1^2 + 0,1298x_2 - 0,0033x_1^2 - 0,0215x_3 - 0,00002x_3^2 - 0,0066x_1x_2 + 0,0012x_1x_3 \quad (48)$$

7.4.3 Optymalizacja procesu stabilizacji chemicznej odpadów z użyciem wodorotlenku wapnia

Wyniki badań optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych z użyciem wodorotlenku wapnia (B3) przedstawiono w Tab. 36.

Tab. 36 Plan centralny kompozycyjny i uzyskane wartości odpowiedzi dla optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych wodorotlenkiem wapnia (B3)
Opracowanie własne

Nr eksperymentu	Stężenie B3 [%]	Temperatura [°C]	Czas [h]	<i>E. coli</i> [log(jtk/g)]	<i>E. coli</i> [jtk/g]
	x_1	x_2	x_3	Z	
1	3,0	12,0	48,0	7,5911	$3,9 \times 10^7$
2	3,0	12,0	168,0	5,6990	$5,0 \times 10^5$
3	3,0	32,0	48,0	5,3222	$2,1 \times 10^5$
4	3,0	32,0	168,0	4,1139	$1,3 \times 10^4$
5	7,0	12,0	48,0	3,6990	$5,0 \times 10^3$
6	7,0	12,0	168,0	2,0000	$1,0 \times 10^2$
7	7,0	32,0	48,0	2,9031	$8,0 \times 10^2$
8	7,0	32,0	168,0	2,0000	$1,0 \times 10^2$
9	1,6	22,0	108,0	7,6435	$4,4 \times 10^7$
10	8,4	22,0	108,0	2,0000	$1,0 \times 10^2$
11	5,0	5,2	108,0	4,0414	$1,1 \times 10^4$
12	5,0	38,8	108,0	3,0000	$1,0 \times 10^3$
13	5,0	22,0	7,1	5,9294	$8,5 \times 10^5$
14	5,0	22,0	208,9	3,0000	$1,0 \times 10^3$
15 (C)	5,0	22,0	108,0	4,6990	$5,0 \times 10^4$
16 (C)	5,0	22,0	108,0	4,6335	$4,3 \times 10^4$

Najniższą liczbę bakterii *E. coli* uzyskano w eksperymentach nr 6, 8 i 10, gdzie stężenie Ca(OH)₂ było najwyższe i mieściło się w zakresie 7,0-8,4 %. Doświadczenia, w których liczba bakterii nie przekraczała 2 log(jtk/g) prowadzone były w zakresie temperatur 12 – 32°C, przez 108 i 168 h. Dopuszczalną liczbę bakterii w odpadach stabilizowanych oznaczono także w trzech innych eksperymentach nr: 7, 12 i 14. Doświadczenia były prowadzone z zastosowaniem od 5 do 7 % Ca(OH)₂ w temperaturze 22-38,8°C i przy czasie ekspozycji od 48 do 208,9 h. Najwyższą przeżywalność *E. coli* stwierdzono w eksperymencie nr 1, w którym zawartość Ca(OH)₂ była równa 3 %, a czas i temperatura wynosiły odpowiednio 48 h i 12°C. Wysoką liczbę patogenów, tj.: 5,93 log(jtk/g) stwierdzono także w eksperymencie nr 13 przy zastosowaniu 5 % Ca(OH)₂. W przypadku doświadczeń w centrum planu, tj.: 15 (C) i 16 (C), uzyskano niewielkie różnice wielkości wyjściowej, odpowiednio 4,69 i 4,63 log(jtk/g), przy zastosowaniu takich samych wartości parametrów wejściowych tj. 22°C i 108 h. Uzyskana wartość współczynników determinacji R² i R_{adj.}², z zastosowaniem testu ANOVA przy założonym poziomie istotności $\alpha=0,05$, wynosiła odpowiednio 0,99 i 0,98, co świadczyły o bardzo dobrym dopasowaniu wyznaczonego modelu do danych doświadczalnych (Tab. 37). Analiza statystyczna wskazała parametry statystycznie istotne (oznaczone kolorem czerwonym) tj.: stężenie B3 (L), temperatura (L), temperatura (Q) czas (L) oraz 1L wz.2L. Pozostałe parametry były statystycznie nieistotne, a ich wartość p wynosiła powyżej 0,05.

Do dalszej części analizy wyłączono nieistotne statystycznie efekty interakcji liniowo-liniowych (tj.: 1L wz 3L i 2L wz 3L), a wyniki analizy dla pozostałych głównych efektów liniowo-kwadratowych przedstawiono w Tab. 38.

Tab. 37 Analiza eksperymentu zgodnie z założonym planem centralnym kompozycyjnym dla optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych z zastosowaniem wodorotlenku wapnia (B3)

Opracowanie własne

Parametry wejściowe	Ocena efektów ANOVA dla zmiennej wyjściowej (Z) <i>E. coli</i> [log(jtk/g)]									
	Efekt	Błąd st.	t (6)	p	Gr. ufn -95%	+95% Gr. ufn	Wsp.	Błąd st.	Gr. ufn +95%	+95% Gr. ufn
Średn./Stała	4,6738	0,1905	24,5327	0,0000	4,2077	5,1400	4,6738	0,1905	4,2077	5,1400
(1) Stężenie B3 [%] (L)	-3,1655	0,1462	-21,6455	0,0000	-3,5233	-2,8076	-1,5827	0,0731	-1,7617	-1,4038
Stężenie B3 [%] (Q)	0,0732	0,1776	0,4122	0,6945	-0,3613	0,5077	0,0366	0,0888	-0,1806	0,2538
(2) Temperatura [°C] (L)	-0,9374	0,1462	-6,4101	0,0007	-1,2953	-0,5796	-0,4687	0,0731	-0,6476	-0,2898
Temperatura [°C] (Q)	-0,8468	0,1776	-4,7689	0,0031	-1,2813	-0,4123	-0,4234	0,0888	-0,6406	-0,2062
(3) Czas [h] (L)	-1,5566	0,1462	-10,6440	0,0000	-1,9144	-1,1988	-0,7783	0,0731	-0,9572	-0,5994
Czas [h] (Q)	-0,1793	0,1776	-1,0096	0,3517	-0,6137	0,2552	-0,0896	0,0888	-0,3069	0,1276
1L wz.2L	0,7645	0,1911	4,0010	0,0071	0,2970	1,2320	0,3823	0,0955	0,1485	0,6160
1L wz.3L	0,1246	0,1911	0,6520	0,5386	-0,3430	0,5921	0,0623	0,0955	-0,1715	0,2961
2L wz.3L	0,3699	0,1911	1,9360	0,1010	-0,0976	0,8375	0,1850	0,0955	-0,0488	0,4187

(L) efekty główne; (Q) efekty kwadratowe; Wyznaczone współczynniki modelu: $R^2=0,9912$ i $R^2_{adj}=0,9780$ przy $\alpha=0,05$; Średni błąd kwadratowy $MS=0,7302$

Tab. 38 Analiza eksperymentu zgodnie z założonym planem centralnym kompozycyjnym po wyłączenia nieistotnych interakcji liniowo-liniowych dla optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych z zastosowaniem wodorotlenku wapnia (B3)

Opracowanie własne

Parametry wejściowe	Ocena efektów ANOVA dla zmiennej wyjściowej (Z) <i>E. coli</i> [log(jtk/g)]									
	Efekt	Błąd st.	t (6)	p	Gr. ufn -95%	+95% Gr. ufn	Wsp.	Błąd st.	Gr. ufn +95%	+95% Gr. ufn
Średn./Stała	4,6738	0,2148	21,7550	0,0000	4,1784	5,1693	4,6738	0,2148	4,1784	5,1693
(1) Stężenie B3 [%] (L)	-3,1655	0,1649	-19,1947	0,0000	-3,5458	-2,7852	-1,5827	0,0825	-1,7729	-1,3926
Stężenie B3 [%] (Q)	0,0732	0,2002	0,3655	0,7242	-0,3885	0,5349	0,0366	0,1001	-0,1943	0,2675
(2) Temperatura [°C] (L)	-0,9374	0,1649	-5,6843	0,0005	-1,3177	-0,5571	-0,4687	0,0825	-0,6589	-0,2786
Temperatura [°C] (Q)	-0,8468	0,2002	-4,2290	0,0029	-1,3085	-0,3850	-0,4234	0,1001	-0,6543	-0,1925
(3) Czas [h] (L)	-1,5566	0,1649	-9,4388	0,0000	-1,9369	-1,1763	-0,7783	0,0825	-0,9684	-0,5882
Czas [h] (Q)	-0,1793	0,2002	-0,8952	0,3968	-0,6410	0,2825	-0,0896	0,1001	-0,3205	0,1412
1L wz.2L	0,7645	0,2155	3,5480	0,0075	0,2676	1,2614	0,3822	0,1077	0,1338	0,6307

(L) efekty główne; (Q) efekty kwadratowe; Wyznaczone współczynniki modelu: $R^2=0,9850$ i $R^2_{adj}=0,9719$ przy $\alpha=0,05$. Średni błąd kwadratowy $MS=0,0928$

Ponownie przeprowadzona analiza statystyczna potwierdziła istotność trzech parametrów wejściowych tj.: stężenia B3 (L); temperatury (L), czasu (L) oraz temperatury (Q), a także jednego parametru interakcji liniowo-liniowych 1L wz 2L. Po wyłączeniu pozostałych statystycznie nieistotnych interakcji liniowo-liniowych, uzyskano nadal bardzo dobre dopasowanie modelu do danych doświadczalnych, a wartość obliczonych współczynników R^2 i $R_{adj.}^2$ wynosiła odpowiednio 0,98 i 0,97. W wyniku analizy otrzymano także wartość średniego błędu kwadratowego MS, która wynosiła 0,0928. Weryfikację adekwatności modelu z użyciem testu ANOVA (test Fishera) przedstawiono w Tab. 39.

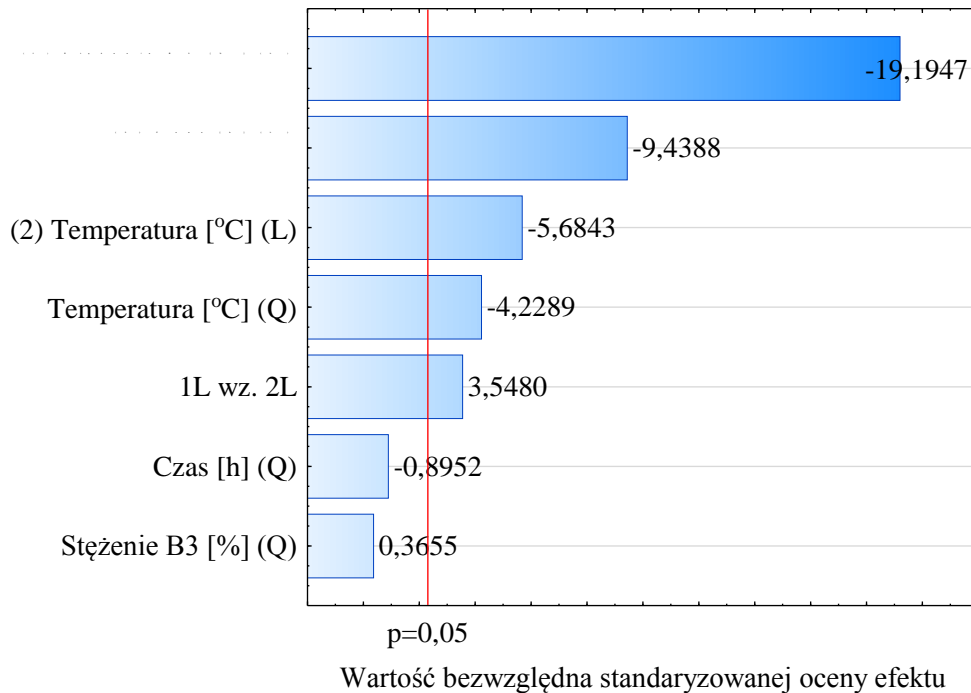
Tab. 39 Weryfikacja adekwatności modelu z zastosowaniem testu ANOVA dla optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych wodorotlenkiem wapnia (B3)
Opracowanie własne

Parametry wejściowe	ANOVA dla zmiennej wyjściowej (Z) <i>E. coli</i> [log(jtk/g)]				
	SS	df	MS	F	p
(1) Stężenie B3 [%] (L)	34,2113	1	34,2113	368,4374	0,0000
Stężenie B3 [%] (Q)	0,0124	1	0,0124	0,1336	0,7242
(2) Temperatura [°C] (L)	3,0003	1	3,0003	32,3117	0,0005
Temperatura [°C] (Q)	1,6607	1	1,6607	17,8844	0,0029
(3) Czas [h] (L)	8,2726	1	8,2726	89,0915	0,0000
Czas [h] (Q)	0,0744	1	0,0744	0,8015	0,3968
1L wz 2L	1,1689	1	1,1689	12,5886	0,0075
Błąd	0,7428	8	0,0929		
Całk. SS	49,5841	15			

SS-suma kwadratów; df-stopnie swobody, MS-błąd średniokwadratowy

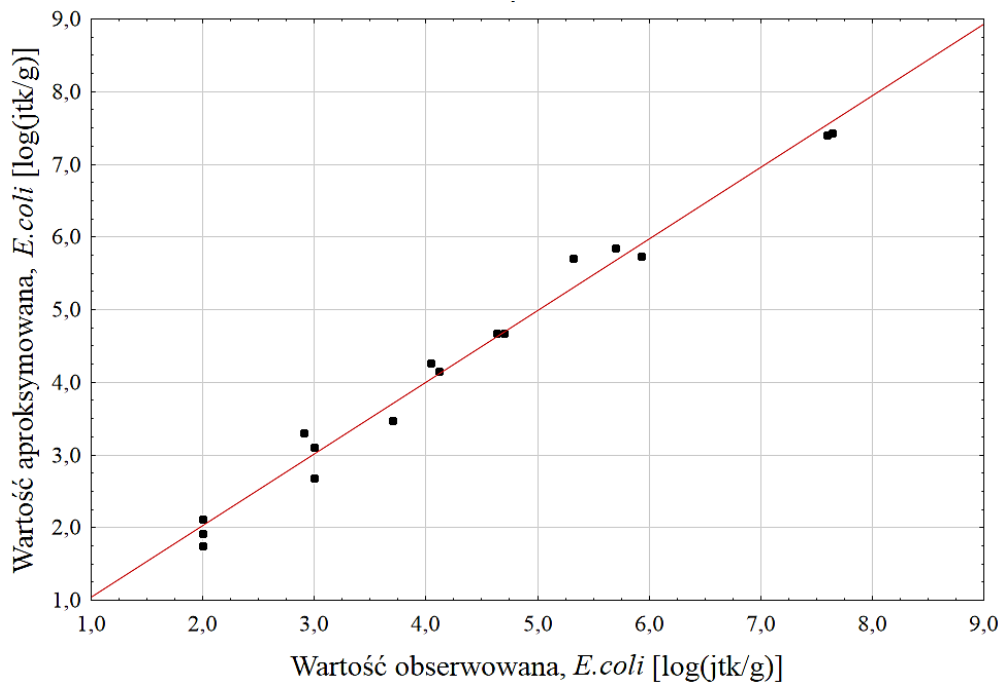
Przeprowadzona weryfikacja adekwatności z zastosowaniem ANOVA, wskazała na istotność czterech głównych parametrów wejściowych tj.: stężenia B3 (Q), temperatury (L), temperatury (Q) i czasu (Q).

Na Rys. 40. przedstawiono wykres Pareto, który pozwala sprawdzić jakość dopasowania poszczególnych danych doświadczalnych do utworzonego modelu. Minimalne wartości statystyczne istotnych efektów, przy poziomie istotności wartości aproksymowanych od wartości obserwowanych $\alpha=0,05$ oddzielono pionową czerwoną linią. Analiza statystyczna wykazała istotność trzech czynników liniowych tj.: stężenia B3 (L), czasu (L), temperatury (L), 1L wz. 2L oraz nieistotność lub niewielką istotność dwóch czynników głównych tj.: czasu (Q) i stężenia B3 (Q).



Rys. 40 Diagram Pareto przedstawiający wartość bezwzględną standaryzowanej oceny efektów *E. coli* w odpadach stabilizowanych wodorotlenkiem wapnia. Średni błąd kwadratowy MS=0,0928
Opracowanie własne

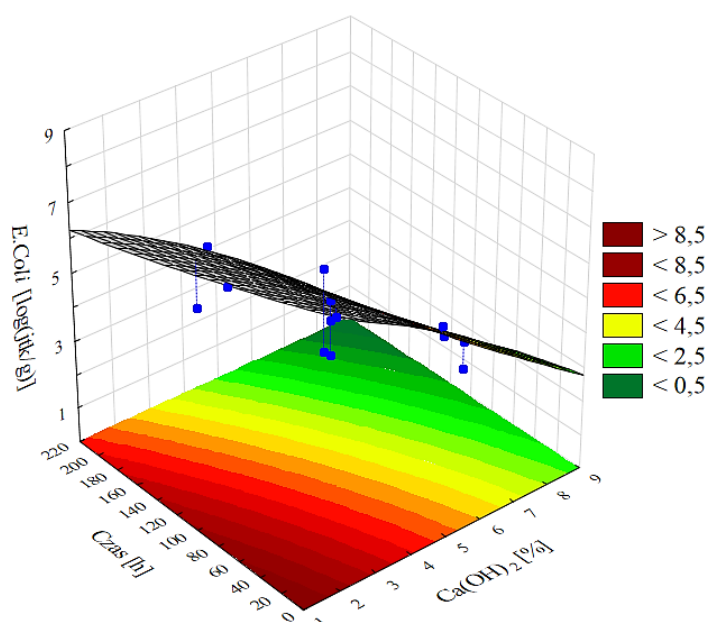
W celu sprawdzenia jakości dopasowania danych doświadczalnych do stworzonego modelu wykonano wykres zależności wartości aproksymowanych od wartości obserwowanych, który przedstawiono na Rys. 41.



Rys. 41 Wykres zależności wartości obserwowanych od aproksymowanych w odpadach stabilizowanych wodorotlenkiem wapnia. Średni błąd kwadratowy MS=0,0928
Opracowanie własne

Na podstawie danych przedstawionych na Rys. 41 można stwierdzić, że wszystkie punkty oznaczające dane eksperymentalne dla przeprowadzanych doświadczeń znajdują się w bliskim i bardzo bliskim położeniu od linii przedstawiającej wartości aproksymowane. Świadczy to o tym, że utworzony model jest odpowiedni dla otrzymanych danych eksperymentalnych.

Na Rys. 42-44 przedstawiono trójwymiarowe wykresy powierzchni odpowiedzi, które opisują zależność wielkości aproksymowanej, tj.: liczby *E. coli* log(jtk/g) przy ustalonej wartości jednej zmiennej wejściowej i zmieniających się dwóch pozostałych zmiennych wejściowych. Ocenę wpływu stężenia wodorotlenku wapnia (B3) oraz czasu ekspozycji na ilość bakterii *E. coli* oznaczonych w odpadach po ich stabilizacji przedstawiono na Rys. 42.



Rys. 42 Wykres 3D powierzchni odpowiedzi wpływu stężenia wodorotlenku wapnia i czasu ekspozycji na liczbę bakterii *E. coli* w stabilizowanych odpadach biodegradowalnych.

Średni błąd kwadratowy MS=0,0928

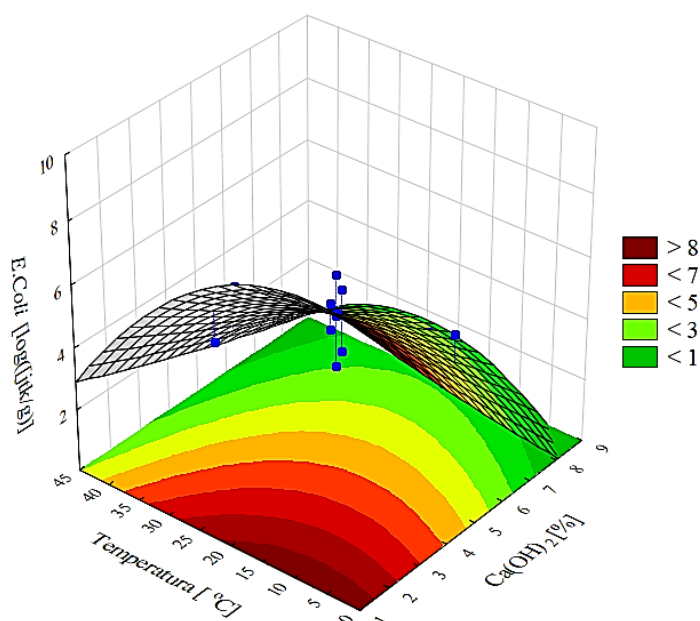
Opracowanie własne

Z przeprowadzonej analizy wynika, że dodatek substancji stabilizującej Ca(OH)₂ w ilości 3 % wykazywał niewielkie działanie biobójcze wobec bakterii *E. coli*, których oznaczona liczba dla tej dawki była wyższa od 4 log₁₀[jtk/g]. Obniżenie liczby bakterii poniżej 3 log(jtk/g) obserwowano przy stężeniu wodorotlenku wapnia równym lub większym od 5 %, przy czym efekt ten był widoczny dopiero po 200 h działania tej substancji. Dodatek większej ilości wodorotlenku wapnia do surowej próbki odpadów, a mianowicie w ilości 6-7 %, umożliwił zmniejszenie populacji bakterii do 4,5 log(jtk/g) już po 40 h stabilizacji, oraz do 3 log(jtk/g) po 100 h ekspozycji. Największą efektywność eliminacji bakterii poniżej 3 log(jtk/g) osiągnięto w próbkach o zawartości Ca(OH)₂ powyżej 8 % i czasie kontaktu powyżej 180 h.

Opis matematyczny przedstawiający zmianę wartości Z ($E. coli$ log(jtk/g)) w funkcji stężenia (x_1) od czasu (x_3), przy założeniu stałej temperatury (x_2) równej 22°C przedstawia równanie:

$$Z = 11,0543 - 1,3034 \cdot x_1 + 0,0091 \cdot x_1^2 - 0,0076 \cdot x_3 + 0,00002 \cdot x_3^2 + 0,4202 \cdot x_1 - 1,0843 \quad (49)$$

Zależność wpływu stężenia wodorotlenku wapnia (B3) oraz temperatury procesu na ilość bakterii $E. coli$, w odpadach po ich stabilizacji przedstawiono na Rys. 43.



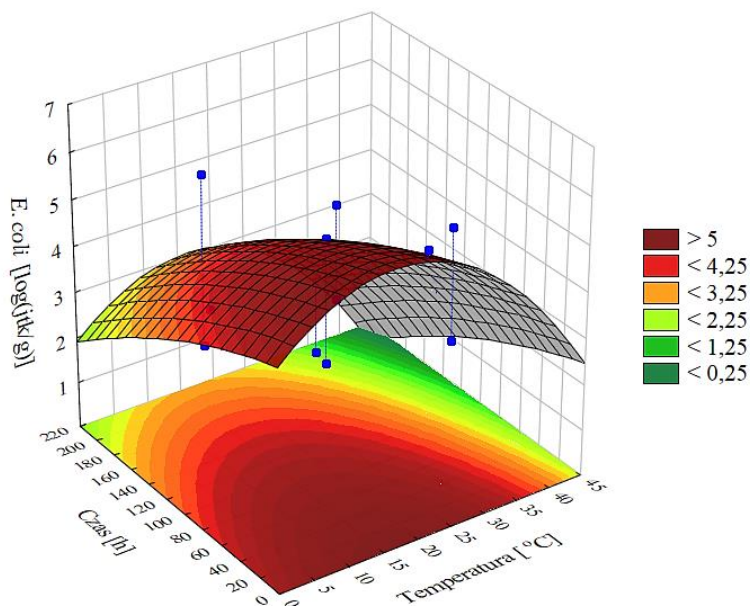
Rys. 43 Wykres 3D powierzchni odpowiedzi wpływu stężenia wodorotlenku wapnia i temperatury procesu na liczbę bakterii $E. coli$ w stabilizowanych odpadach biodegradowalnych. Średni błąd kwadratowy $MS=0,0928$
Opracowanie własne

Analiza wpływu stężenia Ca(OH)_2 i temperatury procesu wskazała, że obniżenie liczby bakterii $E. coli$ do wartości < 3 log(jtk/g) jest możliwe do uzyskania przy stężeniu substancji stabilizującej poniżej 3 % i jednoczesnym podwyższeniu temperatury do min. 45°C . Wraz ze wzrostem stężenia wodorotlenku wapnia tj. powyżej 5 %, obserwowano zmniejszenie liczby bakterii do wartości 3-4 log(jtk/g), przy niewielkim obniżeniu temperatury procesu. Najbardziej korzystny efekt obniżenia ilości bakterii w temperaturze poniżej 10°C , uzyskano po dodaniu Ca(OH)_2 w ilości większej niż 7 %. Dodatkowo wykazano, że zmiana temperatury otoczenia wpływała znacząco na zmniejszenie populacji bakterii w badanej próbce, pomimo tego, że dodatek Ca(OH)_2 do odpadów pochodzenia organicznego podnosi temperaturę procesu stabilizacji chemicznej zgodnie z równaniem (2), co zostało szczegółowo omówione w Rozdziale 2.4.

Opis matematyczny przedstawiający zmianę wartości Z ($E. coli$ log(jtk/g)) w funkcji stężenia B3 (x_1) od temperatury (x_2), przy założeniu stałego czasu x_3 równego 108 h, przedstawia równanie:

$$Z = 11,0543 - 1,3033 \cdot x_1 + 0,0091 \cdot x_1^2 - 0,0438 \cdot x_2 - 0,0042 \cdot x_2^2 + 0,0191 \cdot x_1 x_2 - 1,1105 \quad (50)$$

Zależność wpływu temperatury procesu oraz czasu ekspozycji na ilość bakterii *E. coli* w odpadach po ich stabilizacji przedstawiono na Rys. 44.



Rys. 44 Wykres 3D powierzchni odpowiedzi wpływu temperatury procesu i czasu ekspozycji na liczbę bakterii *E. coli* w odpadach stabilizowanych wodorotlenkiem wapnia. Średni błąd kwadratowy MS=0,0928 Opracowanie własne

Przeprowadzona analiza wykazała, że obniżenie bakterii *E. coli* do poziomu poniżej 3 log(jtk/g) przy stałej dawce Ca(OH)₂ równej 5 %, było możliwe już temperaturze 0-5°C, po dłuższym czasie ekspozycji próbki tj. powyżej 220 h. Ponadto, z przeprowadzonych obserwacji wynika również, że podniesienie temperatury procesu stabilizacji powyżej 40°C umożliwiło skuteczną eliminację patogenów w pomioście drobiowym w czasie krótszym tj.: po 40-50 h. Opis matematyczny przedstawiający zmianę wartości Z (*E. coli* [log(jtk/g)]) w funkcji temperatury (x_2) do czasu ekspozycji (x_3) przy założeniu stałego stężenia Ca(OH)₂ (x_3) równego 5 % przedstawia równanie:

$$Z = 11,0543 + 0,0438 \cdot x_1 - 0,0042 \cdot x_1^2 - 0,00076 \cdot x_2 - 0,00002 \cdot x_2^2 + 0,0955 \cdot x_3 - 6,2879 \quad (51)$$

Wyznaczone wartości współczynników determinacji R, R² i R²_{adj} dla pełnego modelu, z uwzględnieniem głównych efektów liniowo-kwadratowych wraz z interakcjami efektów liniowo-liniowych (1L wz. 2L, 1L wz 3L oraz 2L wz 3L) przedstawiono w Tab. 40.

Tab. 40 Wartości współczynników determinacji dla pełnego modelu stabilizacji odpadów wodorotlenkiem wapnia z wykorzystaniem metody GLM Opracowanie własne

Zmienna zależna	R	R ²	R ² _{adj}	SS model	df model	MS model	SS reszta	Df reszta	MS reszta	F	p
<i>E. coli</i> log(jtk/g)	0,97	0,94	0,90	25,54	4	6,38	1,48	5	0,29	21,61	0,002

SS-suma kwadratów; MS-błąd średniokwadratowy

Uzyskana wartość współczynnika determinacji dla pełnego modelu ($R^2=0,94$) wskazuje na bardzo dobre dopasowanie modelu do danych doświadczalnych, a wysoka wartość współczynnika skorygowanego ($R^2_{adj}=0,90$) wskazuje na bardzo dobre dopasowanie aproksymowanego równania modelu do zestawu innych danych doświadczalnych. Do estymacji pełnego równania modelu (52) wykorzystane zostały wartości współczynników determinacji ujęte w Tab. 41.

Tab. 41 Współczynniki regresji dla pełnego modelu optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych wodorotlenku wapnia (B3)
Opracowanie własne

Parametry wejściowe	Ocena efektów ANOVA dla zmiennej wyjściowej (Z) <i>E. coli</i> [log(jtk/g)]					
	Współ. Regr.	Błąd st.	t (6)	p	-95% Gr. ufn	+95% Gr. ufn
Średn./Stała	12,06705	1,1732	10,2860	<0,0001	9,1964	14,9377
(1) Stężenie B3 [%] (L)	-1,35940	0,2627	-5,1738	0,0021	-2,0023	-0,7165
Stężenie B3 [%] (Q)	0,00915	0,0222	0,4122	0,6945	-0,0452	0,0635
(2) Temperatura [°C] (L)	0,01056	0,0495	0,2136	0,8379	-0,1104	0,1316
Temperatura [°C] (Q)	-0,00423	0,0009	-4,7689	0,0031	-0,0064	-0,0021
(3) Czas [h] (L)	-0,01697	0,0076	-2,2289	0,0674	-0,0356	0,0017
Czas [h] (Q)	-0,00002	0,0000	-1,0096	0,3517	-0,0001	0,0000
1L wz.2L	0,01911	1,1732	10,2860	0,0000	9,1964	14,9377
1L wz.3L	0,00052	0,2627	-5,1738	0,0021	-2,0023	-0,7165
2L wz.3L	0,00031	0,0222	0,4122	0,6945	-0,0452	0,0635

Otrzymany wielomian opisuje zmianę wartości *E. coli* w funkcji wszystkich parametrów wejściowych układu tj. stężenia substancji stabilizującej B3, temperatury procesu i czasu ekspozycji przedstawiono w postaci równania:

$$\Sigma Z = 12,0670 - 1,3594x_1 + 0,0091x_1^2 + 0,0106x_2 - 0,0042x_2^2 - 0,0169x_3 - 0,00002x_3^2 + 0,0091x_1x_2 + 0,00052x_1x_3 + 0,00031x_2x_3 \quad (52)$$

7.5 Wpływ dodatku stabilizowanych odpadów biodegradowalnych na biodostępność składników odżywczych w środowisku wodno-gruntowym

7.5.1 Analiza fizykochemiczna ekstraktów wodnych z odpadów biodegradowalnych

W celu określenia ilości składników chemicznych w próbkach odpadów biodegradowalnych, w formie biodostępnej dla roślin, przeprowadzono analizę parametrów fizykochemicznych ekstraktów wodnych z pomiotu drobiowego, przed ich stabilizacją chemiczną oraz po ich spaleniu. Sposób przygotowania ekstraktów wodnych z badanych próbek przedstawiono w Rozdz. 6.5, a metodę badania zawartości składników chemicznych opisano w Rozdz. 6.2.

Wyniki badań przedstawiające zawartość składników chemicznych, w uzyskanych ekstraktach wodnych surowego pomiotu drobiowego oraz dwóch próbek popiołów K2 i K3 (Rozdz. 7.2) przedstawiono w Tab. 42.

Tab. 42 Wyniki badań parametrów fizykochemicznych w ekstraktach wodnych pomiotu drobiowego oraz uzyskanych z nich popiołów
Opracowanie własne

Parametr	Jednostka	Wartość		
		PM	K2	K3
pH	-	5,84	12,5	10,4
EC	μS/cm	10,98	27,70	22,40
As	mg/kg sm	<0,30	<0,04	<0,03
Ca		4520	213	85,6
Cd		<0,03	<0,001	<0,001
Cr		<0,10	0,80	0,068
Cu		0,65	0,022	0,012
Hg		<0,005	<0,001	<0,001
K		12700	8290	8130
Mg		3870	<0,1	22,7
N _t		14000	1,5	1,8
N _K		7600	1,1	1,4
Ni		1,9	<0,005	<0,005
P _t		6820	<0,030	0,900
Pb		<0,05	<0,005	<0,005
Zn		7,60	<0,030	<0,030

N_t-zawartość azotu gólem; N_K zawartość azotu Kjeldahla, P_t-zawartość fosforu ogółem

Analiza ekstraktu wodnego próbki PM wykazała, że odpady w postaci surowego pomiotu drobiowego charakteryzowały się wysoką koncentracją głównych składników pokarmowych tj. azotu, potasu, fosforu, wapnia i magnezu, występujących w postaci jonów biodostępnych dla roślin. Zawartość N_t i K wynosiła odpowiednio 14000 i 12700 mg/kg i była dwukrotnie większa od zawartości P_t (6820 mg/kg) oraz trzykrotnie większa od zawartości Ca (4520 mg/kg) i Mg (3870 mg/kg). Z kolei, zawartość azotu Kjeldahla wynosiła 7600 mg/kg i stanowiła ponad połowę zawartości azotu ogółem, co świadczyło o dużej koncentracji azotu amonowego i aminowego w ekstraktach wodnych, a w konsekwencji obecności ubocznych produktów rozkładu (aminokwasów, amidów, mocznika i kwasu moczowego) znajdujących się w surowych odpadach drobiowych.

Przeprowadzone badania wykazały, że w pewnych warunkach, wprowadzenie surowych pomiotów drobiowych do gleby, może niekorzystnie wpływać na jej jakość, powodując zwiększenie stężenia niektórych metali ciężkich tj. Cu (0,65 mg/kg), Ni (1,9 mg/kg) i Zn (7,6 mg/kg). W przypadku pozostałych metali (As, Cd, Cr, Pb, Hg) ich stężenia oznaczone w ekstraktach wodnych próbki PM, były poniżej poziomu oznaczalności.

Uzyskane wyniki badań popiołów wykazały, że wzrost temperatury spalania pomiotów drobiowych wpływał na zmniejszenie zawartości rozpuszczalnych w wodzie związków fosforu i magnezu. Stężenia P_t i Mg w ekstrakcie próbki K3, spalanej w 500°C, wyniosły odpowiednio 0,9 i 22,7 mg/kg, natomiast zawartości tych składników w próbce K2, spalanej w 700°C, były poniżej ich zakresu wykrywalności. Odwrotną tendencję zaobserwowano w przypadku Ca, którego stężenie w próbce K2 (213 mg/kg) było ponad

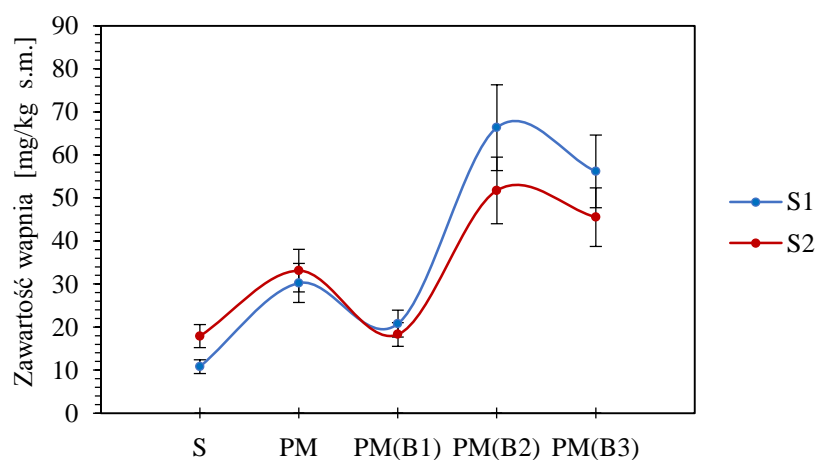
dwukrotnie większe od K3 (85, 6 mg/kg). Zawartość N_t oraz K były do siebie zbliżone i wyniosły odpowiednio 1,5 i 8290 mg/kg dla K2 oraz 1,8 i 8130 mg/kg dla K3. Dla dwóch badanych próbek popiołów K2 i K3, zawartość azotu Kjeldahla stanowiła ponad 70 % azotu ogółem. Ponadto, badania analityczne wykazały obecność Cr w ilościach 0,80 mg/kg dla K2 oraz 0,068 mg/kg dla K3 oraz Cu tj. 0,02mg/kg dla K2 i 0,012 mg/kg dla K3. Pozostała ilość metali w ekstraktach wodnych popiołów z pomiotu drobiowego (As, Cd, Hg, Ni, Pb, Zn) znajdowała się poniżej zakresu oznaczalności. Badania wykazały, że próbki ekstraktów K2 i K3 charakteryzowały się silnie zasadowym odczynem, którego pH wyniosło odpowiednio 12,5 i 10,4.

7.5.2 Analiza fizykochemiczna wyciągów wodnych gleb z dodatkiem stabilizowanych odpadów biodegradowalnych

W celu określenia wpływu dodatku stabilizowanych odpadów biodegradowalnych na zmianę składu fizykochemicznego środowiska wodno-gruntowego, przeprowadzono badania ekstraktów wodnych gleb testowych, z dodatkiem odpadów przed i po ich stabilizacji chemicznej. Stabilizację odpadów biodegradowalnych przeprowadzono na podstawie wyników badań uzyskanych w Rozdz. 7.4, stosując następujące dawki substancji biobójczych:

- 7,5 % $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ oznaczona jako PM(B1),
- 8,0 % CaO_2 oznaczona jako PM(B2),
- 5,0 % $Ca(OH)_2$ oznaczona jako PM(B3).

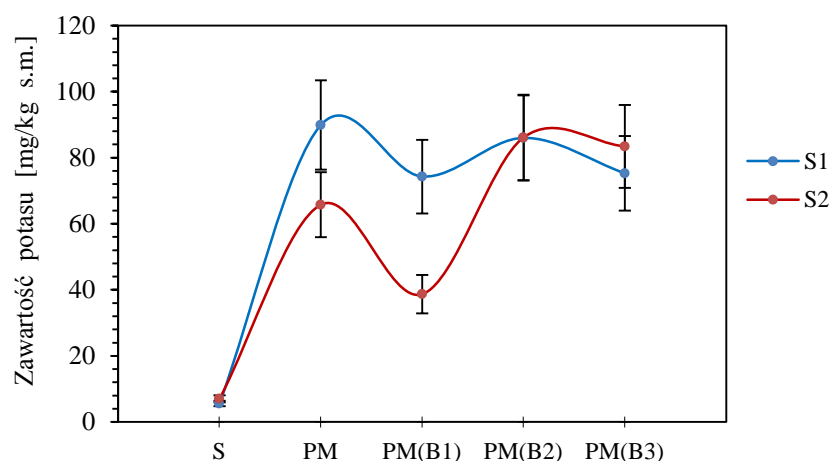
Sposób przygotowania mieszanek glebowych przedstawiono w Rozdz. 6.6, a metodę badania zawartości składników chemicznych w ekstraktach wodnych podano w Rozdz. 6.2. Wyniki badań przedstawiające zawartość głównych składników chemicznych w wyciągach wodnych gleb testowych S1 i S2 oraz ich mieszankach z odpadami biodegradowalnymi: PM, PM(B1), PM(B2) oraz PM(B3) przedstawiono w formie graficznej. Analiza składu chemicznego wyciągów wodnych mieszanek glebowych wykazała powtarzalne tendencje zwiększania i zmniejszania się stężeń poszczególnych pierwiastków, co zależało od rodzaju zastosowanej substancji stabilizującej (B1-B3). Zawartość wapnia w badanych ekstraktach wodnych przedstawiono na Rys. 45.



Rys. 45 Wpływ dodatku stabilizowanych odpadów biodegradowalnych do gleb testowych na zawartość wapnia w uzyskanych ekstraktach wodnych
Opracowanie własne

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że stężenie wapnia w próbkach gleb testowych S1 i S2 wyniosło odpowiednio 10,80 i 17,90 mg/kg s.m., a dodatek 2 % pomiotu drobiowego wpływał na trzykrotny wzrost zawartości Ca w próbkach PM osiągając 30,22 mg/kg s.m. dla S1 oraz 33,10 mg/kg s.m. dla S2. Najwyższe stężenia wapnia w formie biodostępnej dla roślin (Ca^{2+}) oznaczone zostały w próbkach PM(B2) stabilizowanych CaO_2 , które uzyskały wartości 66,34 mg/kg s.m. dla gleby S1 oraz 51,74 mg/kg s.m. dla gleby S2, natomiast najniższe stężenia wapnia uzyskano w próbkach PM(B1), stabilizowanych $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ i wyniosły one 20,78 i 18,28 mg/kg s.m., odpowiednio dla gleby S1 i S2.

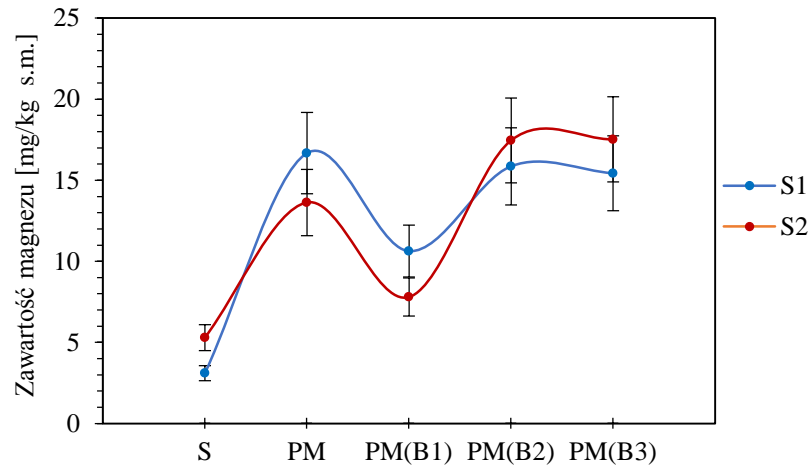
Podobną tendencję obserwowano w przypadku zawartości potasu, co przedstawiono na Rys. 46.



Rys. 46 Wpływ dodatku stabilizowanych odpadów biodegradowalnych do gleb testowych na zawartość potasu w uzyskanych ekstraktach wodnych
Opracowanie własne

Uzyskane wyniki badań wykazały, że stężenia potasu w próbkach gleb testowych S1 i S2 były porównywalne i wynosiły odpowiednio 5,60 i 7,00 mg/kg s.m., natomiast dodatek surowego pomiotu drobiowego (PM) wpływał istotnie na zwiększenie stężenia tego pierwiastka do 89,00 dla S1 i 65,75 dla S2. Przeprowadzone badania wykazały również, że stabilizacja odpadów biodegradowalnych z udziałem nadtlenu wapnia PM(B2), wpływała korzystnie na zawartość potasu w formie biodostępnej dla roślin (K^+), a jego stężenia uzyskały wartości 86,00 mg/kg s.m. dla S1 oraz 86,11 mg/kg s.m. dla S2. Wyniki te były porównywalne do próbek PM(B3), gdzie stwierdzono wzrost zawartości tego pierwiastka odpowiednio do 75,28 i 83,42 mg/kg s.m. W przypadku dodatku odpadów stabilizowanych nadwęglanem sodu PM(B1) stężenie potasu w tych próbkach było niższe i wyniosło odpowiednio 74,3 i 38,69 mg/kg s.m.

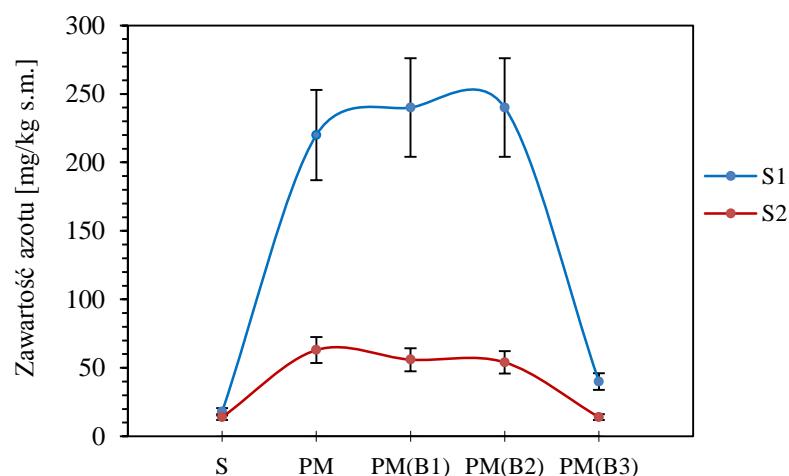
Dodatek nadwęglanu sodu do pomiotu drobiowego wpływał także na immobilizację magnezu w glebach, co przedstawiono na Rys. 47.



Rys. 47 Wpływ dodatku stabilizowanych odpadów biodegradowalnych do gleb testowych na zawartość magnezu w uzyskanych ekstraktach wodnych
Opracowanie własne

Przeprowadzone na tym etapie badania wykazały, że zawartość magnezu w próbkach PM z dodatkiem odpadu surowego, wyniosła 16,67 mg/kg s.m. dla S1 oraz 13,63 mg/kg s.m. dla S2 i była porównywalna do zawartości tego pierwiastka w próbkach PM(B2) i PM(B3) z dodatkiem odpadów stabilizowanych za pomocą CaO_2 (15,86 i 17,46 mg/kg s.m.) i Ca(OH)_2 (15,43 i 17,52 mg/kg s.m.). Oznaczone w tych próbkach stężenia magnezu, w postaci jonów Mg^{2+} , były średnio pięć razy większe od zawartości tego pierwiastka w próbkach gleb testowych tj. 3,10 mg/kg dla S1 i 5,30 mg/kg s.m. dla S2. Wyniki badań dla dwóch rodzajów gleb testowych jednoznacznie potwierdziły, że zawartość magnezu w ekstraktach wodnych obniżyła się wraz z dodatkiem odpadów stabilizowanych nadwęglanem sodu, w których stężenie tego pierwiastka wynosiło 10,63 mg/kg s.m. dla S1 oraz 7,80 mg/kg s.m. dla S2.

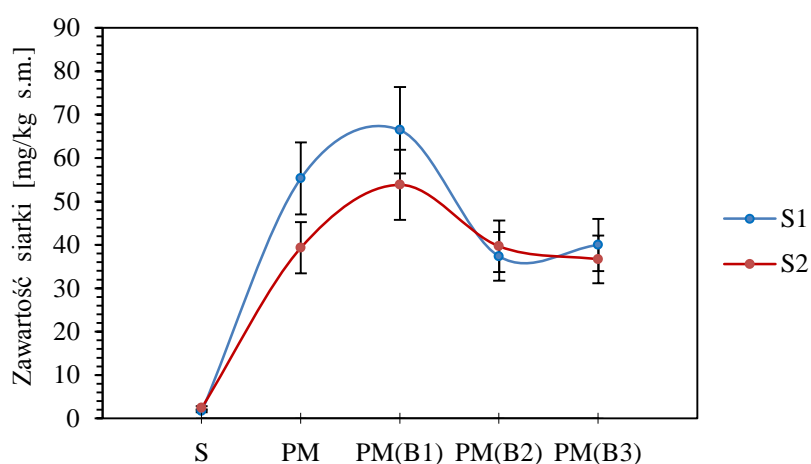
Badania składu chemicznego odcieków wodnych gleb wykazały, że stabilizacja odpadów biodegradowalnych nadwęglanem sodu wpływa korzystnie na zawartość azotu ogółem, co przedstawiono na Rys. 48.



Rys. 48 Wpływ dodatku stabilizowanych odpadów biodegradowalnych do gleb testowych na zawartość azotu ogółem w uzyskanych ekstraktach wodnych
Opracowanie własne

Jak wynika z przeprowadzonych badań, dodatek PM do gleby wpływał na zwiększenie biodostępności azotu (NH_4^+ i NO_3^-) w środowisku wodno-glebowym tj. 220 mg/kg s.m. dla S1 oraz 63 mg/kg s.m. dla S2. Największe straty tego pierwiastka obserwowano w przypadku stabilizacji próbek za pomocą $\text{Ca}(\text{OH})_2$, gdzie stężenie azotu ogółem w próbkach PM(B3) wyniosło 40 mg/kg s.m. dla S1 oraz 14 mg/kg s.m. dla S2 i było porównywalne do stężenia azotu w glebach testowych, odpowiednio 18 mg/kg (S1) i 14 mg/kg s.m. (S2). Uzyskane wyniki badań potwierdziły, że stabilizacja odpadów nadwęglanem sodu i nadtlenkiem wapnia powodowała zwiększenie zawartości azotu w próbkach PM(B1) oraz PM(B2), co zostało szczególnie zaobserwowane w przypadku analizy odcieków wodnych gleby S1 (240 mg/kg s.m.).

Zastosowanie substancji stabilizującej B1 wpłynęło także na zwiększenie dostępności siarki (SO_4^{2-}), co przedstawiono na Rys. 49.

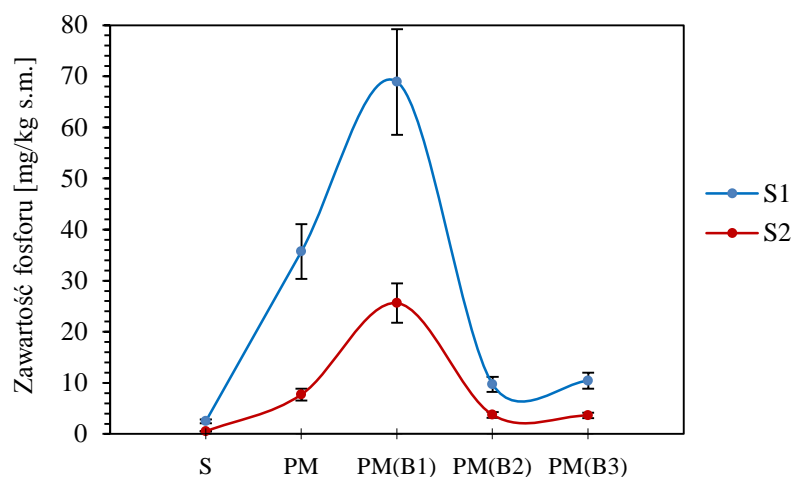


Rys. 49 Wpływ dodatku stabilizowanych odpadów biodegradowalnych do gleb testowych na zawartość siarki w uzyskanych ekstraktach wodnych
Opracowanie własne

Zawartość siarki całkowitej w próbkach gleb testowych była niewielka, natomiast dodatek odpadu surowego (PM) do tych gleb, wpływał na zwiększenie stężenia tego pierwiastka tj.: z 1,65 do 55, 33 mg/kg dla S1 oraz z 2,43 do 39,33 mg/kg s.m. dla S2.

Najwyższą wartość stężenia siarki obserwowano w przypadku stabilizacji odpadów nadwęglanem sodu PM(B1), gdzie uzyskano odpowiednio 66,43 mg/kg s.m. dla S1 oraz 53,83 mg/kg s.m. dla S2. Dodatek pozostałych substancji: nadtlenku wapnia PM(B2) i wodorotlenku wapnia (B3) jednakowo obniżał zawartość siarki w odciekach wodnych do wartości z zakresu od 36,67 do 39,99 mg/kg s.m.

Wpływ zawartości fosforu ogółem w badanych próbkach ekstraktów wodnych przedstawiono na Rys. 50.



Rys. 50 Wpływ dodatku stabilizowanych odpadów biodegradowalnych do gleb testowych na zawartość fosforu ogółem w uzyskanych ekstraktach wodnych
Opracowanie własne

Analiza wykazała, że zawartość fosforu ogółem w ekstraktach wodnych z gleb testowych S1 i S2 była bardzo niska i wyniosła odpowiednio 2,50 i 0,52 mg/kg s.m. Wartości te były kilkakrotnie większe od próbek stabilizowanych nadtlenkiem wapnia PM(B2) tj.: 9,72 mg/kg s.m. dla S1 i 3,74 mg/kg s.m. dla S2 oraz wodorotlenkiem wapnia, tj.: 10,41 mg/kg dla S1 i 3,62 mg/kg s.m. dla S2. Największą koncentrację P_t stwierdzono w próbce PM(B1), którego uzyskana wartość była równa 68,91 mg/kg dla S oraz 25,61 mg/kg s.m. dla S2.

Wyniki badań pozostałych składników chemicznych oznaczonych w ekstraktach wodnych z gleby S1 przedstawiono w Tab. 43.

Tab. 43 Wyniki badań parametrów fizykochemicznych oznaczonych w ekstraktach wodnych gleby testowej S1
Opracowanie własne

Parametr	Jm	Wartość				
		S1	PM	PM(B1)	PM(B2)	PM(B3)
pH	-	6,69	6,23	7,28	6,69	6,67
EC	μS/cm	46,00	109,70	257,00	110,9	106,2
TOC	mg/kg s.m.	220,00	476,00	453,00	718,00	444,00
As	mg/kg s.m.	0,11	0,52	0,79	0,23	0,25
Cd	mg/kg s.m.	0,08	0,57	0,73	0,44	0,44
Cr	mg/kg s.m.	<0,03	0,05	0,09	0,05	0,04
Cu	mg/kg s.m.	0,14	0,70	1,71	0,41	0,51
Ni	mg/kg s.m.	<0,05	0,07	0,11	0,05	0,04
Pb	mg/kg s.m.	0,90	9,70	19,26	7,40	6,54
Zn	mg/kg s.m.	4,30	18,32	19,18	17,66	16,40

Analiza wykazała, że oznaczona zawartość metali ciężkich, tj.: As, Cd, Cu i Pb w próbkach PM(B1), stabilizowanych nadwęglanem sodu, mieściła się w zakresie od 0,73 do 19,26 mg/kg s.m i była nawet trzykrotnie większa od zawartości tych metali w próbkach PM(B2) z dodatkiem nadtlenku wapnia (0,23-7,40 mg/kg s.m.) oraz próbkach

PM(B3) stabilizowanych wodorotlenkiem wapnia (0,25-6,54 mg/kg s.m.). Zawartość Zn w próbce PM(B1) wyniosła 19,18 mg/kg s.m. i była widocznie większa od pozostałych, tj.: 17,66 mg/kg s.m. dla PM(B2) oraz 16,40 mg/kg s.m. dla PM(B3). Z kolei oznaczone wartości stężeń Cr i Ni w próbce PM(B1) wyniosły odpowiednio 0,09 i 0,11 mg/kg s.m. i były dwukrotnie większe od zawartości tych pierwiastków w próbkach PM(B2) i PM(B3), tj.: 0,05 i 0,04 mg/kg s.m.

Próbka gleby stabilizowana nadwęglanem sodu charakteryzowała się ponadto najwyższą wartością przewodności elektrycznej właściwej, wskazując na stopień jej zasolenia. Uzyskane wyniki badań wykazały, że odczyn badanych próbek zmieniał się od obojętnego do lekko zasadowego, przy czym największą wartość pH 7,28 uzyskano dla PM(B1), a najmniejszą pH 6,23 dla próbki PM. Jednocześnie, największy wzrost stężenia rozpuszczalnego węgla organicznego TOC (718 mg/kg s.m.) odnotowano w próbce PM(B1), gdzie dochodziło do powolnego wydzielania się H₂O₂ z substancji stabilizującej do środowiska wodno-glebowego. Wartości TOC w próbkach PM(B2) i PM(B3) wynosiły odpowiednio 110,9 i 106,2 mg/kg s.m. i były zbliżone do próbki PM (109,70 mg/kg s.m.).

Wyniki badań składników chemicznych oznaczonych w ekstraktach wodnych z gleby S2 przedstawiono w Tab. 44.

Tab. 44 Wyniki badań parametrów fizykochemicznych oznaczonych w ekstraktach wodnych gleby testowej S2
Opracowanie własne

Parametr	Jm	Wartość				
		S2	PM	PM(B1)	PM(B2)	PM(B3)
pH	-	6,81	6,66	7,68	7,17	7,09
EC	μS/cm	54,00	59,30	108,80	85,10	72,50
TOC	mg/kg sm	150,00	349,00	375,00	382,00	295,00
As	mg/kg sm	0,14	0,62	1,48	0,42	0,44
Cd	mg/kg sm	0,06	0,12	0,15	0,15	0,15
Cr	mg/kg sm	<0,03	0,03	0,04	0,03	0,03
Cu	mg/kg sm	0,15	0,44	0,93	0,45	0,41
Ni	mg/kg sm	<0,05	0,04	0,04	0,03	0,03
Pb	mg/kg sm	0,82	4,15	5,37	3,44	3,89
Zn	mg/kg sm	13,00	25,62	29,42	28,20	28,13

Analiza badań ekstraktów wodnych z gleby S2 wykazała podobne tendencje zwiększania i zmniejszania się stężeń metali ciężkich w porównaniu do próbek gleby S1. Zawartość As, Cu i Pb w PM (B1) mieściła się w zakresie (0,93-5,37 mg/kg s.m.) i była wyższa od zawartości tych pierwiastków w próbkach PM(B2), tj.: 0,42-3,44 mg/kg s.m. oraz PM(B3), tj.: 0,41-3,89 mg/kg s.m. Oznaczone stężenia Zn w próbkach z dodatkiem odpadów stabilizowanych mieściły się w zakresie od 28,13 do 29,42 mg/kg s.m. i były tylko nieznacznie większe od wartości charakterystycznych dla próbki PM (25,62 mg/kg s.m.). Oznaczone stężenia pozostałych metali ciężkich tj. Cd, Cr i Ni, były porównywalne we wszystkich analizowanych próbkach.

Podobnie, jak w przypadku próbek uzyskanych z gleby S1, największe zwiększenie stężenia TOC odnotowano dla próbki PM(B2), stabilizowanej nadwęglanem wapnia

(382 mg/kg s.m.), a największą wartość przewodności elektrycznej właściwej (EC) dla próbki PM(B1) stabilizowanej nadwęglanem sodu 108,80 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

7.5.3 Ocena wpływu stabilizowanych odpadów biodegradowalnych na biodostępność fosforu

W celu określenia ilości fosforu w postaci biodostępnej dla roślin, przeprowadzono analizę parametrów fizykochemicznych ekstraktów wodnych odpadów biodegradowalnych przed ich stabilizacją chemiczną oraz po ich spaleniu, a także analizę gleb testowych z dodatkiem odpadów. Sposób przygotowania roztworów ekstrakcyjnych oraz metodykę badawczą opisano w Rozdz. 6.5. Zastosowana metodyka badawcza wg Egnera-Rhiema, jest powszechnie stosowaną w Polsce metodą do oceny zawartości fosforu przyswajalnego w glebach. Zakłada się, że formy fosforu ekstrahowane za pomocą roztworu mleczanu wapnia ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CaO}_6$) ściśle odpowiadają ilości fosforu przyswajalnego dla roślin. Używany do ekstrakcji roztwór jest dobrze zbuforowany, zarówno do jonów wodorowych jak i jonów wapniowych, które w istotny sposób wpływają na rozpuszczalność związków fosforu w glebie.

Wyniki badań przedstawiające zawartość fosforu biodostępnego, w uzyskanych ekstraktach wodnych surowego pomiotu drobiowego PM oraz trzech próbek popiołów K1, K2 i K3 (Rozdz. 7.2) przedstawiono w Tab. 45.

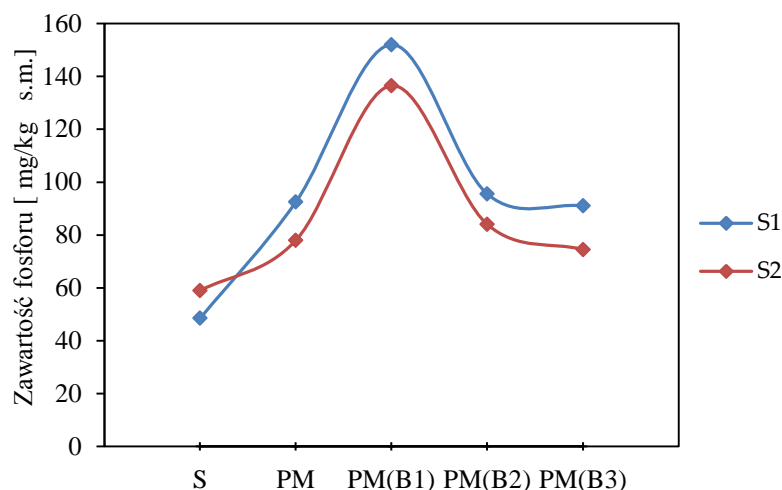
Tab. 45 Wyniki badań zawartości fosforu w formie biodostępnej oznaczonego metodą Egnera-Rhiema w próbkach odpadów biodegradowalnych
Opracowanie własne

Próbka	Wynik, mg/kg s.m.
PM	7800*
K1	200
K2	545
K3	7340 ³⁾

*oznaczono poprzez rozcieńczenie próbki wodą dejonizowaną 1:3 (v/v)

Oznaczona zawartość fosforu dla ekstraktu próbki surowej PM wynosiła 7800 mg/kg i była większa od ilości P_t w ekstraktach wodnych z próbki PM. tj.: 6820 mg/kg (Tab. 42). Badania wykazały, że stężenie fosforu w ekstraktach popiołów z pomiotu drobiowego zmniejszało się wraz ze wzrostem temperatury spalania próbki, przy założonym czasie spalania równym 5 h. Największą zawartość fosforu uzyskano w popiołach pomiotu drobiowego dla próbki K3, spalanej w temperaturze 500°C, a najmniejszą dla próbki K1 spalanej w temperaturze 900°C, odpowiednio 7340 i 200 mg/kg. Zawartość fosforu oznaczona metodą Egnera-Rhiema w próbkach popiołów była znacznie większa niż zawartość fosforu w wyciągach wodnych tych próbek (Tab. 42).

Wyniki zawartości fosforu w formie biodostępnej dla roślin, dla frakcji rozpuszczalnej w roztworze zbuforowanego mleczanu wapnia, w próbkach gleb testowych S1 i S2 oraz ich mieszankach z odpadami biodegradowalnymi przedstawiono na Rys. 51.



Rys. 51 Wpływ dodatku stabilizowanych odpadów biodegradowalnych do gleb testowych na zawartość fosforu w formie biodostępnej oznaczonego metodą Egnera-Rhiema
Opracowanie własne

Analiza wykazała, widoczny wpływ dodatku nadwęglanu sodu PM(B1) na wzrost stężenia biodostępnego fosforu w formie biodostępnej. Uzyskana wartość tego pierwiastka w próbkach PM(B1) wynosiła 152 mg/kg dla S1 oraz 136 mg/kg dla S2 i była prawie dwukrotnie większa niż w próbkach PM z dodatkiem surowego pomiotu drobiowego, wynosząc odpowiednio 92,5 i 78,00 mg/kg. Uzyskane wartości były także większe od próbek PM(B2) stabilizowanych nadtlenkiem wapnia, tj.: 95,5 mg/kg dla S1 i 84,00 mg/kg dla S2 oraz próbek PM(B3) z dodatkiem wodorotlenku wapnia tj. 91,00 mg/kg dla S1 i 74,50 mg/kg. Otrzymane wyniki były porównywalne dla dwóch gleb testowych.

7.6 Ocena wzrostu roślin testowych na glebach z dodatkiem stabilizowanych odpadów biodegradowalnych

Badania fitotoksyczności mieszanek gleb testowych z dodatkiem odpadów biodegradowalnych (przed i po ich stabilizacji chemicznej), prowadzono zgodnie z metodą opisaną w Rozdz. 6.6. Wyniki badań mieszanek glebowych porównano do wartości uzyskanych dla gleb testowych S1 i S2 i odniesiono do wartości otrzymanych dla podłoża kontrolnego S0, którego opis zawarto w Rozdz. 6.1. Obliczony zgodnie z równaniem (38) procentowy wskaźnik względnego kiełkowania (RSG) organizmów wskaźnikowych tj. rzeżuchy pospolitej (*L. sativum.*), gorczycy białej (*S. alba*) oraz sorgo (*S. bicolor*), przedstawiono w Tab. 46.

Tab. 46 Obliczona wartość wskaźnika względnego kiełkowania (RSG) na glebach testowych i ich mieszankach z odpadami biodegradowalnymi

Opracowanie własne

Symbol	Gleba S1			Gleba S2		
	<i>S. alba</i>	<i>L. sativum</i>	<i>S. bicolor</i>	<i>S. alba</i>	<i>L. sativum</i>	<i>S. bicolor</i>
S	80,00	83,33	86,67	80,00	83,33	90,00
PM	90,00	86,67	93,33	83,33	90,00	93,33
PM(B1)	86,67	90,00	93,33	93,33	90,00	93,33
PM(B2)	90,00	93,33	100,00	96,67	96,67	100,00
PM(B3)	93,33	90,00	93,33	93,33	96,67	96,67

Analiza wyników badań na podłożu kontrolnym S0 wykazała 100 % kiełkowania, co świadczy o dobrej jakości zastosowanych nasion organizmów wskaźnikowych. Wyniki badań dla gleb testowych S1 i S2 (80-90%) były nawet 20 % niższe w porównaniu do próbek S0. Najniższym wskaźnikiem kiełkowania RSG charakteryzowały się nasiona *S.alba* na glebie S1 (88,00 %) i S2 (89,33 %), a najwyższe wskaźniki obliczono dla *S. bicolor*, dla tych samych próbek odpowiednio 93,33 i 94,67 %. Obliczone wartości wskaźnika kiełkowania dla mieszanek glebowych z dodatkiem odpadów stabilizowanych zmieniały się w zakresie 86,67-93,33 % dla PM(B1), 90,00-100,00 % dla PM(B2) oraz 90,00-96,67 % dla PM(B3).

Wyniki przeprowadzonej jednoczynnikowej analizy wariancji (ANOVA) wobec zmiennej ilościowej tj.: długość korzenia oraz hypokotyłu dla poszczególnych organizmów wskaźnikowych, na zmienną grupową (rodzaj zastosowanej gleby testowej i jej mieszanki z odpadem) pozwoliły na ocenę istotności różnic pomiędzy średnimi w badanych grupach, co przedstawiono w Tab. 47.

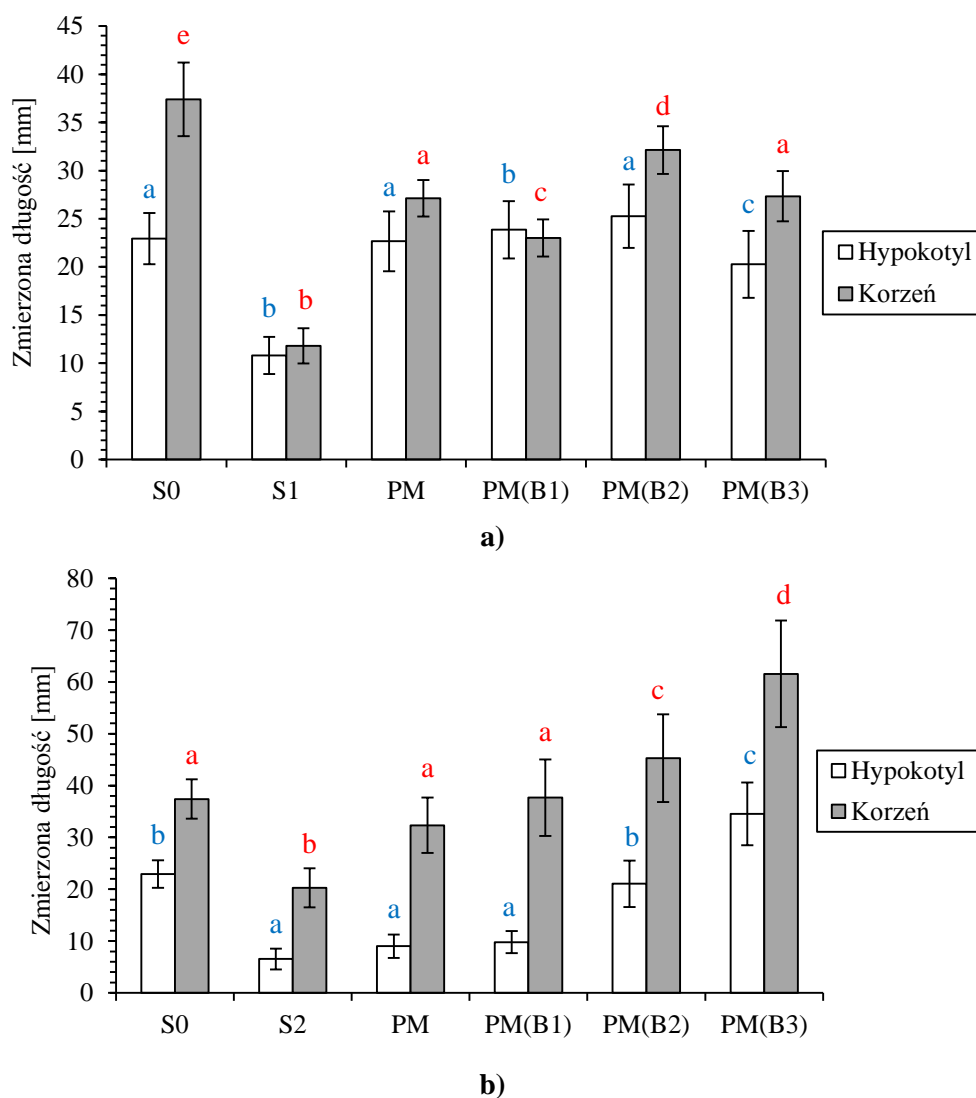
Tab. 47 Wyniki testu ANOVA dla oceny wzrostu organizmów wskaźnikowych na glebach testowych i ich mieszankach z odpadami biodegradowalnymi

Opracowanie własne

Organizm wskaźnikowy	Gleba	Badany parametr	SS	df	MS	F	p
<i>Lepidium sativum</i>	S1	L _R	11787,69	5	2357,54	166,901	<0,001
		L _H	11872,49	5	2374,50	150,104	<0,001
	S2	L _R	6965,96	5	1393,19	65,934	<0,001
		L _H	11787,69	5	2357,54	166,901	<0,001
<i>Sinapis alba</i>	S1	L _R	5699,60	5	1139,92	179,717	<0,001
		L _H	6243,17	5	1248,63	91,385	<0,001
	S2	L _R	14200,6	5	2840,1	59,025	<0,001
		L _H	8759,56	5	1751,91	135,043	<0,001
<i>Sorghum bicolor</i>	S1	L _R	1965,69	5	393,14	24,049	<0,001
		L _H	54,856	5	10,971	2,395	0,044
	S2	L _R	2971,07	5	594,21	41,097	<0,001
		L _H	207,022	5	41,404	4,0809	0,003

R - długość korzenia, H - długość hypokotyłu, SS - suma kwadratów; df - stopnie swobody, MS - średni błąd kwadratowy

Przeprowadzona analiza wykazała, że dodatek odpadów biodegradowalnych po stabilizacji chemicznej z zastosowaniem $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$, CaO_2 i $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miał znaczący wpływ na wzrost organizmów wskaźnikowych, a uzyskane wyniki badań dla wyznaczonych wartości L_R i L_H były istotne statystycznie ($p < 0,05$). W celu porównania poszczególnych grup badawczych, przeprowadzono analizę post-hoc z zastosowaniem testu Tukeya HSD. Zmierzone wartości średniej długości korzenia i hypokotyłu dla *S.alba* przedstawione zostały na Rys. 52ab.



Rys. 52 Wyznaczona długości korzenia i hypokotyłu *Sinapis alba*. Słupki oznaczają średnią wartość \pm SD, n=15: a) gleba S1, b) gleba S2. Różne litery oznaczają istotne różnice między obiektami, zgodnie z testem Tukey'a przy $\alpha < 0,05$.

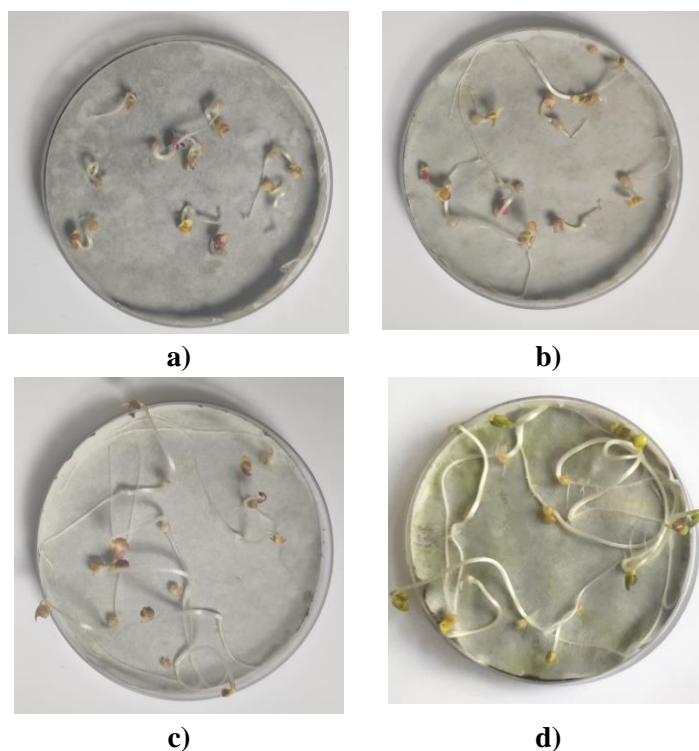
Opracowanie własne

Badania wykazały, że dodatek substancji stabilizujących miał pozytywny wpływ działania na wzrost *S. alba*. W przypadku gleby S1 uzyskano niewielkie zahamowanie wzrostu korzenia w próbce PM(B1), stabilizowanej nadwęglanem sodu. Najbardziej skutecznym dodatkiem do gleby S1 okazał się nadtlenek wapnia, który zwiększał wzrost korzenia z 10,80 mm dla S1 do 32,13 mm dla PM(B2), a wzrost hypokotyłu z 10,80 mm dla S1 do 25,27 mm dla PM(B2). Uzyskane wyniki badań były porównywalne do

pozostałych próbek PM, PM(B1) i PM(B3), dla których zmierzona wartość średniej długości korzenia mieściła się w granicach 23,00-27,33 mm, natomiast średnia długość części zielonej roślin wynosiła od 20,27 do 25,27 mm. Średnia długość korzenia dla podłoża kontrolnego S0 wyniosła 37,40 mm i była znacznie większa niż w przypadku pozostałych próbek.

Wyniki badań otrzymane dla gleby S2 wykazały, że średnie długości korzenia (20,27 mm) i hypokotylu (6,53 mm) były znacznie niższe od wartości uzyskanych dla gleby z dodatkiem odpadu surowego PM tj.: 32,33 i 9,00 mm oraz mieszanek glebowych z dodatkiem odpadów stabilizowanych substancjami nadtlenowymi PM(B1) i PM(B2), których wartości mieściły się w graniach 37,67-45,27 mm dla korzenia oraz 9,80-21,07 mm dla hypokotylu. Ponadto, przeprowadzone badania wykazały, że najlepsze wyniki dla gleby S2 uzyskano dla próbek PM(B3) z dodatkiem wodorotlenku wapnia.

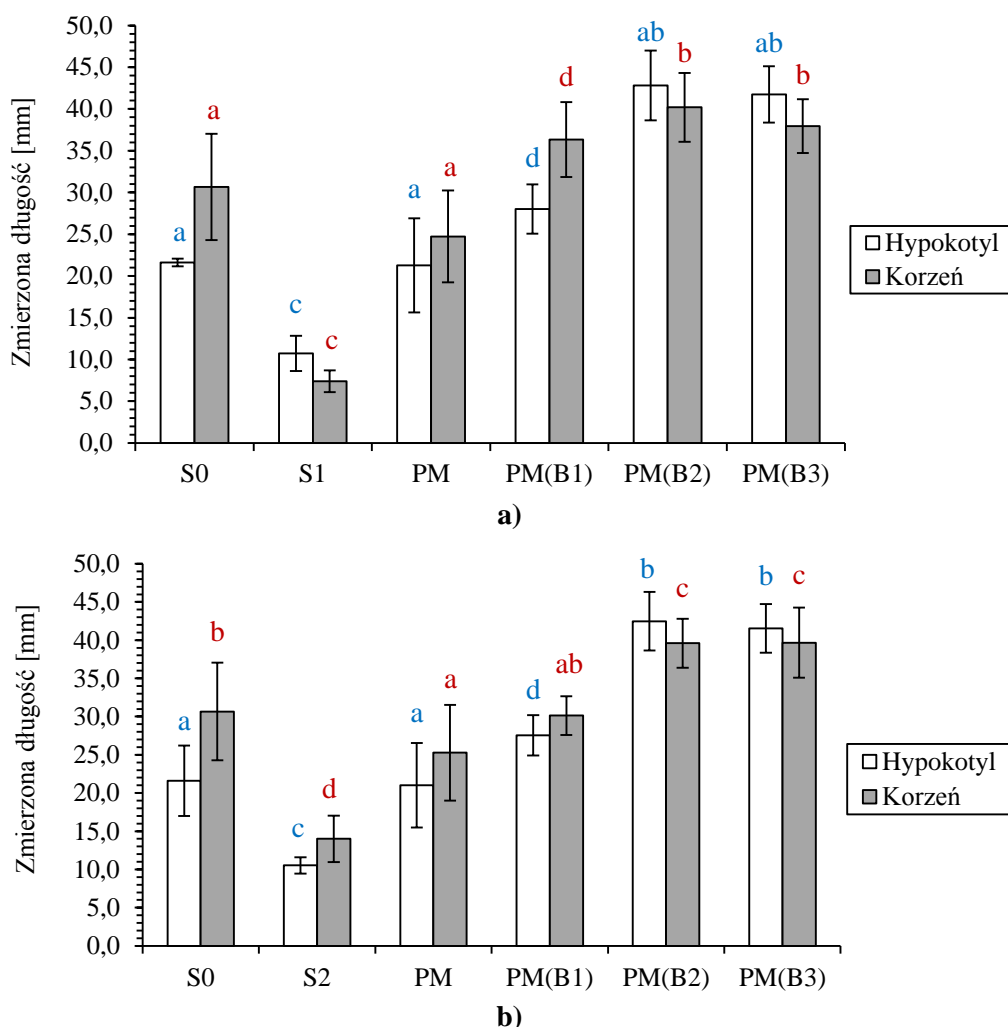
Wybrane fotografie płytek Petriego z nasionami *S. alba* po 72h inkubacji na badanych podłożach glebowych przedstawiono na Rys 53a-d.



Rys. 53 Przykładowe fotografie *Sinapis alba* uzyskanych na płytkach Petriego wobec testowanych podłoży glebowych: a) S2; b) PM; c) PM(B1); d) PM(B2)

Fot. własne

Zmierzone wartości średniej długości korzenia i hypocotyłu dla *L. sativum* przedstawiono na Rys. 54ab.



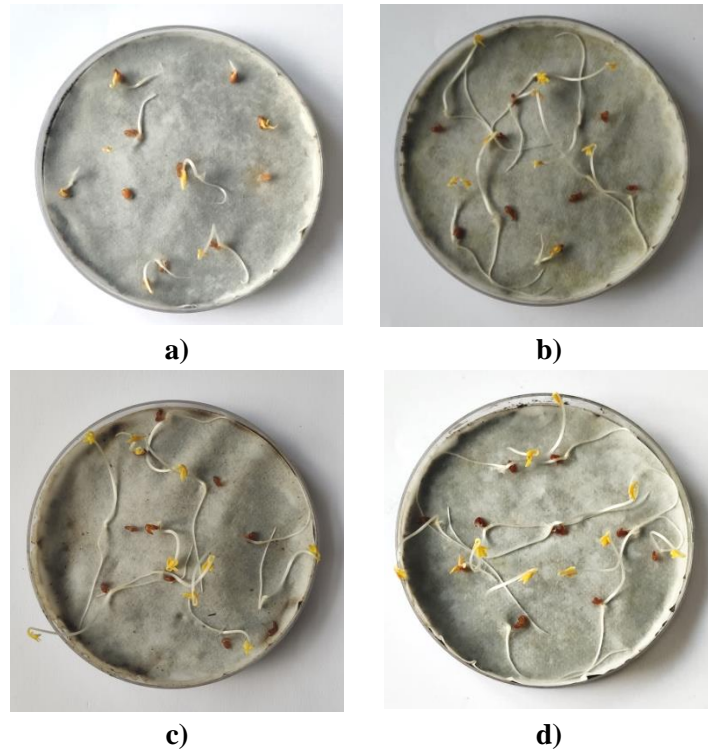
Rys. 54 Wyznaczona długości korzenia i hypocotyłu *Lepidium sativum*. Słupki oznaczają średnią wartość \pm SD, n=15: a) gleba S1, b) gleba S2. Różne litery oznaczają istotne różnice między obiektami, zgodnie z testem Tukey'a przy $\alpha < 0,05$.

Opracowanie własne

Przeprowadzone badania fitotoksyczności wskazały podobną tendencję wzrostu *Lepidium sativum* na dwóch rodzajach gleb testowych. Dodatek odpadów surowych, wpływał stymulująco na wzrost rzeżuchy pospolitej, której średnia długość hypocotyłu i korzenia na glebie S1 wyniosła odpowiednio 10,74 i 7,40 mm, natomiast w próbce PM osiągnęła wartości 21,27 i 24,74 mm. Analiza wykazała, że stabilizacja odpadów związkami nadtlenowymi, stymulowała wzrost *L. sativum*, której zmierzone długości korzenia i hypocotyłu dla próbki PM(B1) były równe 28,00 i 36,33 mm, a dla próbki PM(B2) osiągnęły długość 42,89 i 40,20 mm. Uzyskane wyniki były porównywalne z wartościami otrzymanymi dla gleby S2. Największy przyrost *L. sativum* obserwowano dla próbki PM(B2); odpowiednio 42,47 i 39,60 mm, a najmniejszy dla PM(B1), tj.: 27,53 mm i 30,13 mm. Zmierzone długości hypocotyłu i korzeni roślin na glebie testowej S2 wynosiły 10,53 i 14,00 mm. Ponadto, badania wykazały, że dodatek $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wpływał

stymulująco na wzrost badanych organizmów wskaźnikowych i był zbliżony do efektów uzyskanych dla próbki PM(B2), stabilizowanej nadtlutkiem wapnia tj. 41,53 i 39,67 mm.

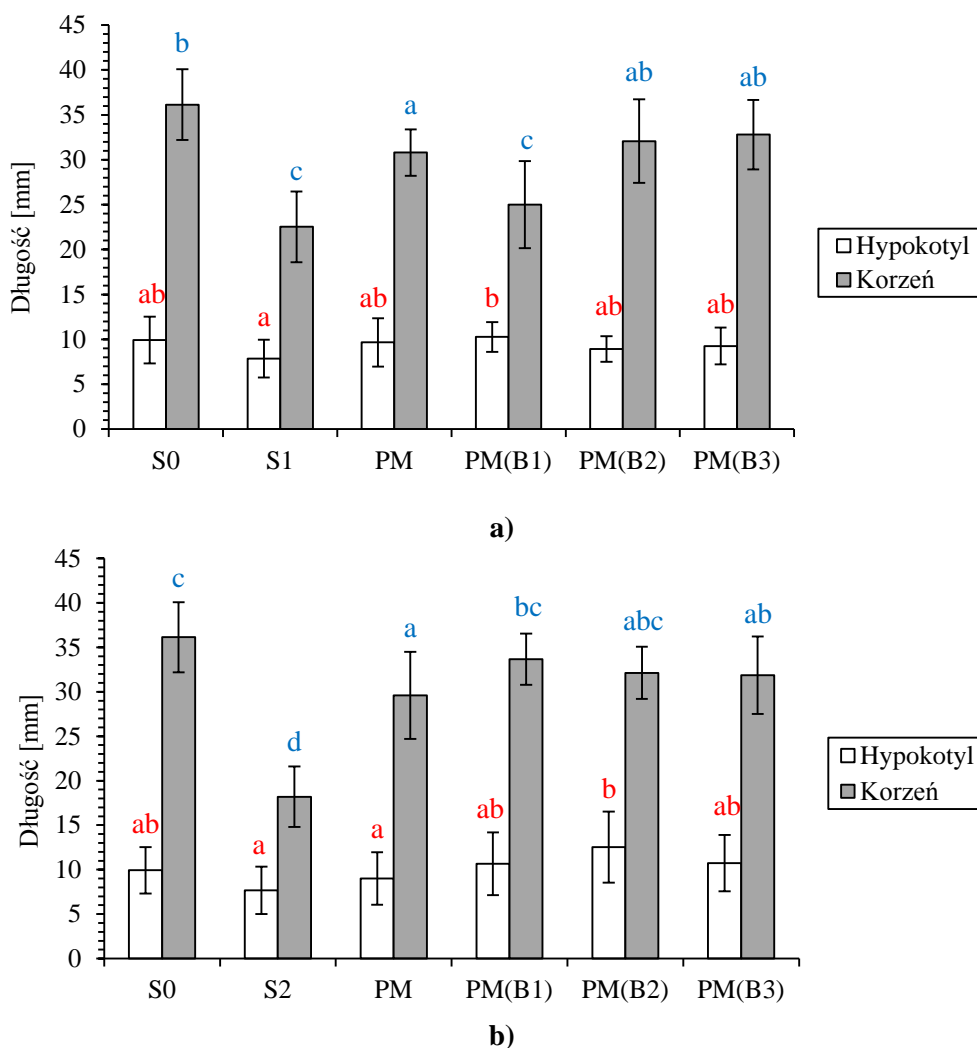
Wybrane fotografie płytek Petriego z nasionami *L. sativum* po 72 h inkubacji na badanych podłożach glebowych przedstawiono na Rys 55 a-d.



Rys. 55 Przykładowe fotografie *Lepidum sativum* uzyskanych na płytkach Petriego wobec testowanych podłoży glebowych: a) S2; b) PM; c) PM(B1); d) PM(B2)

Fot. własne

Na Rys. 56ab przedstawiono średnie wartości długości korzenia i hypokotyłu dla *S. bicolor*. Uzyskane wyniki badań wskazują na niski przyrost części naziemnej *S. bicolor* w porównaniu do długości korzenia. Badania dla dwóch gleb testowych, wykazały porównywalne tendencje wzrostu roślin w zależności od zastosowanej mieszanki glebowej

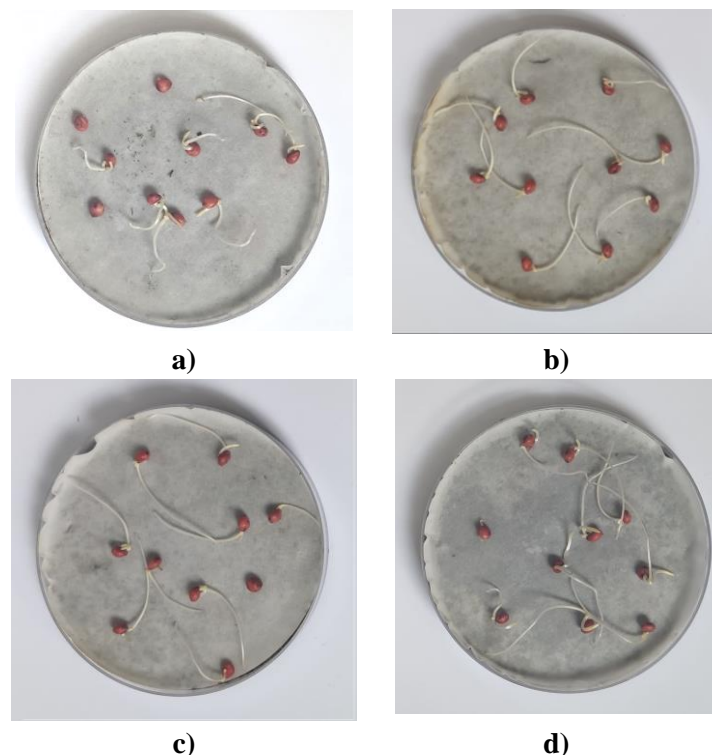


Rys. 56 Wyznaczona długości korzenia i hypokotyłu *Sorghum bicolor*. Słupki oznaczają średnią wartość \pm SD, n=15: a) gleba S1, b) gleba S2. Różne litery oznaczają istotne różnice między obiektami, zgodnie z testem Tukey'a przy $\alpha < 0,05$.
Opracowanie własne

Zmierzone długość korzeni wyniosły średnio 22,53 mm dla S1 oraz 18,20 mm dla S2 i były znacząco mniejsze od wartości uzyskanych dla mieszanek glebowych z dodatkiem odpadów surowych PM, odpowiednio 30,80 i 29,60 mm oraz stabilizowanych za pomocą $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ (25,00 i 33,67 mm) i CaO_2 (32,07 i 32,13 mm). Uzyskane wyniki badań dla próbek PM(B3) z dodatkiem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ były porównywalne i wyniosły 32,80 mm dla S1 i 32,13 mm dla S2.

Najwyższą wartość długości hypokotyłu *S. bicolor*, oznaczonego na glebie S1 uzyskano dla próbki PM(B1), tj.: 10,27 mm, a na glebie S2 dla próbki PM(B2), tj.: 12,53 mm. Długości części zielonych *S. bicolor*, dla pozostałych próbek testowanych, były porównywalne i mieściły się w zakresie 7,87-9,67 mm dla S1 oraz 7,67-10,73 dla S2.

Wybrane fotografie płytek Petriego z nasionami *S. bicolor* po 72 h inkubacji na badanych podłożach glebowych przedstawiono na Rys 57a-d.



Rys. 57 Przykładowe fotografie *Sorghum bicolor* uzyskanych na płytkach Petriego wobec badanych podłoży gleb: a) S2; b) PM; c) PM(B1); d) PM(B2)
Opracowanie własne

Wyniki procentowego współczynnika wzrostu korzenia (I_R) i hypocotyłu (I_H) organizmów wskaźnikowych przedstawiono w Tab. 48.

Tab. 48 Wyznaczone wartości współczynników wzrostu korzenia (I_R) i hypocotyłu (I_H) wobec organizmów wskaźnikowych na testowanych podłożach gleb
Opracowanie własne

Badana gleba		I_R [%]			I_H [%]		
		<i>S. alba</i>	<i>L. sativum</i>	<i>S. bicolor</i>	<i>S. alba</i>	<i>L. sativum</i>	<i>S. bicolor</i>
S1	PM	56,51	49,69	26,95	52,35	70,08	18,28
	PM(B1)	48,70	61,79	10,00	54,75	79,63	23,05
	PM(B2)	63,28	75,00	29,83	57,26	81,59	11,57
	PM(B3)	56,83	74,36	31,40	46,71	80,49	14,75
S2	PM	37,22	44,59	14,44	27,78	50,00	38,51
	PM(B1)	46,11	53,54	27,81	33,67	61,86	45,94
	PM(B2)	55,15	64,65	38,56	69,15	75,27	43,36
	PM(B3)	67,01	64,71	28,26	81,18	74,72	42,89

	<25%	bardzo niski
	25-45%	niski
	45-60%	średni
	60-70%	wysoki
	>70%	bardzo wysoki

Analiza przedstawionych danych wykazała dodatni wskaźnik wzrostu korzenia i hypokotyłu roślin w odniesieniu do gleb testowych S1 i S2. Najwyższy wskaźnik stymulacji wzrostu korzenia $I_R > 70\%$ dla gleby S1, odnotowano dla mieszanek PM(B2) i PM(B3) wobec *L. sativum*. Wysokie wartości $I_R > 60\%$ wobec *L. sativum* uzyskano dla próbki PM(B1) na glebie S1 oraz dla próbek PM(B2) i PM(B3) na glebie S2. Wskaźnik I_R wobec *S. alba* dla uzyskanych mieszanek gleb uznano jako wysoki i umiarkowany. Bardzo wysoką wartość wskaźnika wzrostu hypokotyłu I_H od 70,08 do 81,59% uzyskano dla *L. sativum*, z wyjątkiem mieszanek PM i PM(B1) na glebie S2, odpowiednio 50,00 i 61,86%. W przypadku *S. alba* najwyższym wskaźnikiem I_H charakteryzowały się mieszanki na glebie S2 tj. PM(B2) i PM(B3), odpowiednio 69,15 i 81,18%. Wartości wskaźników wobec *S. bicolor* mieściły się w zakresie: 10,00-38,56% dla I_R oraz 11,57-45,94% dla I_H i były zdecydowanie niższe od wskaźników wyznaczonych dla pozostałych organizmów *S. alba* oraz *S. lativum*. Ponadto zauważono, że roślina ta wykazywała lepszy wzrost na glebie S2.

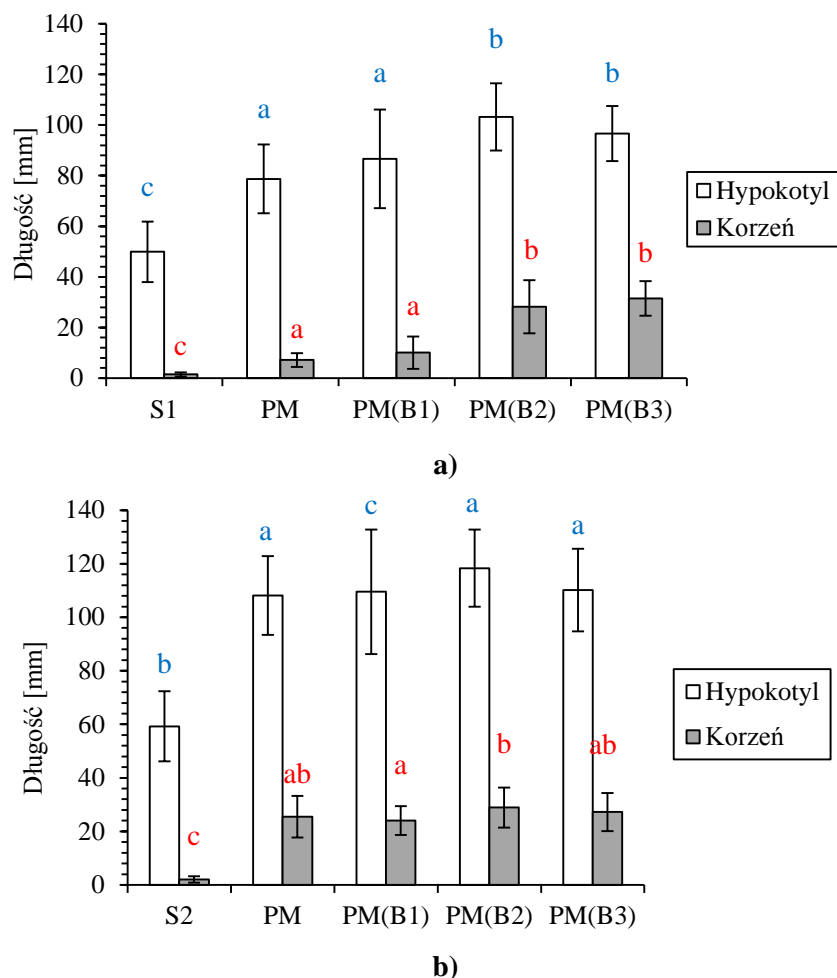
Weryfikacja wyników badań fitotoksyczności dla trzech organizmów wskaźnikowych została potwierdzona badaniem wzrostu biomasy z zastosowaniem nasion mieszanki traw, zgodnie z metodyką opisaną w Rozdz. 6.6. Wyniki przeprowadzonej jednoczynnikowej analizy wariancji (ANOVA) wobec zmiennej ilościowej, tj.: długość korzenia oraz hypokotyłu traw na zmienną grupową (rodzaj zastosowanej gleby testowej i jej mieszanki z odpadem) pozwoliły na ocenę istotności różnic pomiędzy średnimi w badanych grupach, co przedstawiono w Tab. 49.

Tab. 49 Wyniki testu ANOVA dla oceny wzrostu mieszanki traw na glebach z dodatkiem odpadów biodegradowalnych
Opracowanie własne

Gleba	Badany parametr	SS	df	MS	F	p
S1	L_R	28499,30	4,00	7124,82	172,27	<0,001
	L_H	68918,97	4,00	17229,74	76,44	<0,001
S2	L_R	19580,77	4,00	4895,19	123,19	<0,001
	L_H	90052,77	4,00	22513,19	81,86	<0,001

L_R - długość korzenia, L_H - długość hypokotyłu, SS - suma kwadratów, df - stopnie swobody, MS - błąd średni kwadratowy

Przeprowadzona analiza wykazała, że dodatek odpadów biodegradowalnych, w postaci pomiotu drobiowego, przed i po stabilizacji chemicznej, z zastosowaniem substancji stabilizujących $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$, CaO_2 i $Ca(OH)_2$ miał znaczący wpływ na wzrost testowanych roślin. Uzyskane wyniki badań dla L_R i L_H były istotne statystycznie ($p < 0,05$), co pozwoliło na porównanie poszczególnych grup badawczych z zastosowaniem analizy post-hoc (test Tukey'a HSD). Wyniki badań długości hypokotyłu oraz korzenia traw przedstawiono na Rys. 58.



Rys. 58 Wyznaczona długości korzenia i hypokotyłu mieszanki traw. Słupki oznaczają średnią wartość \pm SD, $n=40$ a) gleba S1, b) gleba S2. Różne litery oznaczają istotne różnice między obiektami, zgodnie z testem Tukeya przy $\alpha < 0,05$

Opracowanie własne

Badania wykazały, że dodatek pomiotu drobiowego wpłynął na dwukrotny przyrost hypokotyłu roślin tj.: z 49,90 dla próbki S1 do 78,70 mm dla próbki PM. Podobną tendencję wzrostu obserwowano w przypadku gleby S2 tj. z 59,25 do 108,10 mm dla PM. Stabilizacja odpadów z użyciem nadwęglanu sodu dla próbek PM(B1) wpłynęła nieznacznie na wzrost hypokotyłu roślin; odpowiednio 86,67 mm dla S1 oraz 109,53 mm dla S2 i była zbliżona do wyników próbek PM(B3) z dodatkiem wodorotlenku wapnia, odpowiednio 96,65 i 110,18 mm. Najbardziej skutecznym dodatkiem do gleby okazał się odpad stabilizowany nadtlenkiem wapnia, który w próbkach PM(B2) zwiększał przyrost części naziemnej roślin do 103,22 mm dla S1 oraz 118,40 mm dla S2. Dodatkowo wykazano, że największe przyrosty długości korzeni roślin uzyskano dla próbek PM(B3) i PM(B2), które wynosiły odpowiednio 31,47 i 28,23 mm dla gleby S1 oraz 27,25 i 28,90 mm dla gleby S2. Wyniki badań otrzymane dla pozostałych próbek tj.: PM i PM(B1) były porównywalne; 7,15 i 10,10 mm dla S1 oraz 25,47 i 24,07 mm dla S2.

Obliczone wartości procentowego współczynnika wzrostu korzenia (I_R) i hypokotyłu (I_H) dla mieszanki traw oraz wpływ dodatku odpadów stabilizowanych na przyrost biomasy przedstawiono w Tab. 50.

Tab. 50 Wyznaczone wartości współczynników wzrostu korzenia (I_R) i hypokotylu (I_H) wobec mieszanki traw na glebach testowych oraz ich mieszankach z odpadami
Opracowanie własne

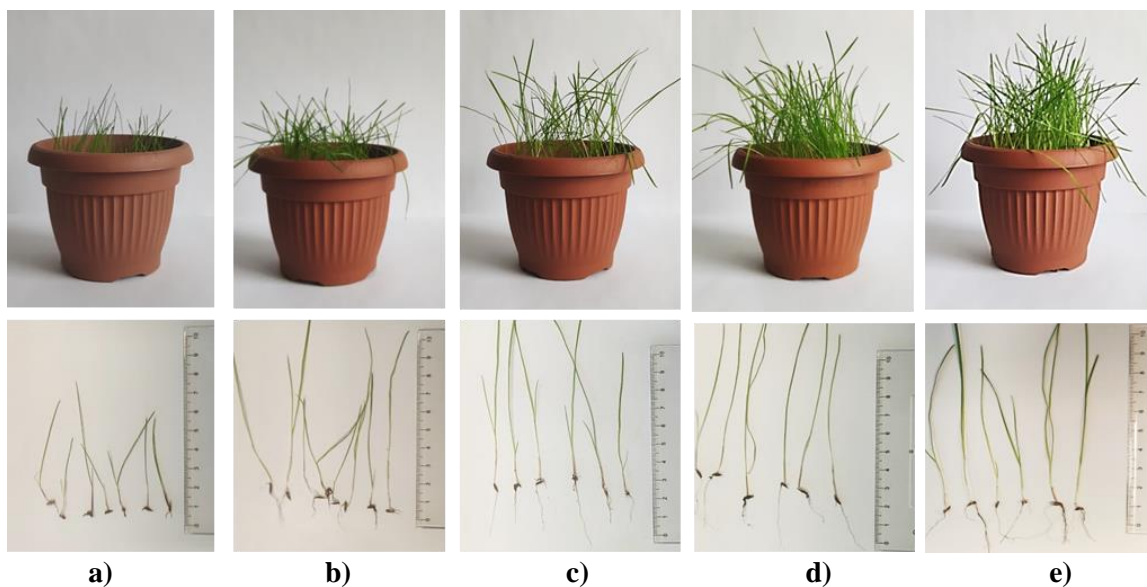
Badana gleba	Ilość biomasy [g]		I_R [%]	I_H [%]	
	świeżej	suszonej			
S1	S	0,45±0,05	0,10±0,01	-	-
	PM	1,19±0,06	0,23±0,03	79,44	36,59
	PM(B1)	1,48±0,06	0,28±0,04	85,45	42,43
	PM(B2)	1,84±0,07	0,35±0,03	94,79	48,37
	PM(B3)	1,71±0,06	0,33±0,03	95,33	51,66
S2	S	0,88±0,04	0,20±0,02	-	-
	PM	2,23±0,06	0,32 ±0,02	92,08	45,19
	PM(B1)	2,47±0,07	0,39±0,03	87,76	45,79
	PM(B2)	2,81±0,09	0,42±0,05	93,01	49,96
	PM(B3)	2,61±0,07	0,36±0,04	92,60	40,87

	<25%	bardzo niski
	25-45%	niski
	45-60%	średni
	60-70%	wysoki
	>70%	bardzo wysoki

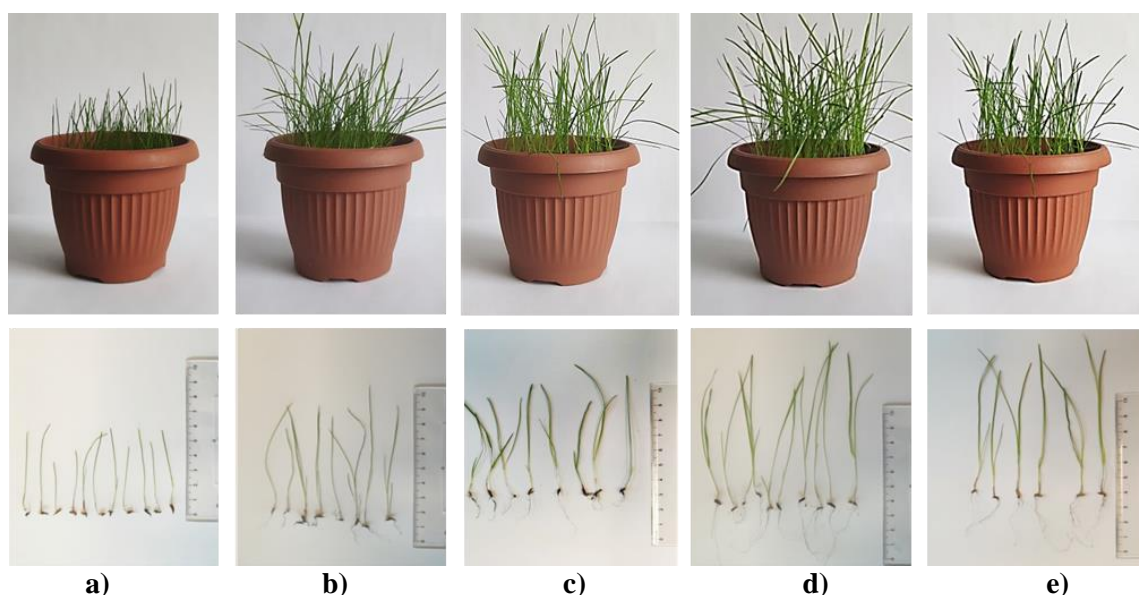
Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że dla wszystkich próbek gleb z dodatkiem odpadów biodegradowalnych, przed i po ich stabilizacji chemicznej, odnotowano bardzo wysoki wskaźnik stymulacji wzrostu korzenia I_R od 79,44-95,33 dla S1 oraz 87,76-92,60 % dla S2. Wyznaczony wskaźnik stymulacji hypokotylu na glebie S1 został uznany za średni dla PM(B2) i PM(B3) oraz niski dla PM i PM(B1). W przypadku oceny wzrostu korzenia roślin na glebie S2, obliczony wskaźnik I_H dla próbek PM, PM(B1) oraz PM(B2) określono jako średni, a dla próbki PM(B3) jako niski.

Średnia ilość świeżej i suszonej biomasy uzyskanej z hodowli mieszanek traw, na glebie testowej S1 wynosiła 0,445 i 0,10 g, natomiast na glebie S2, odpowiednio 0,88 i 0,20 g. Analiza wyników badań wykazała, że dodatek 2 % pomiotu drobiowego do gleb testowych, wpłynął na zwiększenie wydajności biomasy do wartości 1,19 g dla S1 oraz 2,47 g dla S2. Ponadto, badania wykazały, że stabilizacja odpadów z użyciem nadwęglanu sodu wpłynęła na nieznaczną poprawę ilości uzyskanej biomasy, w porównaniu do próbki PM, tj.: 1,48 g dla S1 i 2,47 g dla S2. Największy przyrost masy roślin zaobserwowano dla odpadów stabilizowanych nadtlenkiem wapnia PM(B2), gdzie uzyskano 1,84 g dla S1 i 2,81 g dla S2. Uzyskane wartości były tylko nieznacznie wyższe od wyznaczonej biomasy dla próbek PM(B3) z dodatkiem wodorotlenku wapnia, odpowiednio 1,71 i 2,61 g. Ponadto zauważono, że na glebie S2 o niższej zawartości metali ciężkich uzyskano prawie dwukrotny wzrost biomasy w porównaniu z glebą S1.

Fotografie wyhodowanych po 21 dniach roślin z nasion mieszanki traw, na testowanych glebach, z dodatkiem odpadów przed i po ich stabilizacji chemicznej przedstawiono na Rys. 59 i 60.



Rys. 59 Fotografie testów doniczkowych mieszanki traw na glebie testowej z terenu Huty Cynku „Miasteczko Śląskie”: a) S1; b) PM; c) PM(B1); d) PM(B2); e) PM(B3)
Fot. własne



Rys. 60 Fotografie testów doniczkowych mieszanki traw na glebie testowej z terenu Huty Metali Nieżelaznych „Szopienice”: a) S2; b) PM; c) PM(B1); d) PM(B2); e) PM(B3)
Fot. własne

Przeprowadzony test wzrostu mieszanki traw na glebach wzbogaconych odpadami stabilizowanymi PM(B1) i PM(B2) z dodatkiem 7,5 % $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ lub 8,0 % CaO_2 nie wpływał na odbarwienie lub zmianę koloru części zielonej roślin. Nie zaobserwowano również objawów nekrozy i chlorozy, jak również innych deformacji świadczących o negatywnym wpływie substancji stabilizujących na uprawę mieszanki traw. Wykazano, że w glebach zawierających większą ilość metali ciężkich tj. Cd, Pb i Zn uzyskano niższe parametry wzrostu roślin w próbkach PM(B1) z dodatkiem $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ w porównaniu do próbek PM(B2) oraz PM(B3) stabilizowanych CaO_2 lub $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

8 Dyskusja wyników przeprowadzonych badań

Przeprowadzone badania literaturowe wykazały możliwość wykorzystania odpadów biodegradowalnych, w postaci pomiotu drobiowego, do poprawy parametrów fizykochemicznych gleb, ubogich w składniki mineralne. Analiza danych zebranych przez Główny Urząd Statystyczny [9,10], jak również danych publikowanych przez EUROSTAT [15], wskazuje na problem odpowiedniego zagospodarowania odpadów z przemysłowej hodowli i chowu drobiu kurzego, których wielkość w Polsce szacowana jest na ponad 12 tys. Mg/rok (Tab. 2). Wykorzystanie tego rodzaju odpadów, jako nawozów organicznych, niesie ze sobą ryzyko skażenia środowiska wodno-glebowego, co podlega przepisom regulowanym przez krajowe akty prawne [1-4,122,127,128]. Ryzyko to jest związane z emisją szkodliwych gazów tj. NH_3 , NO , N_2O , H_2S , CO_2 i CH_4 [123-125] a także rozprzestrzenianiem się zanieczyszczeń chemicznych w tym metali ciężkich np. As, Cr, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb i Zn (Tab. 3), związków organicznych [52,126], czy też obecnych w odpadach farmaceutyków pochodzenia zwierzęcego [18-21].

Uzyskane w części eksperymentalnej pracy wartości parametrów fizykochemicznych odpadów biodegradowalnych, mieściły się w zakresie oznaczonym również przez innych badaczy (Tab. 16). W próbkach badanych odpadów, oznaczono szereg niezbędnych dla prawidłowego rozwoju roślin składników mineralnych takich jak: azot, fosfor, potas, wapń czy magnez, co stwarza możliwość wykorzystania tego rodzaju odpadów do biorekultywacji gleb, zdegradowanych działalnością przemysłową. Szczególną uwagę, zwrócono na wysoką zawartość fosforu, którego obecność w pomiotach drobiowych, może być alternatywą dla pozyskania tego pierwiastka z innych źródeł, niż naturalne i będące na wyczerpaniu skały fosforanowe [103,234,235].

W próbkach odpadów oznaczono niewielką ilość żelaza, cynku, miedzi i manganu, będących składnikami pasz, stosowanych podczas odchowu kur niosek, w okresie ich intensywnego rozwoju, tj. pomiędzy 11, a 16 tygodniem życia. Analiza składu mieszanki paszowej (Cargill Poland sp. z o.o.), stosowanej w trakcie prowadzenia badań, wykazała obecność 70 ppm związków manganu, 60 ppm cynku, 50 ppm żelaza oraz 8 ppm miedzi. Ponadto, badania składu chemicznego surowej próbki odpadu wykazały brak obecności arsenu, uznanego za pierwiastek bardzo toksyczny dla środowiska wodno-glebowego [236] oraz brak lub śladowe ilości ołowiu, chromu, niklu, kadmu i rtęci, których przekroczona zawartość w nawozach pochodzenia organicznego (odpowiednio 140, 100, 60, 5 i 2 ppm), jest ograniczona przepisami obowiązującego rozporządzenia [127].

Biorąc pod uwagę niską zawartość metali ciężkich, badany odpad w postaci pomiotu surowego, jak również uzyskanego z niego popiołu, można uznać za bezpieczny dla środowiska i niepowodujący ryzyka emisji szkodliwych metali ciężkich. Niemniej jednak, należy wziąć pod uwagę, że intensywne nawożenie gleb odpadami w postaci przemysłowego pomiotu drobiowego, w ilości od 5 do 10 Mg/ha, może w konsekwencji doprowadzić do kumulacji metali ciężkich w glebie, powyżej ich wartości progowych, określonych przez wymagania prawne [128]. Analiza przeprowadzonych wyników badań (Tab. 16) wykazała, że w przypadku długotrwałego wzbogacania gleb surowym odpadem

biodegradowalnym, istnieje ryzyko zanieczyszczenia gruntów i wód powierzchniowych związkami miedzi, niklu i cynku.

Skład chemiczny popiołów z pomiotów drobiowych różnił się znacząco i zależał od zastosowanej techniki spalania. Uzyskane wyniki badań optymalizacji procesu spalania odpadów biodegradowalnych wykazały, że kluczowym parametrem wpływającym na jakość otrzymanego popiołu była temperatura, co było zgodne z wynikami, prezentowanymi przez innych autorów [92,103]. Potwierdzono, że w temperaturze powyżej 500°C, węglan wapnia obecny w pomocie drobiowym ulega rozkładowi do tlenku wapnia, co obserwowano w oznaczeniu składników krystalicznych próbek popiołów, z wykorzystaniem metody dyfraktometrycznej (Tab. 20). Jak wynika z przeprowadzonych badań składu chemicznego popiołów, zawartość P₂O₅ wzrastała wraz z podwyższeniem temperatury spalania w zakresie od 25 % (500°C) do 33 % (900°C). Dla porównania, w badaniach prowadzonych przez Blake i in. [107] zawartość P₂O₅ w popiołach uzyskanych ze spalania pomiotów brojlerów, w temperaturze 500 °C wynosiła 23,09 %, natomiast stężenie P₂O₅ w popiołach uzyskanych ze spalania pomiotów drobiowych w instalacjach z kotłem fluidalnym, pracujących w temperaturze 750 °C, mieściło się w granicach 13,75-25,20 % (Tab 5). Wysoka zawartość tego pierwiastka świadczy o możliwości wykorzystania popiołów z pomiotów drobiowych, jako substytutów naturalnych fosforytów, które w swoim składzie zawierają od 29,3 do 39,40 % P₂O₅ [238]. Jak donoszą dane literaturowe, zawartość fosforu w popiołach z pomiotu drobiowego, spalane w temperaturze 400-900°C, może być także niższa, czego dowodem są badania przeprowadzone przez Huang i in. [109] od 4,5 do 7,5 % P₂O₅. Z kolei zawartość P₂O₅ w popiołach z pomiotów kurzych w badaniach prowadzonych przez innych autorów wynosiła 8,8-12,8 % w temperaturze 600°C oraz 12,5-14,8 % w 900°C [103].

Wyniki badań przedstawione w Rozdz. 7.2 potwierdziły, że spalanie pomiotów drobiowych jest najbardziej efektywne w temperaturze 500 °C, ze względu na najwyższą zawartość w popiołach fazy amorficznej w próbce. Obliczona zawartość amorficznego P₂O₅ w próbce spalanej w 500°C wynosiła 10,61 % i była ponad 25 % wyższa, niż w próbkach spalanych w 700 i 900°C. Wyznaczony stosunek fazy amorficznej do fazy krystalicznej popiołu, wynosił natomiast 1:3 w 500 °C, a w próbkach popiołów spalanych w temperaturach wyższych tj. 700 i 900°C odpowiednio 1:4 i 1:5. Przypuszcza się, że głównym składnikiem fosforu w fazie amorficznej mógł być niekrystaliczny fosforan(V) wapnia, opisany wzorem Ca₃(PO₄)₂ [239] Przydatność popiołów z pomiotów drobiowych jako nawozów o wysokiej koncentracji fosforu całkowitego wykazała, że zawartość tego pierwiastka w formie biodostępnej, w próbce spalanej w 500°C, była znacznie wyższa w porównaniu do próbek spalanych w 700 i 900 °C (Tab. 46). Metoda Egnera-Rhiema jest przeznaczona do oznaczenia przyswajalności fosforu w ekstraktach gleb [158,240,241] jednak należy podkreślić, że była także wykorzystywana do porównania zawartości biodostępnych form fosforu w popiołach, uzyskanych z osadów ściekowych i osadów dennych [234].

Przeprowadzone badania mikrobiologiczne surowego pomiotu drobiowego potwierdziły, że odpady pochodzenia zwierzęcego są traktowane jako źródło wysokiego ryzyka emisji zanieczyszczeń mikrobiologicznych i mogą zawierać olbrzymi ładunek

bakterii chorobotwórczych, wirusów, grzybów, pleśni, a także pasożytów jelitowo-żołądkowych [6,44,53-72]. Zawartość mikroorganizmów ogółem, w surowej próbce odpadu, wynosiła powyżej 10^8 jtk/g i była porównywalna do wyników prezentowanych przez innych badaczy [44-49]. Zgodnie z wymaganiami rozporządzenia [127] do najbardziej niepożądanych mikroorganizmów jakie mogą występować w nawozach organicznych, należą bakterie z rodziny *Enterobacteriaceae*, a oznaczona zawartość tych patogenów w próbce surowego odpadu wynosiła 10^7 jtk/g i mieściła się w granicach prezentowanych w badaniach literaturowych tj. 10^5 - 10^8 jtk/g. Wśród mikroorganizmów uznanych za najbardziej niepożądane, oznaczono bakterie z rodzaju *Escherichia coli*, brak było natomiast żywych jaj pasożytów jelitowo-żołądkowych (*Ascaris sp.* i *Trichuris sp.*). W próbce surowego odpadu nie wyizolowano także bakterii z rodzaju *Salmonella sp.*, co jest związane z procesem hodowli przemysłowej drobiu i koniecznością stosowania farmaceutyków, zapobiegających rozmnażaniu się mikroorganizmów chorobotwórczych wśród ptactwa [23,50]. Z tego też względu, ocena skuteczności biobójczej przedstawiona w części eksperymentalnej pracy doktorskiej, skupiła się tylko na efektywnej eliminacji bakterii *E. coli* z rodziny *Enterobacteriaceae*, do poziomu akceptowalnego tj. 10^3 jtk/g (tj.: $3 \log(\text{jtk/g})$), zgodnie z wymaganiami rozporządzenia [127]. Wstępne badania wpływu działania podwyższonej temperatury na liczbę bakterii *Enterobacteriaceae*, obecnych w pomiole drobiowym, wykazały, że nawet zastosowanie temperatury 70°C przez kilka godzin, może nie być wystarczające dla usunięcia mikroorganizmów chorobotwórczych do poziomu dopuszczalnego. Z tego powodu, konieczne jest pozostawienie odpadów na działanie wysokiej temperatury przez długi okres czasu lub ich stabilizacja z zastosowaniem dostępnych metod przetwarzania (Rozdz. 2.4) [73-75]. Za skuteczną technikę eliminacji szkodliwych mikroorganizmów oraz ich form przetrwalnikowych, uznaje się higienizację odpadów organicznych związkami wapnia, tj. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i CaO , podczas której dochodzi do wzrostu temperatury mieszaniny powyżej 70°C z równoczesnym wzrostem pH powyżej 12 [73,85,86]. Wadą procesu higienizacji jest znaczna utrata związków azotu, który w środowisku silnie alkalicznym, przechodzi do gazowego amoniaku, a wydzielający się NH_3 wpływa negatywnie na jakość powietrza i stan ekosystemów wodnych. Ponadto pod wpływem działania związków wapnia, w procesie higienizacji pomiotu drobiowego, tworzą się także nierozpuszczalne związki fosforu, które są niedostępne dla systemu korzeniowego roślin. Przeprowadzone w pracy badania stabilizacji chemicznej odpadów biodegradowalnych, z zastosowaniem innych niż tradycyjnie stosowane związki higienizujące miały na celu uzyskanie produktów bezpiecznych dla środowiska i możliwych do zagospodarowania w obszarze gruntów zdegradowanych przemysłowo.

Badania prowadzone z zastosowaniem związków, będących źródłem aktywnego tlenu i pozwalających na redukcję zanieczyszczeń mikrobiologicznych (Rozdz. 7.3.2) wykazały skuteczność działania dwóch substancji stabilizujących, tj.: nadtlenu wapnia i nadwęglanu sodu, w stężeniach od 3,5 do 10 % (m/v). W porównaniu do próbek stabilizowanych $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i CaO , uzyskany efekt biobójczy z zastosowaniem substancji stabilizujących $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oraz CaO_2 był powodowany wydzielaniem się nadtlenu wodoru, który stanowi produkt rozkładu tych substancji podczas zachodzącej reakcji hydrolizy, zgodnie z opisem przedstawionym w Rozdz. 4.2. Powstający H_2O_2 jest z kolei

źródłem rodników hydroksylowych $\bullet\text{OH}$, jednych z najsilniejszych utleniaczy, zdolnych do natychmiastowej reakcji z wieloma związkami organicznymi i nieorganicznymi. Badania literaturowe dowodzą, że tego rodzaju aktywne substancje nadtlenkowe mogą być wykorzystywane do oczyszczania pomiotów drobiowych, ścieków przemysłowych [174,198], gleby [191-195] i wód gruntowych poprzez utlenianie nawet bardzo złożonych i opornych na rozkład substancji organicznych. Uwalniane rodniki hydroksylowe są nie tylko zdolne do szybkiej dezaktywacji drobnoustrojów ale również do rozkładu niepożądanych w pomiole kurzym antybiotyków [178].

Przeprowadzone badania modelowe przy wykorzystaniu planu centralnego kompozycyjnego (Rozdz. 7.4), pozwoliły na utworzenie modelu matematycznego w zakresie oceny liczby bakterii *E. coli* w odpadach biodegradowalnych w funkcji stężenia substancji stabilizującej, temperatury prowadzenia procesu oraz długości prowadzenia procesu stabilizacji. Uzyskane wyniki pozwoliły na obliczenie współczynników determinacji, a zastosowanie ogólnego modelu liniowego (GLM) pozwoliło na estymację „równania prognozy” dla zmian wartości liczby *E. coli* w funkcji założonych parametrów wejściowych.

Wyniki badania optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych z użyciem nadwęglanu sodu wykazały, że liczba bakterii *E. coli* zmniejszyła się wraz ze wzrostem temperatury i czasem ekspozycji. Przy stałym stężeniu nadwęglanu sodu wynoszącym 7,5 % najniższą wartość liczby bakterii $< 2,3 \log(\text{jtk/g})$ uzyskano dla próbek inkubowanych w temperaturze powyżej 40°C , przez co najmniej 140 h. Najbardziej korzystny wynik, tj.: liczbę bakterii poniżej $3 \log(\text{jtk/g})$ otrzymano w próbkach o zawartości $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ nie mniejszej niż 8 % i czasie kontaktu powyżej 100 h. Obliczona wartość współczynnika determinacji dla pełnego modelu ($R^2=0,90$), wskazała na bardzo dobre dopasowanie modelu do danych doświadczalnych, a wysoka wartość współczynnika skorygowanego ($R^2_{\text{adj}}=0,75$) potwierdziła dobre dopasowanie aproksymowanego równania modelu do zestawu innych danych doświadczalnych (Tab. 28). Ponadto zauważono niewielki wzrost liczby bakterii po 160 h inkubacji, niezależnie od ilości zastosowanej substancji stabilizującej ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Powodem tego może być zaprzestanie wydzielania się aktywnego tlenu, który dezaktywuje patogeny chorobotwórcze, jak również obecność w pomiole drobiowym bakterii *E. coli* w postaci przetrwalnikowej.

Przeprowadzone badania optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych z użyciem nadtlenku wapnia wykazały, że liczba bakterii *E. coli* obniżała się wraz ze wzrostem temperatury i dłuższym czasem ekspozycji próbki. Na podstawie danych doświadczalnych stwierdzono, że dla uzyskania pożądanego efektu zmniejszenia liczby *E. coli* do wartości $3 \log(\text{jtk/g})$ i stężeniu CaO_2 równym 7 %, proces stabilizacji zanieczyszczonych mikrobiologicznie odpadów biodegradowalnych należy prowadzić w temperaturze powyżej 30°C , przez co najmniej 168 h. Natomiast obniżenie procesu do temperatury otoczenia $22 \pm 1^\circ\text{C}$ jest możliwe poprzez zastosowanie dodatku nadtlenku wapnia w ilości min. 8 %. Uzyskana wartość współczynnika determinacji dla pełnego modelu ($R^2=0,96$) wskazała na bardzo dobre dopasowanie modelu do danych doświadczalnych, a wysoka wartość współczynnika skorygowanego ($R^2_{\text{adj}}=0,93$) na bardzo

dobrze dopasowanie aproksymowanego równania modelu do zestawu innych danych doświadczalnych (Tab. 34).

Wyniki badania optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych z użyciem wodorotlenku wapnia, jako czynnika referencyjnego wykazały, że przy stałym stężeniu wodorotlenku wapnia w ilości 5 %, obniżenie bakterii *E. coli* do poziomu poniżej 3 log(jtk/g) było możliwe po dłuższym czasie ekspozycji próbki, tj. powyżej 220 h, w niskim zakresie temperatur, tj. 0-5°C, natomiast podniesienie temperatury procesu powyżej 40°C umożliwiło skuteczną eliminację patogenów w pomioście drobiowym w czasie krótszym tj.: po 40-50 h. Obliczona wartość współczynnika determinacji dla pełnego modelu ($R^2=0,94$), wskazała na bardzo dobre dopasowanie modelu do danych doświadczalnych, a wysoka wartość współczynnika skorygowanego ($R^2_{adj}=0,90$) potwierdziła dobre dopasowanie aproksymowanego równania modelu do zestawu innych danych doświadczalnych (Tab. 40).

Uzyskane wyniki badań wskazały zatem na możliwość zastosowania $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O$ oraz CaO_2 jako substancji stabilizujących odpady biodegradowalne w postaci surowych pomiotów drobiowych, jednakże celem przeprowadzenia tego procesu w temperaturze otoczenia tj. 22 ± 1 °C konieczny jest dodatek nadwęglanu sodu lub nadtlenu wapnia w ilości ok. 7,5-8,5 % oraz ekspozycja mieszaniny odpadów przez 168 h.

Uzyskane wyniki sugerują, że zastosowanie metody RSM w celu do obniżenia liczby bakterii w próbkach zanieczyszczonych mikrobiologicznie, jest zgodne z wynikami prezentowanymi przez innych badaczy. W badaniach prowadzonych przez Kwak i in. [242] obliczona wartość współczynnika R^2 dla redukcji bakterii *E. coli* O157:H7 wynosiła 98,0 %, a dla bakterii *Salmonella typhimurium* 96,0 %. Wysokie współczynniki R^2 i $R_{adj.}^2$, odpowiednio 98,3% i 99,6%, przy zastosowaniu metody RSM, wyznaczono również dla biodegradacji barwników przez bakterie *E. coli* [243]. Dane literaturowe wskazują także na możliwość zastosowania tej metody do modelowania procesu zaawansowanego utleniania zanieczyszczeń ze ścieków przemysłowych z wykorzystaniem odczynnika Fentona z dodatkiem nadtlenu wapnia [244].

W literaturze brak jest jednak badań, które wskazywałyby na optymalizację parametrów dezaktywacji mikrobiologicznej odpadów zwierzęcych przy użyciu CaO_2 i $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O$. Wykorzystanie nadtlenu wapnia w przemyśle drobiarskim pozwoliło na stabilizację mikroflory i udowodniło, że dodatek CaO_2 nie ma negatywnego wpływu na parametry fizykochemiczne ściółki drobiowej [185]. Nadtlenek wapnia był również wykorzystywany jako obiecujący materiał do tworzenia hydrożeli, które wykazywały aktywność przeciwbakteryjną poprzez hamowanie wzrostu *E. coli* i *Staphylococcus aureus* [245].

Przeprowadzona analiza fizykochemiczna dwóch rodzajów gleb, pochodzących z terenów zdegradowanych działalnością przemysłową (Huty Cynku „Miasteczko Śląskie” oraz dawnej Huty Metali Nieżelaznych „Szopienice”) wykazała możliwość ich zastosowania jako podłoża testowych o niskiej zawartości składników odżywczych (N, P, K, Ca, Mg) oraz wysokiej koncentracji niektórych metali ciężkich tj. Zn, Pb, Cd i Cu. Wysoka zawartość oznaczonego SiO_2 (88,03 i 94,0 %) świadczyła o przynależności tych

podłoży do gleb z gatunku piaszczystych-bielicowych. Śladowa ilość metali ciężkich, a zwłaszcza Fe, Mn, Cu, Zn i Mo jest niezbędna dla prawidłowego rozwoju roślin, jednak ich nadmiar w środowisku wodno-glebowym objawia się słabo rozwiniętym systemem korzeniowym roślin, zmniejszeniem wielkości i zniekształconym kształtem liści czy też brakiem chlorofilu [153-155].

Badania składu chemicznego wyciągów wodnych z gleb testowych stabilizowanych związkami nadtlenowymi ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, CaO_2) oraz referencyjnej substancji higienizującej $\text{Ca}(\text{OH})_2$, wykazały powtarzalne tendencje wzrostu i spadku stężeń poszczególnych składników chemicznych. Dodatek 2 % odpadu w postaci pomiotu drobiowego, do testowanych próbek gleb, wpływał na wzrost zawartości makroskładników (Ca, N, K, P, Mg, S) w formie biodostępnej dla roślin. Ponadto uzyskane wyniki badań wykazały, że dodatek $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ do odpadu, w ilości 7,5 %, dodatkowo stymulował biodostępność fosforu i siarki, natomiast dodatek CaO_2 , w ilości 8,0 %, podnosił znacząco ilość wapnia, potasu, magnezu i azotu w badanych ekstraktach wodnych.

W przypadku stabilizacji odpadów nadtlenkiem wapnia i nadwęglanem sodu, w próbkach ekstraktów wodnych zauważono odwrotne tendencje wzrostu stężenia pierwiastków, co może mieć wpływ na sposób doboru odpowiedniej substancji stabilizującej do różnego rodzaju gleb, jak również rodzaju stosowanego odpadu organicznego. W wyciągach wodnych z gleb zawierających dodatek $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oznaczono znacznie niższą zawartość azotu, w porównaniu do próbek stabilizowanych $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i CaO_2 . Uzyskane wyniki potwierdzają wyniki badań prezentowane przez innych autorów Ghaly i Singh [246] wykazali, że po długotrwałym stosowaniu w glebie obornika bydlęcego straty azotu w wyniku ulatniania się amoniaku wynosiły od 33 do 85 kg/ha. Wykazano również, że zastosowanie wapnia w celu higienizacji odpadów organicznych prowadzi do silnego procesu alkalizacji, któremu towarzyszy emisja amoniaku i spadek zawartości azotu [73].

Analiza zawartości fosforu metodą ekstrakcji wodnej i Egnera-Rhiema (Rozdz. 7.5.3) wykazała, widoczny wpływ dodatku $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ na wzrost stężenia biodostępnego fosforu. W przypadku ekstrakcji wodą wartości te były siedmiokrotnie wyższe od próbek dezaktywowanych CaO_2 i $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Wzrost stężenia fosforu w próbkach z dodatkiem $3\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ może być efektem rozkładu fosforanów organicznych zawartych w glebie i odpadach drobiowych tj. związki próchnicze, fosfoproteiny, fosfolipidy, fosfoglikozydy, fosfoaminy i kwasy nukleinowe [158] na skutek gwałtownej reakcji ich utleniania. W metodzie Egnera-Rhiema wykorzystuje się roztwór ekstrakcyjny o odczynie kwaśnym pH 3,8. W takich warunkach środowiskowych, rośliny najlepiej wykorzystują fosfor związany z formami żelaza i glinu [247].

Obecność zwiększonej ilości wapnia w próbkach stabilizowanych CaO_2 oraz $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hamowała rozkład związków próchnicznych i organicznych zawartych w glebie. Widoczny spadek stężenia fosforu w próbkach z dodatkiem nadtlenku wapnia, w porównaniu do próbek z dodatkiem nadwęglanu sodu), mógł być także powodowany tworzeniem się nierozpuszczalnego hydroksyapatytu o wzorze $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, który

powstaje w reakcji CaO_2 z jonami fosforanowymi i może zachodzić w dwóch etapach [248]:



Hydroksyapatyt jest ponadto powszechnie znanym minerałem zawierającym fosfor, wykorzystywanym w procesie immobilizacji metali ciężkich w glebach, tj.: Cd, Cu, Ni, Pb i Zn [249,250]. Mechanizm immobilizacji polega na wymianie jonów metali ciężkich z jonami Ca^{2+} na powierzchni minerałów fosforanowych, co prowadzi do wytworzenia amorficznych ciał stałych. Stosowanie dodatków zawierających fosfor, takich jak pomiot drobiowy, jest szczególnie rekomendowane w przypadku konieczności immobilizacji Pb [16,17]. Należy jednak zachować ostrożność w przypadku As, którego biodostępność wzrasta w obecności fosforanów [253]. Jak przedstawiają dane literaturowe zawartość związków wapnia w glebie wpływa pozytywnie na proces immobilizacji Cu, Cd, Pb i Zn [254].

Przedstawione w Tab. 44 wyniki zawartości tych metali w odciekach wodnych mieszanek glebowych wskazują jednoznacznie, że w porównaniu z próbkami zawierającymi nadwęglan sodu, dodatek CaO_2 oraz Ca(OH)_2 widocznie obniżał zawartość Cu, Cd, Pb i Zn w próbkach. Analiza wykazała, że odczyn badanych próbek glebowych zmieniał się od neutralnego do lekko zasadowego. Odczyn gleby jest jednym z czynników decydujących o mobilności metali ciężkich w glebach i wpływa na równowagę procesów sorpcji i desorpcji kationów metali. Według Karczewskiej [133] rozpuszczalność metali ciężkich w glebie jest zasadniczo niska w zakresie odczynów obojętnych i alkalicznych, a rośnie wraz z obniżaniem wartości pH. Za najlepiej rozpuszczalne uważane są związki Cd (pH 6,5), a w dalszej kolejności Zn, Cu i Ni. Najślabszą mobilnością w glebie charakteryzują się związki Cr, Pb i Hg. Najwyższą wartość pH (7,28 i 7,68) uzyskano dla próbek stabilizowanych $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$, co mogło mieć wpływ na podniesienie rozpuszczalności metali w odciekach wodnych. Niemniej jednak, powodem zwiększonej zawartości rozpuszczalnych form metali w próbkach stabilizowanych nadwęglanem sodu było ich utlenianie pod wpływem gwałtownego wydzielania się H_2O_2 . Reakcja ta jest powszechnie wykorzystywana w procesach remediacji gleb zanieczyszczonych związkami organicznymi (Tab. 11). Jak podają De La Calle i in. [176] optymalne warunki remediacji z wykorzystaniem nadwęglanu sodu zależą od wielu parametrów, takich jak: rodzaj gleby, temperatura czy stężenie nadtlenku, a autorzy sugerują, że należy przeprowadzić szczegółowe badania dla każdej stosowanej gleby.

Największy wzrost stężenia rozpuszczalnego węgla organicznego odnotowano w próbkach stabilizowanych CaO_2 , gdzie dochodziło do wolniejszego wydzielania się H_2O_2 , w porównaniu do gleb z dodatkiem nadwęglanu sodu. Przykład redukcji stężenia węgla organicznego w glebie po dodaniu CaO_2 w ilości 1-5 g/kg gleby obserwowano przez Walawską i in. [188] już po kilku dniach, a efektywność procesu utleniania związków organicznych przez nadtlenek wapnia oceniono na 240 mg węgla organicznego na 1 kg gleby.

Badania fitotoksyczności podłoży glebowych z dodatkiem odpadów biodegradowalnych stabilizowanych nadtlenkiem wapnia i nadwęglanem sodu prowadzone

były z udziałem trzech organizmów testowych (*Sinapis alba*, *Lepidum sativum* i *Sorghum bicolor*) oraz mieszanki 5 gatunków traw, z zastosowaniem dawki wystarczającej do redukcji bakterii *E. coli* poniżej poziomu 1000 jtk/g. Wyniki badań fitotoksyczności (Rozdz. 7.6) potwierdzają, że dodatek substancji stabilizujących, w ilości 0,075-0,08 g substancji stabilizującej na 1g odpadu biodegradowalnego, wpływał stymulująco na kiełkowanie nasion oraz wczesny wzrost roślin, czego powodem była zwiększona ilość tlenu dostarczonego do nasion i korzeni roślin. Badania prowadzone przez Małachowska-Jutsz i in. [255] wykazały, że dodatek CaO₂ w ilości 240 mg/kg do gleby zanieczyszczonej fluorantem nie tylko stymulował wzrost usunięcia tego węglowodoru, ale również poprawiał wzrost korzeni roślin testowych (*S. alba*, *L. sativum* i *S. bicolor*). Jak donoszą inni autorzy [204], nadtlenek wapnia znalazł także zastosowanie w rolnictwie do poprawy procesu kompostowania liści i traw jak również otoczkowania nasion metodą granulacji aglomeracyjnej. Znane są również badania, w których wykazano, że granulowanie nasion za pomocą nadtlenku wapnia sprzyja kiełkowaniu nasion ryżu i poprawia wzrost roślin [201-203]. Ponadto substancja ta jest uznawana za przyjazną dla środowiska oraz ekologiczny związek utleniający, ze względu na brak zapachu i łatwą biodegradowalność w glebie. Uzyskane wyniki badań przez innych autorów sugerują, także że CaO₂ ma potencjał jako związek ochrony roślin [256].

Badania ekstraktów wodnych gleb stabilizowanych z użyciem nadwęglanu sodu, wykazały wyższą wartość przewodności elektrycznej właściwej, co mogło wpływać na inhibicję wzrostu roślin testowych, a zwłaszcza *Sinapis alba*, który jest organizmem wrażliwym na stopień zasolenia [257]. Lepsze wyniki uzyskane wobec *Sorghum bicolor* były powodowane tym, że sorgo uprawia się głównie na glebach o niskiej żyzności i dużej zawartości gliny, które nie nadają się do produkcji innych roślin zbożowych. Roślina ta jest bardziej tolerancyjna w stosunku do soli alkalicznych i dlatego może być z uprawiana na glebach o pH w zakresie 5,5 - 8,5 [258]. Ponieważ obecność nadwęglanu sodu stymuluje dodatkowo rozpuszczalność niektórych metali ciężkich (As, Pb, Cu, Zn i Cd), mogących występować zarówno w glebie jak i nawozach organicznych, na glebach mocno zanieczyszczonych metalami ciężkimi, zamiast 2Na₂CO₃·3H₂O₂ należałoby zastosować nadtlenek wapnia.

9 Opracowanie metodyki oceny przydatności stabilizowanych odpadów biodegradowalnych na terenach poprzemysłowych

W oparciu o przeprowadzone badania w skali laboratoryjnej oraz obowiązujące wymagania prawne, w zakresie składu mikrobiologicznego i chemicznego nawozów pochodzenia organicznego, jak również dopuszczalnych ilości metali w glebach, opracowano założenia dla metodyki wykorzystania stabilizowanych odpadów biodegradowalnych na terenach poprzemysłowych, wymagających ich rekultywacji biologicznej.

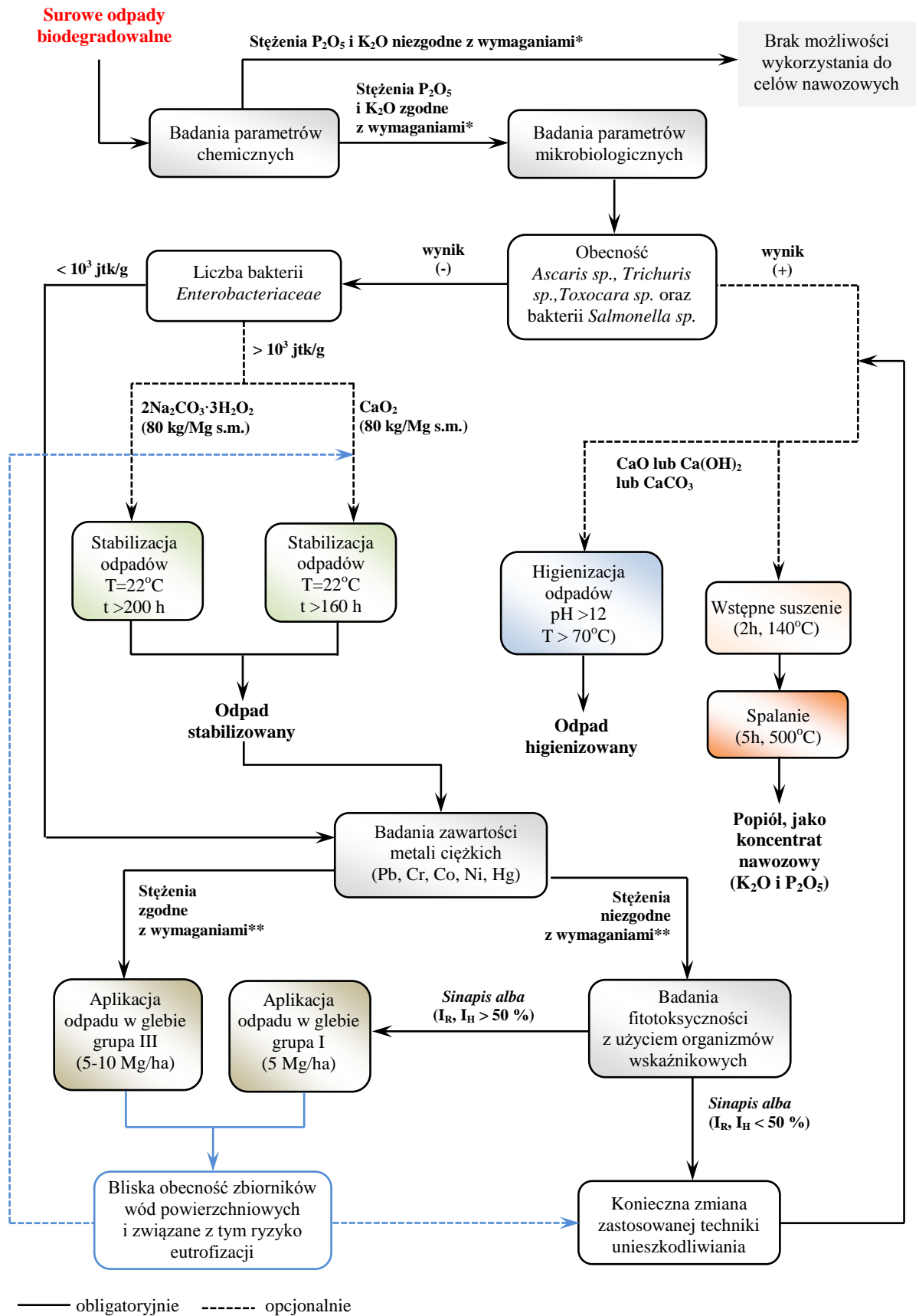
Zakres uzyskanych z wyników badań laboratoryjnych danych obejmował: ocenę parametrów mikrobiologicznych i fizykochemicznych odpadów biodegradowalnych, dobór substancji stabilizujących, optymalizację parametrów procesu stabilizacji odpadów z zastosowaniem aktywnych substancji nadtlenowych, a także analizę parametrów fizykochemicznych mieszanek glebowych oraz ocenę ich fitotoksyczności.

Dodatkowo, uwzględniono dostępne i powszechnie stosowane techniki unieszkodliwiania odpadów pochodzenia organicznego tj. higienizacja (wapnowanie) oraz spalanie, służące uzyskaniu popiołu o wysokiej koncentracji składników nawozowych (P_2O_5 i K_2O).

W celu opracowania metodyki postępowania, przy wyborze najbardziej korzystnej techniki unieszkodliwiania odpadów biodegradowalnych, przyjęto następujące kryteria:

- zawartość fosforu i potasu nie mniejsza niż 0,3 % P_2O_5 oraz 0,2 % K_2O ;
- dopuszczalna wartość metali nie może przekraczać 100 mg/kg Cr, 5 mg/kg Cd, 60 mg/kg Ni, 140 mg/kg Pb oraz 2 mg/kg Hg;
- niedopuszczalne jest występowanie żywych jaj pasożytów jelitowych *Ascaris sp.*, *Trichuris sp.*, *Toxocara sp.* oraz bakterii z rodzaju *Salmonella*;
- dopuszczalna liczba bakterii z rodziny *Enterobacteriaceae* nie może przekraczać 10^3 jtk/g;
- dopuszczalna zawartość metali w glebach dla wybranych grup gruntów nie może przekraczać:
 - grupa III: 50 mg/kg As, 1000 mg/kg Ba, 500 mg/kg Cr, 100 mg/kg Sn, 1000 mg/kg Zn, 10 mg/kg Cd, 100 mg/kg Co, 300 mg/kg Cu, 100 mg/kg Mo, 300 mg/kg Ni, 500 mg/kg Pb i 10 mg/kg Hg,
 - grupa IV: 100 mg/kg As, 1500 mg/kg Ba, 1000 mg/kg Cr, 350 mg/kg Sn, 2000 mg/kg Zn, 15 mg/kg Cd, 200 mg/kg Co, 600 mg/kg Cu, 250 mg/kg Mo, 500 mg/kg Ni, 600 mg/kg Pb i 30 mg/kg Hg;
- wyznaczony wskaźnik długości hypokotyli (I_H) i długości korzenia (I_K) dla wybranego organizmu wskaźnikowego *Sinapis alba* powinien być wyższy od 50 %.

Przedstawiony w sposób graficzny, uproszczony algorytm postępowania, podczas stabilizacji odpadów biodegradowalnych oraz ich dalszej aplikacji w glebach zdegradowanych działalnością przemysłową, przedstawiono na Rys. 61.



Rys. 61 Uproszczony algorytm postępowania podczas stabilizacji odpadów biodegradowalnych oraz ich dalszej aplikacji w glebach przemysłowych
 Opracowanie własne *zgodne z wymaganiami Rozporządzenia [127];
 **zgodne z wymaganiami Rozporządzenia [128]

Podstawowym kryterium jakie powinny spełniać surowe odpady biodegradowalne, przeznaczone do celów nawozowych, jest odpowiednia zawartość fosforu i potasu, regulowana przez obowiązujące akty prawne. Niespełnienie tych wymagań wiąże się z brakiem możliwości wykorzystania odpadów do rekultywacji gleb na terenach przemysłowych.

Możliwość stabilizacji odpadów biodegradowalnych z zastosowaniem bezpiecznych dla środowiska aktywnych substancji nadtlennych ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ lub CaO_2) zależy od składu mikrobiologicznego odpadów, którego najważniejszym kryterium jest obecności patogenów chorobotwórczych w postaci żywych jaj pasożytów (*Ascaris sp.*, *Trichuris sp.*, *Toxocara sp.*) oraz bakterii z rodziny *Salmonella sp.* Założono, że jedynie negatywny wynik na obecność tego gatunku mikroorganizmów pozwala na zastosowanie techniki stabilizacji odpadów z wykorzystaniem substancji nadtlennych oraz ich bezpieczną aplikację w glebie.

Czysty mikrobiologicznie, stabilizowany odpad biodegradowalny musi być poddany dalszej ocenie zawartości metali ciężkich (Pb, Cr, Co, Ni, Hg), na zgodność z wymaganiami obowiązujących przepisów prawnych. Uzyskany wynik oceny wpływa na dalsze wykorzystanie odpadów do celów nawozowych, w zależności od stopnia zdegradowania gruntów wymagających rekultywacji biologicznej (gleby Grupy III lub IV). Przekroczenie dopuszczalnych ilości metali w odpadach stabilizowanych, stwarza konieczność przeprowadzenia laboratoryjnych testów fitotoksyczności z zastosowaniem próbek gleb z terenów przeznaczonych do rekultywacji. Jako kryterium oceny przyjęto wskaźnik wzrostu wybranego organizmu *Sinapis alba*, wrażliwego na obecność metali oraz wysoki stopień zasolenia gleby.

Wybór substancji stabilizującej odpady biodegradowalne jest zależny od zawartości metali w glebie przeznaczonej do rekultywacji. Na podstawie przeprowadzonych badań w skali laboratoryjnej przyjęto kryterium, że gleby o wysokiej zawartości metali ciężkich (grupa IV) powinny być w pierwszej kolejności wzbogacane odpadami stabilizowanymi z użyciem nadtlenu wapnia. Wprowadzanie do gleb odpadów stabilizowanych nadwęglanem sodu jest natomiast rekomendowane w glebach o niższej zawartości metali ciężkich (grupa III) oraz niskiej zawartości składników odżywczych roślin (N, P, K). Należy jednak rozważyć stosowanie odpadów stabilizowanych $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ na terenach w pobliżu zbiorników wodnych, ze względu na możliwe wystąpienie ryzyka eutrofizacji wynikające z wysokiej zawartości biodostępnych form fosforu w powstałych odciekach wodnych.

Przeprowadzone w skali laboratoryjnej badania parametrów fizykochemicznych mieszanek gleb z odpadami, wskazały możliwość wpływu proponowanych metod stabilizacji odpadów na stan środowiska wodno-glebowego. W związku z powyższym opracowano elementy do dalszego doskonalenia, które zawarto wraz z wnioskami pracy w Rozdz. 10.

10 Podsumowanie, wnioski i elementy do doskonalenia

Omówiony w pracy doktorskiej problem zagospodarowania wzrastającej ilości odpadów biodegradowalnych w postaci pomiotu drobiowego oraz przedstawione wyniki badań, stanowią potwierdzenie istotności problemu jakim jest skuteczne unieszkodliwienie tego rodzaju odpadów, w celu ograniczenia ich negatywnego oddziaływania na środowisko.

W prezentowanej pracy zaproponowano możliwość wykorzystania innowacyjnej metody unieszkodliwiania odpadów biodegradowalnych z zastosowaniem bezpiecznych dla środowiska substancji stabilizujących, których działanie polega na reakcji utleniania zachodzącej z udziałem aktywnych rodników tlenowych.

W pierwszym etapie badań, przeprowadzono analizę publikacji naukowych oraz uwarunkowań prawnych, w zakresie oceny parametrów fizykochemicznych i mikrobiologicznych odpadów w postaci pomiotu drobiowego oraz aktualnie stosowanych technik ich unieszkodliwiania. Wnikliwa analiza źródeł literaturowych oraz rozwiązań technicznych wskazała, że nieodpowiednie zagospodarowanie lub unieszkodliwianie odpadów ubocznych z produkcji drobiowej, może skutkować rozprzestrzenianiem się szkodliwych dla zdrowia i środowiska zanieczyszczeń chemicznych i mikrobiologicznych. Krytyczna analiza danych wykazała także ograniczenia i problemy środowiskowe, w zakresie powszechnie stosowanej metody unieszkodliwiania odpadów organicznych, jaką jest proces higienizacji (tzw. wapnowania), z wykorzystaniem substancji silnie alkalicznych (np. tlenku lub wodorotlenku wapnia). Ponadto, wskazano lukę w zakresie wykorzystania alternatywnych związków chemicznych, których działanie umożliwiłoby skuteczną eliminację obecnych w odpadach drobnoustrojów chorobotwórczych, a późniejsza aplikacja stabilizowanych odpadów w glebie wykazała brak ich negatywnego oddziaływania na stan środowiska przyrodniczego.

Powyższa analiza danych literaturowych skłoniła do zaprojektowania oraz przeprowadzenia innowacyjnych badań w skali laboratoryjnej, które polegały m.in. na określeniu wpływu dodatku substancji będących źródłem aktywnego tlenu, na obniżenie liczby mikroorganizmów chorobotwórczych, obecnych w pomiole drobiowym. Otrzymane wyniki badań ujawniły wysoką skuteczność biobójczą bezpiecznych dla środowiska substancji stabilizujących, w postaci nadwęglanu sodu i nadtlenu wapnia. Stwierdzono ponadto, że aplikacja odpadów stabilizowanych aktywnymi substancjami nadtlenowymi, do gleb pochodzących z terenów przemysłowych, wpłynęła korzystnie na skład chemiczny tych gleb oraz poprawę wzrostu testowanych organizmów wskaźnikowych.

Krytyczna analiza literatury i uzyskane wyniki badań pozwoliły ostatecznie na opracowanie metodologii wykorzystania stabilizowanych odpadów biodegradowalnych do poprawy właściwości fizykochemicznych i biologicznych gleb zanieczyszczonych wskutek uprzednio prowadzonej działalności przemysłowej. W związku z powyższym, postawiona w pracy doktorskiej teza została pozytywnie zweryfikowana.

W oparciu o wyniki przeprowadzonych badań literaturowych i własnych, sformułowano następujące wnioski ogólne, szczegółowe i aplikacyjne oraz elementy, które mogą stać się przedmiotem dalszego doskonalenia.

Wnioski ogólne:

- Aktualny kryzys światowej gospodarki energetycznej, powodowany drastycznie rosnącymi cenami paliw kopalnych i gazu ziemnego wymusza ograniczenia w produkcji nawozów mineralnych, co w przyszłości zwiększy popyt na stosowanie nawozów pochodzenia organicznego.
- Wzrastający w ostatnich dziesięcioleciach chów i hodowla drobiu kurzego wpływa na powstawanie coraz większej ilości odpadów biodegradowalnych, co wymusza ich odpowiednie zagospodarowanie i wpisuje się w tematykę gospodarki odpadami w obiegu zamkniętym (ang.: *circular economy*).
- Aplikacja nawozów organicznych w postaci pomiotu drobiowego w glebie jest ograniczona, ze względu na wymagania przepisów prawnych i konieczność stosowania odpowiednich technik ich biologicznego unieszkodliwiania.
- Obecnie stosowane metody unieszkodliwiania odpadów biodegradowalnych charakteryzują się szeregiem ograniczeń obejmujących: emisję zanieczyszczeń chemicznych i mikrobiologicznych, zmniejszeniem biodostępności fosforu, czy też utratą związków azotu poprzez silną alkalizację środowiska glebowego. Stwarza to podstawę do poszukiwania nowych i alternatywnych metod unieszkodliwiania odpadów biodegradowalnych, nie stanowiących zagrożenia dla zdrowia i środowiska przyrodniczego.
- Spalanie jest skuteczną metodą unieszkodliwiania odpadów pochodzenia organicznego i daje możliwość wykorzystania popiołów jako nawozów fosforowo-potasowych. Proces spalania pomiotów drobiowych, na skalę przemysłową jest jednak ekonomicznie ograniczony, ze względu na wysokie koszty zużycia energii oraz emisję szkodliwych dla środowiska zanieczyszczeń.

Wnioski szczegółowe:

- Innowacyjne badania wpływu substancji, będących źródłem aktywnego tlenu, na obniżenie liczby mikroorganizmów chorobotwórczych, znajdujących się w pomiole drobiowym, wykazały wysoką skuteczność dwóch substancji o charakterze biobójczym, a mianowicie nadwęglanu sodu i nadtlenku wapnia.
- Przeprowadzone badania, przy zastosowaniu planowania eksperymentów i metody powierzchni odpowiedzi, pozwoliły na optymalizację procesu stabilizacji chemicznej odpadów biodegradowalnych, w zakresie ustalenia dawki aktywnych substancji nadtlenowych oraz temperatury i czasu stabilizacji odpadów. Za najbardziej skuteczne warunki prowadzenia procesu, mogące zachodzić w temperaturze otoczenia (22 ± 1 °C), uznano dawkę nadwęglanu sodu w ilości 7,5 % lub dawkę nadtlenku wapnia w ilości 8,0 % oraz czas stabilizacji odpadów nie krótszy niż 168 h.
- Przeprowadzone badania fitotoksyczności gleb testowych z dodatkiem odpadów stabilizowanych nadwęglanem sodu i nadtlenkiem wapnia, wykazały pozytywny wpływ działania odpadów na kiełkowanie i wzrost wybranych organizmów wskaźnikowych oraz mieszanki pięciu gatunków traw. Wymagały one jednak krytycznej dyskusji uzyskanych wyników badań, w zakresie analizy biodostępności składników chemicznych, w tym szkodliwych metali ciężkich.

- Zastosowanie nadtlenku wapnia, jako substancji stabilizującej odpady biodegradowalne, okazało się bardziej skuteczne w porównaniu do nadwęglanu sodu, w badaniach fitotoksyczności gleb wysoko zanieczyszczonych, klasyfikowanych do grupy IV, ze względu na immobilizację obecnych w środowisku wodno-glebowym metali ciężkich przez wprowadzone do środowiska wodno-glebowego jony wapnia.
- Zastosowanie nadwęglanu sodu, jako substancji stabilizującej odpady biodegradowalne wpływało na zwiększenie biodostępności makroskładników odżywczych roślin (N, P, K), ale gwałtownie zachodząca reakcja utleniania, prowadziła również do szybszego rozkładu zawartych w glebie związków chemicznych, skutkując wzrostem stężenia metali ciężkich w roztworze wodno-glebowym.
- Analiza zawartości fosforu metodą ekstrakcji wodnej i Egnera-Rhiema, wykazała widoczny wpływ dodatku nadwęglanu sodu na wzrost stężenia fosforu w formie biodostępnej. W przypadku ekstrakcji wodą, wartości te były siedmiokrotnie wyższe od próbek stabilizowanych nadtlenkiem wapnia i wodorotlenkiem wapnia.
- Przeprowadzone badania optymalizacji parametrów procesu spalania pomiotu drobiowego wykazały, że najwyższa zawartość fosforu w formie biodostępnej dla roślin znajdowała się w fazie amorficznej popiołów, a za najbardziej efektywny uznano proces spalania odpadów w temperaturze 500 °C, w czasie 5 h.

Wnioski aplikacyjne:

- Wyniki przeprowadzonych badań laboratoryjnych wykazały, że zastosowanie dawki 20 kg odpadów stabilizowanych na 1 Mg gleby jest wystarczające dla poprawy jakości gruntów zanieczyszczonych działalnością przemysłową, a dobór substancji stabilizującej w postaci nadwęglanu sodu lub nadtlenku wapnia jest uzależniony od parametrów fizykochemicznych gleb.
- Uzyskane wyniki badań parametrów fizykochemicznych ekstraktów wodnych gleb testowych oraz ich mieszanek z odpadami, wykazały podobne tendencje wzrostu i spadku stężeń składników chemicznych, w zależności od rodzaju zastosowanej substancji stabilizującej, pomimo wykazanej różnicy w składzie początkowym gleb testowych. Na tej podstawie uznano, że uzyskane wyniki będą powtarzalne także w przypadku oceny gleb pochodzących z źródeł innych niż zbadane.
- W przypadku gruntów silnie zanieczyszczonych metalami ciężkimi (Grupa IV), bardziej odpowiednim jest zastosowanie odpadów stabilizowanych nadtlenkiem wapnia, natomiast aplikacja odpadów stabilizowanych nadwęglanem sodu na gruntach wysoko zanieczyszczonych, wymaga uprzedniego przeprowadzenia badań parametrów fizykochemicznych ich odcieków wodnych oraz laboratoryjnych testów fitotoksyczności.
- Zastosowanie odpadów stabilizowanych nadwęglanem sodu wiąże się z ryzykiem eutrofizacji wód powierzchniowych, ze względu na zwiększenie zawartości rozpuszczalnych w wodzie form fosforu i azotu. W związku z powyższym, przy długotrwałym procesie aplikacji odpadów stabilizowanych do środowiska wodno-glebowego, należy uwzględnić bliskości występowania rzek i zbiorników wodnych.
- Proponowane rozwiązania pozwalają przypuszczać, że opracowana metodyka wykorzystania stabilizowanych odpadów biodegradowalnych pozwoli na zmniejszenie

rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń do środowiska wodno-gruntowego poprzez immobilizację metali ciężkich oraz rozkład toksycznych związków pochodzenia organicznego.

Przedmioty dalszego doskonalenia:

- W badaniach mikrobiologicznych odpadów biodegradowalnych potwierdzono brak obecności bakterii z rodzaju *Salmonella sp.*, jak również żywych jaj pasożytów jelitowych (*Ascaris sp.*, *Trichuris sp.*, *Toxocara sp.*), których obecność w materiałach stosowanych jako nawóz organiczny jest niedopuszczalna. Interesujące z poznawczego i aplikacyjnego punktu widzenia byłoby zbadanie skuteczności biobójczej wybranych związków nadtlenowych w stosunku do powyższych pasożytów oraz mikroorganizmów.
- Zastosowanie odpadów stabilizowanych nadwęglanem sodu i nadtlenkiem wapnia może być pomocne w przypadku zastosowania kombinacji metod rekultywacji biologicznej i remediacji, w celu oczyszczenia gruntów z toksycznych związków organicznych, jednakże w tym przypadku ocena skuteczności procesu remediacji, wymagałaby przeprowadzenia szeregu dodatkowych badań w skali laboratoryjnej i przemysłowej, co niewątpliwie mogłoby stanowić istotną przesłankę do dalszych badań.
- Prezentowana w pracy metodyka oceny przydatności odpadów stabilizowanych została opracowana na podstawie uzyskanych wyników badań w skali laboratoryjnej, z zastosowaniem rzeczywistych gleb pochodzących z terenów zanieczyszczonych działalnością przemysłową. Niemniej jednak, interesującym kierunkiem badań mogłoby być ich przeprowadzenie w warunkach poligonowej hodowli terenowej, z zastosowaniem większej ilości organizmów testowych.

Bibliografia

1. Ustawa o odpadach z dnia 14 grudnia 2012, Dz. U. 2013 poz. 21, Warszawa 2013.
2. Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 3 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów, Dz. U. 2020 poz. 10, Warszawa 2020.
3. Ustawa o nawozach i nawożeniu z dnia 10 lipca 2007, Dz. U. 2020 poz. 796 wraz z późniejszymi zmianami, Warszawa 2020.
4. Rozporządzenie (WE) Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1069/2009 z dnia 21 października 2009 r. określające przepisy sanitarne dotyczące produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego, nieprzeznaczonych do spożycia przez ludzi, i uchylające rozporządzenie (WE) nr 1774/2002. Dz. U. Unii Eur. L 300/1, Bruksela 2009.
5. Myszograj S., Puchalska E. Odpady z chowu i uboju drobiu-zagrożenie dla środowiska czy surowiec do produkcji energii. *Medycyna Środowiskowa* 2012, 15 (3), 106–115.
6. Augustyńska-Prejsnar A., Ormian M., Sokołowicz Z., Topoczewska J., Lechowska J. Oddziaływanie ferm trzody chlewnej i drobiu na środowisko. *Proceedings of ECOpole 2018*, 12 (1), 117–129, doi:10.2429/proc.2018.12(1)011.
7. Źródło informacji:
<https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/tag00043/default/table?lang=en>.
8. Główny Urząd Statystyczny. Zwierzęta Gospodarskie w 2020 roku, Warszawa 2021.
9. Główny Urząd Statystyczny. Powszechny Spis Rolny 2020, Warszawa 2021.
10. Główny Urząd Statystyczny Rocznik Statystyczny Rolnictwa 2020, Warszawa 2020.
11. Bolan N. S., Szogi A. A., Chuasavathi T., Seshadri B., Rothrock M. J., Panneerselvam, P. Uses and management of poultry litter. *World's Poultry Science Journal* 2010, 66, 673–698, doi:10.1017/S0043933910000656.
12. Nicholson F. A., Chambers B. J., Smith K. A. Nutrient Composition of Poultry Manures in England and Wales. *Bioresource Technology* 1996, 58, 279–284.
13. Skrypt do ćwiczeń z bioindykacyjnych metod oceny środowiska. Zakład Molekularnej Fizjologii Roślin Uniwersytet Warszawski, Warszawa 2013.
14. Ociepa-Kubicka A., Ociepa E. Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2012, 15 (2), 169–180.
15. Wieremiej W. Przydatność kurzeńców w nawożeniu kukurydzy (*Zea mays L.*) i ich wpływ na wybrane właściwości gleby. Rozprawa doktorska. Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny, Siedlce 2016.
16. Badzian B. Wpływ witamin rozpuszczalnych w wodzie na wchłanianie wybranych aminokwasów egzogennych u kurcząt. *Medycyna Weterynaryjna* 2006, 62 (9), 1051–1055.
17. Źródło informacji: <https://fermpasz.pl/drob/mieszanki-i-koncentraty-dla-kur-niosek/>.
18. Drózd D., Wystalska K., Malińska K., Grosser A., Grobelak A., Kacprzak M. Management of poultry in Poland-current state and future perspectives. *Journal of Environmental Management* 2020 264, 110327, doi:10.1016/j.jenvman.2020.110327.
19. Bloem E., Albiñ A., Elving J., Hermann L., Lehmann L., Sarvi M., Schaaf T., Schick J., Turtola E., Ylivainio K. Contamination of organic nutrient sources with potentially toxic elements, antibiotics and pathogen microorganisms in relation to P fertilizer potential and treatment options for the production of sustainable fertilizers: A review. *Science of the Total Environment* 2017, 607–608, 225–242, doi:10.1016/j.scitotenv.2017.06.274.
20. Kyakuwair M., Olupot G., Amoding A., Nkedi-Kizza P., Basamba T.A. How safe is chicken litter for land application as an organic fertilizer? A review. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2019, 16, 3521 doi:10.3390/ijerph16193521.
21. Barbour E.K., Ayyash D.B., Iyer A., Harakeh S., Kumosani T. A Review of Approaches Targeting the Replacement of coccidiostat Application in Poultry Production. *Brazilian Journal of Poultry Science* 2015, 17 (4) 405–418.
22. Rozporządzenie (WE) nr 1829/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 22 września 2003 r. w sprawie genetycznie zmodyfikowanej żywności i paszy. Dz. Urzędowy Unii Europejskiej L 268, Bruksela 2003.
23. Wieliczko A. Aktualne problemy w patologii drobiu ze szczególnym uwzględnieniem lekooporności drobnoustrojów, Uniwersytet Przyrodniczy, Wrocław 2013.

24. Ashworth A. J., Chastain J. P., Moore P. A. Nutrient Characteristics of Poultry Manure and Litter. *Soil Science Society of America Journal* 2020, 67-87, doi:10.2134/aspectpub67.c5.
25. Chastain J. P., Camberato J. J., Skewes P. Poultry Manure Production and Nutrient Content. Chapter 3b. Clemson University, 2001, 2, 1–17.
26. Rizzo P. F., Bres P. A., Young B. J., Zubillaga M. S., Riera N. I., Beily M. E., Argüello A., Crespo D. C., Sánchez A., Komilis D. Temporal variation of physico-chemical, microbiological, and parasitological properties of poultry manure from two egg production systems. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 2020, 22 (4), 1140–1151, doi:10.1007/s10163-020-01008-3.
27. Omeira N., Barbour E. K., Nehme P. A., Hamadeh S. K., Zurayk R., Bashour I. Microbiological and chemical properties of litter from different chicken types and production systems. *Science of the Total Environment* 2006, 367, 156–162, doi:10.1016/j.scitotenv.2006.02.019.
28. Utnik-Banaś K., Krawczyk J. Produkcja drobiarska w aspekcie podstawowych założeń biogospodarki. *Roczniki Naukowe Stowarzyszenia Ekonomistów Rolnictwa i Agrobiznesu* 2016, 16 (2), 278–283, doi:10.22004/ag.econ.257432.
29. Delgado M. M., Martin J. V., De Imperial R. M., León-Cófreces C., García M. C. Phytotoxicity of uncomposted and composted poultry manure. *African Journal of Plant Science* 2010, 4 (5), 151–159.
30. Quiroga G., Castrillón L., Fernández-Nava Y., Marañón E. Physico-chemical analysis and calorific values of poultry manure. *Waste Management* 2010, 30, 880–884, doi:10.1016/j.wasman.2009.12.016.
31. Williams C. M., Barker J. C., Sims J. T. Management and Utilization of Poultry Wastes. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Book Series. 1999, 162, 105-157.
32. Mazur Z., Mokra O. Zawartość makroskładników w nawozach naturalnych w Polsce w latach 2003-2005. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych* 2009, 537, 243–247.
33. Irshad M., Saleem A., Faridullah A.H., Hassan A., Pervez A., Egrinya Eneji A. Phosphorus solubility and bioavailability from poultry litter supplemented with gypsum and lime. *Canadian Journal of Soil Science* 2012, 92, 893-900.
34. Saleem A., Irshad M., Ping A., Haroon B. Loss of phosphorus by runoff from soils after amendment with poultry litter co-composted with crop waste. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture* 2018, 7, 211–215, doi:10.1007/s40093-018-0207-9.
35. Azmi F. M., Tajudin N. S., Shahari R., Che Amri C. N. A. Effects of differeny chicken manure rates of on early growth of fig (*Ficus Carica*). *Environmental Contaminants Reviews* 2019, 2 (1), 19–22, doi:10.26480/ecr.01.2019.19.22.
36. Licznar S. E., Drozd J., Licznar M. Wpływ składowiska pomiotu kurzego na zmiany niektórych właściwości chemicznych wód gruntowych. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych* 1993, 409, 274–279.
37. Amanullah M. M., Sekar S., Muthukrishnan P. Prospects and potential of poultry manure. *Asian Journal of Plant Science* 2010, 9 (4), 172–182.
38. Almeida R. F., Queiroz I. D. S., Mikhael J. E. R., Oliveira R. C., Borges E. N. Enriched animal manure as a source of phosphorus in sustainable agriculture. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*. 2019, 8, 203–210, doi:10.1007/s40093-019-00291-x.
39. Nicholson F. A., Chambers B. J., Williams J. R., Unwin R. J. Heavy metal contents of livestock feeds and animal manures in England and Wales. *Bioresources Technology* 1999, 70 (1) 23–31, doi:10.1016/S0960-8524(99)00017-6.
40. Hansen R. C., Keener H. M., Hoitink H. A. J. Poultry manure composting. An exploratory study. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers* 1989, 32, 2151–2158, doi:10.13031/2013.31277.
41. Kanwar R. S. Environmental impacts of the use of poultry manure for agricultural production system. Leopold Center Completed Grant Reports, Iowa 2002, 177.
42. Sady W., Smoleń S. Wpływ czynników glebowo-nawozowych na akumulację metali ciężkich w roślinach. *X Ogólnopolskie Sympozjum Naukowe: Efektywność Stosowania*

- Nawozów w Uprawach Ogrodniczych*, Kraków 2004, 269–277.
43. Grzebisz W., Szczepaniak W., Diatta J. B. ABC Wapnowania Gleb Uprawnych, Wydawca Prodruk, Poznań 2005,
 44. Salanitro J. P., Blake I. G., Muirhead P. A. Isolation and identification of fecal bacteria from adult swine. *Applied and Environmental Microbiology* 1977, 33 (1), 79–84.
 45. Matusiak K., Skóra J., Borowski S., Pielech-Przybylska K., Nowak A., Wojewódzki P., Hermann J., Okrasa M., Gutarowska B. Mikrobiologiczne, pyłowe i odorowe zagrożenia na fermach drobiu oraz biologiczna metoda eliminacji. *Inżynieria Ekologiczna* 2017, 18 (3), 184–193, doi:10.12912/23920629/69373.
 46. Nicholson F. A., Groves S. J., Chambers B. J. Pathogen survival during livestock manure storage and following land application. *Bioresource Technology* 2005, 96 (2), 135–143, doi:10.1016/j.biortech.2004.02.030.
 47. Unc A., Goss M. J. Transport of bacteria from manure and protection of water resources. *Applied Soil Ecology* 2004, 25 (1), 1–18, doi:10.1016/j.apsoil.2003.08.007.
 48. Ghaly A. E., Alhattab M. Drying poultry manure for pollution potential reduction and production of organic fertilizer. *American Journal of Environmental Sciences* 2013, 9 (2), 88–102, doi:10.3844/ajessp.2013.88.102.
 49. Oni R. A., Sharma M., Buchanan R. L. Survival of *Salmonella enterica* in dried Turkey manure and persistence on spinach leaves. *Journal of Food Protection* 2015, 78 (10), 1791–1799, doi:10.4315/0362-028X.JFP-15-047.
 50. Drózd D., Wystalska K., Malińska K., Grosser A., Grobelak A., Kacprzak M. Management of poultry manure in Poland – Current state and future perspectives. *Journal Environmental Management* 2020, 264, 110327 doi:10.1016/j.jenvman.2020.110327.
 51. Bicudo J. R., Goyal S. M. Pathogens and manure management systems: A review. *Environmental Technology* 2003, 24, 115–130, doi:10.1080/09593330309385542.
 52. Stuper-Szablewska K., Szablewski T., Nowaczewski S. Zagrożenia chemiczne i mikrobiologiczne związane z hodowlą drobiu. *Medycyna Środowiskowa* 2018, 21(4), 53–63, doi:10.19243/2018407.
 53. Moraru R., Pourcher A.-M., Jadas-Hecart A., Kempf I., Ziebal C., Kervarrec M., Comunal P.-Y., Mares M., Dabert P. Changes in Concentrations of Fluoroquinolones and of Ciprofloxacin-resistant *Enterobacteriaceae* in Chicken Feces and Manure Stored in a Heap. *Journal of Environmental Quality* 2012, 41 (3), 754–763, doi:10.2134/jeq2011.0313.
 54. Pourcher A. M., Jadas-Hécart A., Cotinet P., Dabert P., Ziebal C., Le Roux S., Moraru R., Heddadj D., Kempf I. Effect of land application of manure from enrofloxacin-treated chickens on ciprofloxacin resistance of *Enterobacteriaceae* in soil. *Science of the Total Environment* 2014, 482–483 (1), 269–275, doi:10.1016/j.scitotenv.2014.02.136.
 55. Diez-Gonzalez F., Jarvis G. N., Adamovich D. A., Russell J. B. Use of carbonate and alkali to eliminate *Escherichia coli* from dairy cattle manure. *Environmental Science and Technology* 2000, 34 (7), 1275–1279, doi:10.1021/es9910356.
 56. Węsierska E. Czynniki jakości mikrobiologicznej spożywczych jaj kurzych. *Medycyna Weterynaryjna* 2006, 62 (11), 1222–1228.
 57. Kijowski J. Bezpieczeństwo zdrowotne i jakość żywienia mięsa drobiowego i jaj. *Zagrożenia Zdrowotne* 2001, 4 (29), 82–92.
 58. Bicudo J., Goyal S. M. Pathogens and manure management systems: A review. *Environmental Technology* 2003, 24 (1), 115–130, doi:10.1080/09593330309385542.
 59. Chen Z., Jiang X. Microbiological Safety of Chicken Litter or Chicken Litter-Based Organic Fertilizers: A Review. *Agriculture* 2014, 4, 1–29, doi:10.3390/agriculture4010001.
 60. Viegas C., Carolino E., Malta-Vacas J., Sabino R., Viegas S., Veríssimo, C. Fungal contamination of poultry litter: A Public Health Problem. *Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A: Current Issues* 2012, 75 (22-23), 1341–1350, doi:10.1080/15287394.2012.721165.
 61. Latała A., Łuplcka T., Grata K., Nabrdalik M. Zanieczyszczenia mikrobiologiczne gnojowicy pochodzącej z fermi drobiu. *Medycyna Weterynaryjna* 1999, 55 (7), 451–454.
 62. Witkowska D., Chorąży Ł., Mituniewicz T., Makowski W. Zanieczyszczenia mikrobiologiczne ściółki powietrza podczas odchovu kurcząt brojlerów. *Woda-Środowisko-*

- Obszary Wiejskie* 2010, 2 (30), 201–210.
63. Olszewska H. Aspekty higieniczne rolniczego wykorzystania gnojowicy. Rozprawa habilitacyjna Akademia Techniczno-Rolnicza im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich, Bydgoszcz 2005, 116.
 64. Cuthbert W. A., Panes J. J., Hill E. C. Survival of Bacterium *Coli* Type I and *Streptococcus Faecalis* in Soil. *Journal of Applied Bacteriology* 1955, 18 (3), 408–414, doi:10.1111/j.1365-2672.1955.tb02097.x.
 65. Bartodziejska B., Szosland-Fałtyń A., Paziak-Domańska B., Królasik J. Charakterystyka bakterii z rodzaju *Campylobacter* występujących w surowym mięsie drobiowym. Bezpieczeństwo zdrowotne żywności. Aspekty mikrobiologiczne, chemiczne i ocena towaroznawcza. Wydawnictwo Naukowe PTTŻ, Kraków 2015, 5-15.
 66. Paluszak Z., Ligocka A., Breza-Boruta B., Olszewska H. The survival of selected fecal bacteria in peat soil amended with slurry. *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities* 2003, 6 (2), 1-8.
 67. Hruby C. E., Soupir M. L., Moorman T. B., Pederson C., Kanwar R. *Salmonella* and fecal indicator bacteria survival in soils amended with poultry manure. *Water, Air, & Soil Pollution* 2018, 229 (32) 1-14, doi:10.1007/s11270-017-3667-z.
 68. Hutchison M. L., Walters L. D., Moore A., Crookes K. M., Avery S. M. Effect of length of time before incorporation on survival of pathogenic bacteria present in livestock wastes applied to agricultural soil. *Applied and Environmental Microbiology* 2004, 70 (9), 5111–5118, doi:10.1128/AEM.70.9.5111-5118.2004.
 69. Manyi-Loh C. E., Mamphweli S. N., Meyer E. L., Makaka G., Simon M., Okoh A. I. An overview of the control of bacterial pathogens in cattle manure. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2016, 13 (9), 1-27, doi:10.3390/ijerph13090843.
 70. Jung K.-S., Heu S.-G., Roh E.-J., Kim M.-H., Gil H.-J., Choi N.-Y., Lee D.-H., Lim J.-A., Ryu J.-G., Kim K.-H. Effect of temperature on survival of *Escherichia coli* O157:H7 and *Listeria monocytogenes* in livestock manure compost. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer* 2013, 46 (6), 647–651, doi:10.7745/kjssf.2013.46.6.647.
 71. Himathongkham S., Bahari S., Riemann H., Cliver D. Survival of *Escherichia coli* O157:H7 and *Salmonella typhimurium* in cow manure and cow manure slurry. *FEMS Microbiology Letters* 1999, 178 (2), 251–257, doi:10.1016/S0378-1097(99)00364-X.
 72. Szejniuk B., Budzińska K., Wroński G., Kostrzewa M. M., Jurek A. Przeżywalność pałeczek *Salmonella enteritidis* w gnojowicy świńskiej. *Rocznik Ochrony Środowiska* 2011, 13, 2049–2059.
 73. Malej J. Właściwości osadów ściekowych oraz wybrane sposoby ich unieszkodliwiania i utylizacji. Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska, Politechnika Koszalińska, Koszalin 2000, 69–101.
 74. Kelleher B.P., Leahy J.J., Henihan A.M., O'Dwyer T.F., Sutton D., Leahy M.J. Advances in poultry litter disposal technology – a review. *Bioresource Technology* 2002, 83, 27–36.
 75. Sweeten J. M., Auvermann B. W. Composting Manure and Sludge. National Poultry Waste Management Symposium. The Ohio State University, Columbus 1988, 38–44.
 76. Rosik-Dulewska C. Podstawy Gospodarki Odpadami, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2015.
 77. Kithome M., Paul J. W., Bomke A. A. Reducing nitrogen losses during simulated composting of poultry manure using adsorbents or chemical amendments. *Journal of Environmental Quality* 1999, 28 (1), 194–201, doi:10.2134/jeq1999.00472425002800010023x.
 78. Guo M., Song W. Nutrient value of alum-treated poultry litter for land application. *Poultry Science* 2009, 88 (9), 1782–1792, doi:10.3382/ps.2008-00404.
 79. Peak D., Sims J. T., Sparks D. L. Solid-state speciation of natural and alum-amended poultry litter using XANES spectroscopy. *Environmental Science and Technology* 2002, 36 (20), 4253–4261, doi:10.1021/es025660d.
 80. Larney F. J., Yanke L. J., Miller J. J., McAllister, T. A. Fate of coliform bacteria in composted beef cattle feedlot manure. *Journal of Environmental Quality* 2003, 32 (4), 1508–1515.

81. Heinonen-Tanski H., Mohaibes M., Karinen P., Koivunen, J. Methods to reduce pathogen microorganisms in manure. *Livestock Science* 2006, 102 (3), 248–255, doi:10.1016/j.livsci.2006.03.024.
82. Tiquia S. M., Richard T. L., Honeyman M. S. Effect of windrow turning and seasonal temperatures on composting of hog manure from hoop structures. *Environmental Technology* 2000, 21, 1037–1046, doi:10.1080/09593332108618048.
83. Bożym, M. Wykorzystanie pyłów dymnicowych ze spalania węgla brunatnego w gospodarce osadowej. *Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych* 2010, 5, 103–112.
84. Henrickson, C. Chemistry. CliffsStudySolver, San Diego 2005.
85. Popova T. P., Marinova-Garvanska S. M., Dobromirova Kaleva M., Zaharinov B. S., Gencheva A. B., Baykov D. B. Decontamination of sewage sludge by treatment with calcium oxide. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences* 2014, 3 (9), 184–192.
86. Bennett D. D., Higgins S. E., Moore R. W., Beltran R., Caldwell D. J., Byrd J. A., Hargis B. M. Effects of lime on *Salmonella enteritidis* survival in vitro. *Journal of Applied Poultry Research* 2003, 12, 65–68, doi:10.1093/japr/12.1.65.
87. European Lime Association Practical guidelines for disinfection with lime for the prevention and control of avian influenza, foot and mouth disease and other infectious diseases, Bruksela 2009, 3.
88. Wiedemann S.G. Energy recovery from litter: A guide for users. *Rural Industries Research and Development Corporation* 2015, 14 (96).
89. Dagnall S., Hill J., Pegg D. Resource mapping and analysis of farm livestock manures - Assessing the opportunities for biomass-to-energy schemes. *Bioresource Technology* 2000, 71 (3), 225–234, doi:10.1016/S0960-8524(99)00076-0.
90. Pandey, D. S., Kwapinska, M., Leahy, J. J., Kwapinski, W. Fly ash from poultry litter gasification - Can it be utilised in agriculture systems as a fertiliser? *Energy Procedia* 2019, 161, 38–46, doi:10.1016/j.egypro.2019.02.056.
91. Hadroug S., Jellali S., Leahy J. J., Kwapinska M., Jeguirim M., Hamdi H., Kwapinski W. Pyrolysis process as a sustainable management option of poultry manure: Characterization of the derived biochars and assessment of their nutrient release capacities. *Water* 2019, 11, 2271, doi:10.3390/w11112271.
92. Bergfeldt, B., Morgano, M. T., Leibold, H., Richter, F., Stapf, D. Recovery of phosphorus and other nutrients during pyrolysis of chicken manure. *Agriculture* 2018, 8, 187, doi:10.3390/agriculture8120187.
93. Font-Palma C. Characterisation, kinetics and modelling of gasification of poultry manure and litter: An overview. *Energy Conversion and Management* 2012, 53, 92–98, doi:10.1016/j.enconman.2011.08.017.
94. Źródło informacji: <https://www.fairport.co.uk/portfolio/fibrowatt-thetford/>.
95. Źródło informacji: <https://www.knutsonconstruction.com/case-study/fibrominn-biomass-power-plant/>.
96. Źródło informacji: https://www.bhshydro.com/wp-content/uploads/2015/03/BHSL-How-it-works_Polish-Version.pdf.
97. Santos Dalólio F., da Silva J. N., Carneiro de Oliveira A. C., Ferreira Tinôco I. de F., Christiam Barbosa R., Resende M. de O., Teixeira Albino, L. F., Teixeira Coelho, S. Poultry litter as biomass energy: A review and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2017, 76, 941–949, doi:10.1016/j.rser.2017.03.104.
98. Abelha, P., Gulyurtlu, I., Boavida, D., Barros, J. S., Cabrita, I., Leahy, J., Kelleher, B., Leahy, M. Combustion of poultry litter in a fluidised bed combustor. *Fuel* 2003, 82, 687–692, doi:10.1016/S0016-2361(02)00317-4.
99. de Graff, L., Odegard, I., Nusselder, S. LCA of thermal conversion of poultry litter at BMC Moerdijk,
100. Źródło informacji: <https://www.bhsl.com/products-new/>.
101. Źródło informacji: <https://www.boerderij.nl/sde-subsidie-voor-bmc-moerdijk>.
102. Vance C. L. Using Poultry Litter Ash as a Fertilizer source for bermudagrass (*Cynodon dactylon*) establishment and loblolly pine (*Pinus taeda*) plantation. Rozprawa doktorska,

- Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, Baton Rouge 2019, 5099.
103. Wzorek Z., Krupa-Żuczek K., Bajcer T. Możliwość odzysku fosforu z pomiotów kurzych. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska* 2008, 7, 21–28.
 104. Acharya B., Dutta A., Mahmud S., Tushar M., Leon M. Ash Analysis of poultry litter, willow and oats for combustion in boilers. *Journal of Biomass to Biofuel* 2014, 1, 16–26, doi:10.11159/jbb.2014.003.
 105. Luyckx L., de Leeuw G. H. J., Van Caneghem J. Characterization of Poultry litter ash in view of its valorization. *Waste and Biomass Valorization* 2020, 11, 5333–5348, doi:10.1007/s12649-019-00750-6.
 106. Lynch D., Henihan A. M., Bowen B., Lynch D., McDonnell K., Kwapinski W., Leahy J. J. Utilisation of poultry litter as an energy feedstock. *Biomass and Bioenergy* 2013, 49, 197–204, doi:10.1016/j.biombioe.2012.12.009.
 107. Blake J. P., Hess J. B. Suitability of poultry litter ash as a feed supplement for broiler chickens. *Journal of Applied Poultry Research* 2014, 23, 94–100, doi:10.3382/japr.2013-00836.
 108. Chastain J. P., Valle A. C., Moore K. P. Using broiler litter as an energy source: Energy content and ash composition. *Applied Engineering in Agriculture* 2012, 28 (4), 513–522.
 109. Huang Y., Dong H., Shang B., Xin H., Zhu Z. Characterization of animal manure and cornstalk ashes as affected by incineration temperature. *Applied Energy* 2011, 88, 947–952, doi:10.1016/j.apenergy.2010.08.011.
 110. Hussein M. S., Burra K. G., Amano R. S., Gupta A. K. Temperature and gasifying media effects on chicken manure pyrolysis and gasification. *Fuel* 2017, 202, 36–45, doi:10.1016/j.fuel.2017.04.017.
 111. Reardon J. P., Lilley A., Browne K., Beard K., Wimberly J. Demonstration of a Small Modular BioPower System Using Poultry Litter. Final Report DOE SBIR Phase-I, Littleton 2001.
 112. Antares Group Incorporated Economic and Technical Feasibility of Energy Production from Poultry and Nutrient Filter Biomass on the Lower Delmarva Peninsula. Final Report, Garden City 1999.
 113. Hooda P. S. Trace elements in Soils. John Wiley, Chichester 2010.
 114. Wu D., Li L., Zhao X., Peng Y., Yang P., Peng X. Anaerobic digestion: A review on process monitoring. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2019, 103, 1–12, doi:10.1016/j.rser.2018.12.039.
 115. Pavlostathis S., Giraldo-Gomez E. Kinetics of anaerobic treatment: a critical review. *Critical Reviews in Environmental Control* 1991, 21, 411–490, doi: 10.1080/1064338910938842.
 116. Williams P.T. Waste Treatment and Disposal, John Wiley, Nowy Jork 1999, doi:10.1002/0470012668
 117. Cukrowski A., Mroczkowski P., Oniszk-Popławska A., Wiśniewski G. Biogaz rolniczy – produkcja i wykorzystanie. Mazowiecka Agencja Energetyczna, Warszawa 2009, 17–46.
 118. Korytkowska H. Wykorzystanie pomiotu drobiowego. *Polskie Drobniarstwo* 2012, 19 (6), 14–16.
 119. Główny Urząd Statystyczny. Wskaźniki Zielonej Gospodarki w Polsce 2020, Białystok 2020.
 120. Guo Q., Majeed S., Xu R., Zhang K., Kakade A., Khan A., Hafeez F. Y., Mao C., Liu, P., Li, X. Heavy metals interact with the microbial community and affect biogas production in anaerobic digestion: A review. *Journal of Environmental Management* 2019, 240, 266–272, doi:10.1016/j.jenvman.2019.03.104.
 121. Źródło informacji: <https://www.kowr.gov.pl/uploads/pliki/oze/biogaz/Rejestr%20wytw%C3%B3rc%C3%B3w%20biogazu%20rolniczego%20z%20dnia%2014.04.2022%20r.pdf>
 122. Rozporządzenie (WE) nr 166/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 stycznia 2006 r. w sprawie ustanowienia Europejskiego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń i zmieniające dyrektywę Rady 91/689/EWG i 96/61/WE, 2006, Dz.U. 33, 1–89.
 123. Smurzyńska A., Dach J., Dworecki Z., Czekala W. Gas Emissions during slurry

- management. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2016, 19, 109–125, doi:10.17512/ios.2016.1.9.
124. Roszkowski A. Technologie produkcji zwierzęcej a emisje gazów cieplarnianych. *Problemy Inżynierii Rolniczej* 2011, 83–97.
 125. Główny Urząd Statystyczny, Departament Badań Przestrzennych Środowiska. *Ochrona Środowiska 2020*, Warszawa 2020.
 126. Lisowska-Mieszkowska E. Kontrola i ograniczanie emisji amoniaku ze źródeł rolniczych. Działania podejmowane na forum międzynarodowym. *Ekonomia i Środowisko* 2014, 3.
 127. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu. Dz. U. Nr 119, poz. 765, Warszawa 2008.
 128. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi. Dz. U, poz. 1395 2016, 1–86.
 129. Kabata-Pendias A., Pendias H. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1999.
 130. Czarkowski M. P., Niewęglowska A., Szmulik-Misiurek K., Zbrzeźniak J. *Choroby Zakaźne i Zatrucia w Polsce w 2019 Roku*. Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego-Państwowy Zakład Epidemiologii Chorób Zakaźnych i Nadzoru, Warszawa 2019.
 131. Kłapeć T., Cholewa A. Zagrożenia dla zdrowia związane ze stosowaniem nawozów organicznych i organiczno-mineralnych. *Medycyna Ogólna i Nauki o Zdrowiu* 2012, 18, 131–136.
 132. Ciszewski M., Czekaj T., Szewczyk E. M. Nowe spojrzenie na bakteryjne patogeny odzwierzęce stanowiące zagrożenie dla człowieka. *Medycyna Pracy* 2014, 65, 819–829, doi:10.13075/mp.5893.00084.
 133. Karczewska A. *Ochrona i rekultywacja terenów zdegradowanych*. Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego, Wrocław 2012.
 134. Siuta J. *Rekultywacja gruntów*. Poradnik. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 1998.
 135. Larney F. J., Angers D. A. The role of organic amendments in soil reclamation: A review. *Canadian Journal of Soil Science* 2012, 92, 19–38, doi:10.4141/CJSS2010-064.
 136. Dumitru M., Cărăbiș D., Pârvan L., Sârbu C. Environmental Rehabilitation of Mining Dumps. *Agriculture and Agricultural Science Procedia* 2016, 10, 3–9, doi:10.1016/j.aaspro.2016.09.002.
 137. Haering K. C., Lee Daniels W., Feagley S. E. Reclaiming mined lands with biosolids, manures, and papermill sludges. *Agronomy Monographs* 2015, 615–644, doi:10.2134/agronmonogr41.c24.
 138. Dutta T., Dell C. J., Stehouwer R. C. Nitrous oxide emissions from a coal mine land reclaimed with stabilized manure. *Land Degradation and Development* 2016, 27, 427–437, doi:10.1002/ldr.2408.
 139. Gudichuttu V. Phytostabilization of multi-metal contaminated mine waste materials: long-term monitoring of influence of soil amendments on soil properties, plants, and biota and the avoidance response of earthworms. Rozprawa doktorska. Kansas State University, Manhattan 2014, 1–73.
 140. Skousen J., Yang J. E., Lee J. S., Ziemkiewicz, P. Review of fly ash as a soil amendment. *Geosystem Engineering* 2013, 16, 249–256, doi:10.1080/12269328.2013.832403.
 141. Juwarkar A. A., Jambhulkar H. P. Restoration of fly ash dump through biological interventions. *Environmental Monitoring and Assessment* 2008, 139, 355–365, doi:10.1007/s10661-007-9842-8.
 142. Novak J. M., Ippolito J. A., Ducey T. F., Watts D. W., Spokas K. A., Trippe K. M., Sigua G. C., Johnson M. G. Remediation of an acidic mine spoil: Miscanthus biochar and lime amendment affects metal availability, plant growth, and soil enzyme activity. *Chemosphere* 2018, 205, 709–718, doi:10.1016/j.chemosphere.2018.04.107.
 143. Śląderek F., Głodek-Bucyk E. Badania wykorzystania niskotemperaturowej pirolizy do przetwarzania biomasy odpadowej na biowęgiel w instalacji testowej. *Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych* 2015, 21, 7–21.
 144. Bauerek A., Bebek M., Fraczek R., Paw K., Kasperkiewicz W. Variability of chemical

- composition of acidic runoff waters from an active spoil heap of mining wastes representing sediments of the Cracow sandstone series of the Upper Silesian Coal Basin. *Przegląd Geologiczny* 2017, 65, 450–458.
145. Leroy B. L. M., Schmidt O., Van den Bossche A., Reheul D., Moens M. Earthworm population dynamics as influenced by the quality of exogenous organic matter. *Pedobiologia* 2008, 52, 139–150, doi:10.1016/j.pedobi.2008.07.001.
 146. Bezak-Mazur E., Stoińska R. The importance of phosphorus in the environment - review article. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska* 2013, 15, 33–42.
 147. Kalmykova Y., Karlfeldt Fedje K. Phosphorus recovery from municipal solid waste incineration fly ash. *Waste Management* 2013, 33, 1403–1410, doi:10.1016/j.wasman.2013.01.040.
 148. Przywara L. Warunki i możliwości usuwania fosforanów i fosforu ogólnego ze ścieków przemysłowych. Rozprawa doktorska, Politechnika Krakowska im. T. Kościuszki, Kraków 2006.
 149. Źródło informacji: <https://zielonepogotowie.app/wpis/jak-rozpoznać-objawy-niedoboru-fosforu>.
 150. Źródło informacji: <http://www.ilovebonsai.pl/objawy-niedoboru-pierwiastkow>.
 151. Wierzbička M. Oddziaływanie metali ciężkich na rośliny. *Kosmos* 1995, 44, 691–701.
 152. Watchareeruetai U., Noinongyao P., Wattanaipaiboonsuk C., Khantiviriya P., Duangsrirai S. Identification of plant nutrient deficiencies using convolutional neural networks. *IEECON 2018 - 6th International Electrical Engineering Congress* 2018, 1–4, doi:10.1109/IEECON.2018.8712217.
 153. McCauley A., Jones C., Jacobsen J. Plant nutrient functions and deficiency and toxicity symptoms. *Nutrient management module* 2011, 9, 1–16.
 154. Bradley L., Hosier S. Guide to Symptoms of Plant Nutrient Deficiencies. The University of Arizona, Tucson 1999, AZ1106, 1–3.
 155. Europejska i Śródziemnomorska Organizacja Ochrony Roślin. Ocena skuteczności działania środków ochrony roślin. *PP 1/135(3)*, 2007, 37, 4–10.
 156. Nahm K. H. Evaluation of the nitrogen content in poultry manure. *World's Poultry Science Journal* 2003, 59, 77–88, doi:10.1079/WPS20030004.
 157. Baki Unal, H., Bayraktar, H., Illkay Alkan, R., Cengiz Akdeniz, R. Evaluation possibilities of chicken manure in Turkey. *Agricultural Engineering* 2015, 2, 5–14, doi:10.14654/ir.2015.154.116.
 158. Tyszkiewicz Z., Czubaszek R., Roj-Rojewski S. Podstawowe metody laboratoryjnej analizy gleby. Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej, Białystok 2019.
 159. Dojlido J. Chemia wód powierzchniowych, Wydawnictwo Białystok, 1995.
 160. Majchrowska-Safaryan A., Jaremko D., Tkaczuk, C. Frakcje fosforu mineralnego wydzielone z poziomu próchnicznego gleby po zastosowaniu nawozowym. *Fragmenta Agronomica* 2017, 34, 34–44.
 161. Correll D. L. Role of Phosphorus in the Eutrophication of Receiving Waters: A Review. *Journal of Environmental Quality* 1998, 27, 261–266, doi:10.2134/jeq1998.00472425002700020004x.
 162. Ahmad P., Wani M. R., Azooz M. M., Phan Tran L. S. Improvement of crops in the era of climatic changes. Springer Science, Nowy Jork 2014, 2, 197–216, doi:10.1007/978-1-4614-8824-8.
 163. Źródło informacji: <http://www.ks-minerals-andagriculture.com/plpl/search.html?query=potas>.
 164. Źródło informacji: https://en.wikipedia.org/wiki/Calcium_peroxide#/media/File:Crystal_structure_of_CaO2.
 165. Płonka I., Pieczykolan B., Barbusiński K., Magiera A., Kocot A. Odbarwianie roztworów zawierających Acid Green 16 za pomocą odczynnika Fentona z nadtleniem wapnia. *Proceedings of ECOpole* 2017, 11, 5–8, doi:10.2429/proc.2017.11(1)027.
 166. Źródło informacji: Calcium Peroxide Ixper® 75C, Solvay Chemicals International S.A., Belgia.
 167. Ropp, R. C. Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds. Chapter 3-Group 16 (O, S, Se,

- Te) Alkaline Earth Compounds, Elsevier, Oxford 2013, 105-197.
168. Janda, A., Marcinkowski, T. Możliwości modyfikacji procesu Fentona w aspekcie skuteczności utleniania trudno biodegradowalnych zanieczyszczeń organicznych. *Ochrona Środowiska* 2019, 41, 47–53.
 169. Northup A., Cassidy D. Calcium peroxide (CaO₂) for use in modified Fenton chemistry. *Journal of Hazardous Materials* 2008, 152, 1164–1170, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.07.096.
 170. Lu S., Zhang X., Xue Y. Application of calcium peroxide in water and soil treatment: A review. *Journal of Hazardous Materials* 2017, 337, 163–177, doi:10.1016/j.jhazmat.2017.04.064.
 171. Barbusiński K. Modyfikacja reakcji Fentona z zastosowaniem nadtlenu wapnia i magnezu. *Prace Naukowe Głównego Instytut Górnictwa* 2006, 869.
 172. Czerczak S. Sodium Percarbonate SIDS Initial Assessment Report SIAM 20, Paryż 2005.
 173. USDA National Organic Program Sodium Carbonate Peroxyhydrate. Technical Evaluation Report. Agricultural Analytics Division, Waszyngton 2014.
 174. Barbusiński K. Sodium percarbonate as an agent for effective treatment of industrial wastewater. *Przemysł Chemiczny* 2008, 87, 33–37.
 175. Źródło informacji: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sodium-percarbonate-xtal-100K-2003-CM-3D-balls-C-coord-1.png>.
 176. De La Calle R. G., Gimeno O., Rivas J. Percarbonate as a hydrogen peroxide carrier in soil remediation processes. *Environmental Engineering Science* 2012, 29, 951–956, doi:10.1089/ees.2011.0237.
 177. Sodium percarbonate. Technical Specification, Brenntag Sp z o.o. Polska, Kędzierzyn Koźle 2016, 47–48.
 178. Turek-Szytów J., Marciocha D., Kalka J., Surmacz-Górska J. Peroxide impact on the fate of veterinary drugs in fertilizers. *Chemical Papers* 2020, 74, 311–322, doi:10.1007/s11696-019-00883-x.
 179. Stanley E. M. Toksykologia Środowiska. Aspekty Chemiczne i Biologiczne, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2011.
 180. Rarata G., Surmacz P. Nadtlenek wodoru klasy HTP jako uniwersalne medium napędowe oraz utleniacz. *Prace Instytutu Lotnictwa* 2009, 202, 125–158.
 181. Xu Q., Huang Q. S., Wei W., Sun J., Dai X., Ni B. J. Improving the treatment of waste activated sludge using calcium peroxide. *Water Research* 2020, 187, 116440, doi:10.1016/j.watres.2020.116440.
 182. Ma J., Yang X., Jiang X., Wen J., Li J., Zhong Y., Chi L., Wang Y. Percarbonate persistence under different water chemistry conditions. *Chemical Engineering Journal* 2020, 389, 123422, doi:10.1016/j.cej.2019.123422.
 183. Liu X., He S., Yang Y., Yao B., Tang Y., Luo L., Zhi D., Wan Z., Wang L., Zhou Y. A review on percarbonate-based advanced oxidation processes for remediation of organic compounds in water. *Environmental Research* 2021, 200, 111371, doi:10.1016/j.envres.2021.111371.
 184. Qu G., Cai Y., He K., Gao H., Xie R., Chen X., Ning P. Adding calcium oxide combined with calcium peroxide for strengthening rapid biological drying of dairy cattle manure. *Journal of Environmental Waste Management and Recycling* 2018, 1(2), 47-56.
 185. Mituniewicz T., Piotrowska J., Sowińska J., Mituniewicz E., Iwańczuk-Czernik, K., Wójcik, A. Effect of calcium peroxide (CaO₂) addition to poultry litter on the parameters of its physicochemical, microbiological and fertilising quality. *Journal of Elementology* 2016, 21, 1327–1341, doi:10.5601/jelem.2016.21.1.1056.
 186. Corral L. G., Post L. S., Montville T. J. Animicrobial Activity of Sodium Bicarbonate. *Journal of Food Science* 1988, 53, 825–833.
 187. Tofant A., Željko P., Matković K., Hađina S., Križanić J. Pig slurry hygienization with hydrogen peroxide – silver complex, an environmentally acceptable disinfectant. *Veterinarski Arhiv* 2003, 73, 345–353.
 188. Walawska B., Gluzińska J., Miksch K., Turek-Szytów J. Solid inorganic peroxy compounds in environmental protection. *Polish Journal of Chemical Technology* 2007, 9, 68–72. doi:10.2478/v10026-007-0057-0.

189. Barbusiński, K. Nadtlenki wapnia i magnezu: zastosowanie do celów komercyjnych i w ochronie środowiska. *Chemik* 2006, 59, 433–438.
190. Małachowska-Jutsz A., Niesler M. The effect of calcium peroxide on the phenol oxidase and acid phosphatase activity and removal of fluoranthene from soil. *Water, Air and Soil Pollution* 2015, 226, doi:10.1007/s11270-015-2632-y.
191. Małachowska-Jutsz A., Turek-Szytow J., Miksch, K. Wpływ nadtlenku wapnia na zootoksyczność gleby skażonej fluorantem. *Przemysł Chemiczny* 2014, 2197–2200, doi:10.12916/przemchem.2014.2197.
192. Goi A., Viisimaa M., Trapido M., Munter R. Polychlorinated biphenyls-containing electrical insulating oil contaminated soil treatment with calcium and magnesium peroxides. *Chemosphere* 2011, 82, 1196–1201, doi:10.1016/j.chemosphere.2010.11.053.
193. Syu C. H., Yu C. H., Lee D. Y. Effect of applying calcium peroxide on the accumulation of arsenic in rice plants grown in arsenic-elevated paddy soils. *Environmental Pollution* 2020, 266, 115140, doi:10.1016/j.envpol.2020.115140.
194. Viisimaa M., Goi A. Use of hydrogen peroxide and percarbonate to treat chlorinated aromatic hydrocarbon-contaminated soil. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management* 2014, 22, 30–39, doi:10.3846/16486897.2013.804827.
195. Zhang Y. H., Xue C. M., Guo C. H. Application sodium percarbonate to oxidative degradation trichloroethylene contamination in groundwater. *Procedia Environment Science* 2011, 10, 1668–1673, doi:10.1016/j.proenv.2011.09.262.
196. Mosmeri H., Alaie E., Shavandi M., Dastgheib S. M. M., Tasharrofi, S. Bioremediation of benzene from groundwater by calcium peroxide (CaO₂) nanoparticles encapsulated in sodium alginate. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2017, 78, 299–306, doi:10.1016/j.jtice.2017.06.020.
197. Zhang A., Wang J., Li Y. Performance of calcium peroxide for removal of endocrine-disrupting compounds in waste activated sludge and promotion of sludge solubilization. *Water Research* 2015, 71, 125–139, doi:10.1016/j.watres.2015.01.005.
198. Thomas M., Białecka B., Zdebik D. Removal of organic compounds from wastewater originating from the production of printed circuit boards by UV-Fenton method. *Archives of Environmental Protection* 2017, 43, 39–49, doi:10.1515/aep-2017-0044.
199. Fu S. F., Chen K. Q., Zou H., Xu J. X., Zheng Y., Wang Q. F. Using calcium peroxide (CaO₂) as a mediator to accelerate tetracycline removal and improve methane production during co-digestion of corn straw and chicken manure. *Energy Conversion and Management* 2018, 172, 588–594, doi:10.1016/j.enconman.2018.07.055.
200. US Environmental Protection Agency Office of Pesticide Programs. Biopesticides Registration Action Document: Sodium Carbonate Peroxyhydrate (PC Code 128860), Waszyngton 2002.
201. Biswas J. K., Ando H., Kakuda K. I., Purwanto B. H. Effect of calcium peroxide coating, soil source, and genotype on rice (*Oryza sativa* L.) seedling establishment under hypoxic conditions. *Soil Science and Plant Nutrition* 2001, 47, 477–488, doi:10.1080/00380768.2001.10408412.
202. Mei J., Wang W., Peng S., Nie L. Seed pelleting with calcium peroxide improves crop establishment of direct-seeded rice under waterlogging conditions. *Scientific Reports* 2017, 7, 1–12, doi:10.1038/s41598-017-04966-1.
203. Javed T., Afzal I., Mauro R. P. Seed coating in direct seeded rice: an innovative and sustainable approach to enhance grain yield and weed management under submerged conditions. *Sustainability* 2021, 13, 1–13, doi:10.3390/su13042190.
204. Domaradzki M., Kaniewska J., Korpala W. Nawozy tlenowe w technologii nasion. Wpływ CaO₂ na jakość nasion otoczkowanych. *Chemik* 2012, 464–466.
205. Polski Komitet Normalizacyjny PN-R-04006:2000. Nawozy organiczne-pobieranie i przygotowywanie próbek obornika i kompostu.
206. Więckol-Ryk A., Thomas M., Białecka B. Improving the properties of degraded soils from industrial areas by using livestock waste with calcium peroxide as a green oxidizer. *Materials* 2021, 14, 1–17, doi:10.3390/ma14113132.
207. Polski Komitet Normalizacyjny PN-EN ISO 18763:2020-10. Jakość gleby - Oznaczenie

- toksycznego wpływu zanieczyszczeń na wschody i wczesny wzrost roślin wyższych.
208. Polski Komitet Normalizacyjny PN-EN ISO 18134-2:2017-03. Biopaliwa stałe - Oznaczanie zawartości wilgoci - Metoda suszarkowa - Część 2: Wilgoć całkowita - Metoda uproszczona.
 209. Polski Komitet Normalizacyjny PN-EN ISO 18122:2016-01. Biopaliwa stałe - Oznaczanie zawartości popiołu.
 210. Polski Komitet Normalizacyjny PN-EN ISO 11885:2009. Jakość wody - Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES).
 211. Polski Komitet Normalizacyjny PN-EN 15309:2010. Charakteryzowanie odpadów i gleby - Oznaczanie składu pierwiastkowego za pomocą fluorescencji rentgenowskiej.
 212. Polski Komitet Normalizacyjny PN-EN 13137:2004. Charakteryzowanie odpadów - Oznaczanie ogólnego węgla organicznego (OWO) w odpadach, szlamach i osadach.
 213. Polski Komitet Normalizacyjny PN-ISO 15178:2004. Jakość gleby - Oznaczanie siarki całkowitej po suchym spalaniu.
 214. Polski Komitet Normalizacyjny PN-EN 1484:1999. Analiza wody -Wytyczne oznaczenia ogólnego węgla organicznego (OWO) i rozpuszczonego węgla organicznego (RWO).
 215. Polski Komitet Normalizacyjny PN-EN 12260:2004. Jakość wody - Oznaczanie azotu - Oznaczanie azotu związanego po utlenieniu do tlenków azotu.
 216. Polski Komitet Normalizacyjny PN-EN ISO 15933:2013-02. Osady ściekowe, uzdatnione bioodpady oraz gleba - Oznaczanie pH.
 217. Polski Komitet Normalizacyjny PN-EN 27888:1999. Jakość wody - Oznaczanie przewodności elektrycznej właściwej.
 218. Polski Komitet Normalizacyjny PN-EN ISO 6887-1:2017-05. Mikrobiologia łańcucha żywnościowego - Przygotowanie próbek do badań, zawiesiny wyjściowej i rozcieńczeń dziesięciokrotnych do badań mikrobiologicznych - Część 1: Ogólne zasady przygotowania zawiesiny wyjściowej i rozcieńczeń dziesięciokrotnych.
 219. Polski Komitet Normalizacyjny PN-EN ISO 4833-1:2013-12. Mikrobiologia łańcucha żywnościowego - Horyzontalna metoda oznaczania liczby drobnoustrojów - Część 1: Oznaczanie liczby metodą posiewu wgłębnego w temperaturze 30°C.
 220. Polski Komitet Normalizacyjny PN-EN ISO 21527-1:2009. Mikrobiologia żywności i pasz - Horyzontalna metoda oznaczania liczby drożdży i pleśni - Część 1: Metoda liczenia kolonii w produktach o aktywności wody wyższej niż 0,95.
 221. Polski Komitet Normalizacyjny PN-ISO 4832:2007. Mikrobiologia żywności i pasz - Horyzontalna metoda oznaczania liczby bakterii z grupy *coli* - Metoda płytkowa.
 222. Polski Komitet Normalizacyjny PN-ISO 16649-2:2004. Mikrobiologia żywności i pasz - Horyzontalna metoda oznaczania liczby beta-glukuronidazo-dodatnich *Escherichia coli* - Część 2: Metoda płytkowa w temperaturze 44°C z zastosowaniem 5-bromo-4-chloro-3-indolilo beta-D-glukuronidu.
 223. Polski Komitet Normalizacyjny PN-EN ISO 21528-2:2017-08. Mikrobiologia łańcucha żywnościowego - Horyzontalna metoda wykrywania i oznaczania liczby *Enterobacteriaceae* - Część 2: Metoda liczenia kolonii.
 224. Polski Komitet Normalizacyjny PN-EN ISO 6579-1:2017-04/A1:2020-09. Mikrobiologia łańcucha żywnościowego - Horyzontalna metoda wykrywania, oznaczania liczby i serotypowania *Salmonella* - Część 1: Wykrywanie *Salmonella spp.*
 225. Polski Komitet Normalizacyjny PN-Z-19005:2018-10. Jakość gleby - Ocena stanu sanitarnego materiałów wprowadzanych do gleby - Wykrywanie i oznaczanie ilościowe jaj pasożytów jelitowych z rodzajów *Ascaris*, *Trichuris* oraz *Toxocara* w odwodnionych osadach ściekowych przeznaczonych do wprowadzania do gleby.
 226. Jałowiecki Ł., Chojniak J., Płaza G. Analiza antybiotykooporności w bakteryjnych szczepach środowiskowych. Interdyscyplinarne Zagadnienia w Inżynierii i Ochronie Środowiska. Oficyna Wydawnicza, Wrocław 2016, 7, 69–77.
 227. Więckol-Ryk A., Białecka B., Thomas M. Application of calcium peroxide as an environmentally friendly oxidant to reduce pathogens in organic fertilizers and its impact on phosphorus bioavailability. *Archives of Environmental Protection* 2020, 46, 42–53, doi:10.24425/aep.2020.135763.

228. Myers R. H., Montgomery D. C., Anderson-Cook C. Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments, 4th ed., John Wiley & Sons, Inc., 2016, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.06.020>.
229. Polski Komitet Normalizacyjny PN-EN 12457-4:2006. Charakteryzowanie odpadów - Wymywanie - Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów - Część 4: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 10 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości).
230. Polski Komitet Normalizacyjny PN-EN ISO 11269-1:2013-06. Jakość gleby - Oznaczanie wpływu zanieczyszczeń na florę glebową - Część 1: Metoda pomiaru hamowania wzrostu korzeni.
231. Źródło informacji: <https://www.gbif.org/occurrence/3456147459>.
232. Więckol-Ryk A., Białecka B., Cempa M., Adamczyk Z. Optimization of chicken manure combustion parameters in the aspect of phosphorus recovery. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture* 2020, 9, 273–285, doi:10.30486/IJROWA.2020.1899148.1070.
233. Więckol-Ryk A., Białecka B., Thomas M. Effect of green oxidizing agent on inhibition of escherichia coli present in livestock wastes. *Water, Air and Soil Pollution* 2020, 231, doi:10.1007/s11270-020-04824-3.
234. Ciesielczuk T., Rosik-Dulewska C., Kusza G. Ekstrakcja fosforu z osadów ściekowych i popiołów ze spalania osadów-Analiza problemu. *Polish Journal for Sustainable Development* 2016, 20, 21–28, doi:10.15584/pjsd.2016.20.3.
235. Havukainen J., Nguyen M. T., Hermann L., Horttanainen M., Mikkilä M., Deviatkin, I., Linnanen, L. Potential of phosphorus recovery from sewage sludge and manure ash by thermochemical treatment. *Waste Management* 2016, 49, 221–229, doi:10.1016/j.wasman.2016.01.020.
236. Jayasumana C., Fonseka S., Fernando A., Jayalath K., Amarasinghe M., Siribaddana S., Gunatilake S., Paranagama P. Phosphate fertilizer is a main source of arsenic in areas affected with chronic kidney disease of unknown etiology in Sri Lanka, Springerplus 2015, 4, 1–8, doi:10.1186/s40064-015-0868-z.
237. van Voorneburg F., van Ruiten L. H. A. M., Have P. J. W. Phosphate recovery from animal manure the possibilities in the Netherlands. Report CEEP, Bruksela 1998.
238. Gorazda K., Nowak A. K., Wzorek Z. Odpady. Alternatywa surowcowa dla przemysłu fosforowego. *Przemysł Chemiczny* 2013, 92, 761–766.
239. Dorozhkin, S. V. Hydroxyapatite and Other Calcium Orthophosphates: Nanodimensional, Multiphasic and Amorphous Formulations, Nova Science Publishers, Moskwa 2017,
240. Otabbong E., Leinweber P., Schlichting A., Meissner R., Shenker M., Litaor I., Sapek A., Robinson S., Niedermeier A., Hacin H., Otabbong J. R. Comparison of ammonium lactate, sodium bicarbonate and double calcium lactate methods for extraction of phosphorus from wetland peat soils. *Acta Agriculturae Scandinavica Section B: Soil and Plant Science* 2004, 54, 9–13, doi:10.1080/090164700310018083.
241. Pietrzak S., Majewska Z., Wesołowski P. Przydatność wskaźnika wysycenia glebu fosforem do oceny ryzyka wynoszenia tego składnika w spływie do wód powierzchniowych-studium przypadku. *Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie* 2016, 16, 89–98.
242. Kwak T. Y., Kim N. H., Rhee M. S. Response surface methodology-based optimization of decontamination conditions for *Escherichia coli* O157:H7 and *Salmonella Typhimurium* on fresh-cut celery using thermoultrasound and calcium propionate. *International Journal of Food Microbiology* 2011, 150, 128–135, doi:10.1016/j.ijfoodmicro.2011.07.025.
243. M-Ridha M. J., Hussein S. I., Alismaeel Z. T., Atiya M. A., Aziz G. M. Biodegradation of reactive dyes by some bacteria using response surface methodology as an optimization technique. *Alexandria Engineering Journal* 2020 59, 3551–3563, doi:10.1016/j.aej.2020.06.001.
244. Thomas M., Białecka B., Zdebek D. Oczyszczanie ścieków z fotochemicznej produkcji obwodów drukowanych z zastosowaniem odczynnika Fentona z dodatkiem nadtlenu wapnia. *Przemysł Chemiczny* 2016, 95, 2264–2269.

245. Le Thi P., Lee Y., Tran D. L., Hoang Thi T. T., Park K. M., Park K. D. Calcium peroxide-mediated: In situ formation of multifunctional hydrogels with enhanced mesenchymal stem cell behaviors and antibacterial properties. *Journal of Materials Chemistry B* 2020, 8, 11033–11043, doi:10.1039/d0tb02119a.
246. Ghaly, A. E., Singh, R. K. Laboratory evaluation of the pollution potential of land applied dairy manure. *Waste Management* 1991, 11, 307–318, doi:10.1016/0956-053X(91)90077-I.
247. Potarzycki, J. Forms of phosphorus in long-lasting soils fertilization with mineral and organic fertilizers. *International Scientific-Research Seminar "Chemistry for agriculture"* Velke Losiny 2000, 69–76.
248. Cho, I., Lee, K. Effect of calcium peroxide on the growth and proliferation of *Microcystis aeruginosa*, a water-blooming cyanobacterium. *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 2002, 7, 231–233, doi:10.1007/BF02932976.
249. He, M., Shi, H., Zhao, X., Yu, Y., Qu, B. Immobilization of Pb and Cd in Contaminated Soil Using Nano-Crystallite Hydroxyapatite. *Procedia Environmental Science* 2013, 18, 657–665, doi:10.1016/j.proenv.2013.04.090.
250. Zhang, Y., Zhang, H., Wang, M., Zhang, Z., Marhaba, T., Sun, C., Zhang, W. In situ immobilization of heavy metals in contaminated sediments by composite additives of hydroxyapatite and oxides. *Environmental Earth Science* 2019, 78, 1–14, doi:10.1007/s12665-019-8085-7.
251. Cao, X., Ma, L. Q., Singh, S. P., Zhou, Q. Phosphate-induced lead immobilization from different lead minerals in soils under varying pH conditions. *Environmental Pollution* 2008, 152, 184–192, doi:10.1016/j.envpol.2007.05.008.
252. Brown, S., Christensen, B., Lombi, E., McLaughlin, M., McGrath, S., Colpaert, J., Vangronsveld, J. An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn in situ. *Environmental Pollution* 2005, 138, 34–45, doi:10.1016/j.envpol.2005.02.020.
253. Cao, X., Ma, L. Q. Effects of compost and phosphate on plant arsenic accumulation from soils near pressure-treated wood. *Environmental Pollution* 2004, 132, 435–442, doi:10.1016/j.envpol.2004.05.019.
254. Krzyżak, J. Wspomagana fitostabilizacja metali ciężkich w glebach. Rozprawa doktorska Politechnika Wrocławka, Wrocław, 2013.
255. Małachowska-Jutcz, A., Turek-Szytow, J., Miksch, K. Effect of calcium peroxide on zootoxity in fluoranthene-contaminated soil. *Przemysł Chemiczny* 2014, 2197–2200, doi:10.12916/przemchem.2014.2197.
256. Sladdin M., Lynch J. Effect of calcium peroxide, lime and other seed dressings on winter wheat establishment under wet conditions. *Crop Protection* 1983, 2, 113–119.
257. Bauerek A., Diatta J., Pierzchała Ł., Więkol-Ryk A., Krzemień A. Development of Soil Substitutes for the Sustainable Land Reclamation of Coal Mine-Affected Areas. *Sustainability* 2022, 1–19.
258. Mashao J., Prinsloo T. Sorghum Production Guide, ARC-Grain Crops Institute, Potchefstroom 1994.

Streszczenie

Analiza problemu związanego z wykorzystaniem odpadów biodegradowalnych, w postaci pomiotu drobiowego, na terenach przemysłowych wskazała rozwiązania, które ze względu na wymogi prawne i dostępne techniki stabilizacji nie zawsze są skuteczne i wymagają dalszego doskonalenia. Mając na uwadze niedoskonałości obecnie stosowanych technik unieszkodliwiania odpadów biodegradowalnych, opracowano autorską metodologię chemicznej i termicznej stabilizacji odpadów, która pozwala na ich bezpieczną aplikację w glebach, na zgodność z wymaganiami prawnymi.

Optymalizacja procesu spalania pomiotów drobiowych wykazała, że kluczowym parametrem wpływającym na jakość otrzymanego popiołu jest temperatura spalania. Badania dyfraktometryczne otrzymanych popiołów oraz analiza fotometryczna uzyskanych z nich ekstraktów potwierdzają, że zawarta w popiołach faza amorficzna, której udział maleje wraz ze wzrostem temperatury spalania, charakteryzuje się największą zawartością fosforu w formie biodostępnej.

Przeprowadzone badania nad wykorzystaniem bezpiecznych dla środowiska substancji o działaniu biobójczym, pozwalających na eliminację obecnych w odpadach mikroorganizmów chorobotwórczych wykazały, że substancje będące źródłem aktywnego tlenu, takie jak nadwęglan sodu ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$) i nadtlenek wapnia (CaO_2), mogą być interesującą alternatywą w stosunku do powszechnie stosowanych w procesie higienizacji związków wapnia (CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3). Badania optymalizacji parametrów stabilizacji chemicznej odpadów, z zastosowaniem metod planowania i analizy eksperymentów (metoda powierzchni odpowiedzi, RSM), pozwoliły na wyznaczenie optymalnych wartości zmiennych niezależnych (stężenia substancji stabilizujących, temperatury i czasu trwania procesu) wobec zmiennej zależnej tj.: liczby bakterii *E. coli*, w celu określenia optymalnych warunków stabilizacji przedmiotowych odpadów. Uzyskane wartości współczynnika determinacji (R^2) oraz skorygowanego współczynnika determinacji ($R_{\text{adj.}}^2$) wskazały na dobre dopasowanie danych uzyskanych z modelu do danych doświadczalnych.

Ocena wpływu stabilizowanych odpadów biodegradowalnych na biodostępność składników odżywczych roślin przeprowadzona została z udziałem dwóch gleb pochodzących z obszarów przemysłowych, zanieczyszczonych metalami ciężkimi. Badania wykazały, że obecność związków nadtlenowych w mieszkankach glebowych działała stymulująco na kiełkowanie nasion i wzrost roślinnych organizmów wskaźnikowych, poprzez zwiększenie biodostępności makroskładników odżywczych oraz rozpuszczalnego węgla organicznego. Dodatkowo, obecność nadtlenku wapnia wpływała na obniżenie zawartości zanieczyszczeń w roztworze wodno-glebowym, poprzez immobilizację metali ciężkich obecnych w silnie zanieczyszczonych glebach.

W oparciu o uzyskane wyniki badań doświadczalnych i modelowych, opracowano wnioski o charakterze ogólnym, szczegółowym i aplikacyjnym oraz przedstawiono elementy, które mogą służyć dalszemu doskonaleniu lub stanowić przesłanki do realizacji dalszych badań.

Summary of dissertation

Analysis of the problem related to the use of biodegradable waste, in the form of poultry manure on post-industrial sites has identified solutions which, due to legal requirements and available stabilization techniques, are not always effective and require further improvement. Bearing in mind the imperfections of the currently applied techniques for the disposal of biodegradable waste, an original methodology for the chemical and thermal stabilization of waste has been developed, which allows its safe application in soils, in compliance with legal requirements.

The optimization of the poultry manure combustion process has shown the combustion temperature to be the key parameter affecting the quality of the ashes obtained. The diffractometric studies of the ashes and photometric analysis of their extracts confirm that the amorphous phase contained in the ashes, whose proportion decreases with increasing combustion temperature, is characterized by the highest content of phosphorus in a bioavailable form.

The studies on the use of environmentally safe biocidal substances to eliminate pathogenic microorganisms present in wastes have shown that substances providing active oxygen, such as sodium percarbonate ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$) and calcium peroxide (CaO_2), can offer an interesting alternative to calcium compounds (CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3) commonly used in the hygienization process. The studies on the optimization of waste chemical stabilization parameters, using methods of planning and analysis of experiments (Response Surface Methodology, RSM), allowed the determination of optimal values of independent variables (concentration of stabilizing substances, temperature and process duration) in relation to the dependent variable, i.e.: the number of *E. coli* bacteria, in order to determine the optimal conditions for stabilization of the waste in question. The obtained values of the coefficient of determination (R^2) and the corrected coefficient of determination ($R_{\text{adj.}}^2$) indicated a good fit of the data obtained from the model to the experimental data.

The evaluation of the effect of stabilized biodegradable waste on the bioavailability of plant nutrients was carried out with two soils from post-industrial areas, contaminated with heavy metals. The study showed that the presence of peroxide compounds in the soil mixtures had a stimulating effect on seed germination and early growth of selected test species, by increasing the bioavailability of macronutrients and soluble organic carbon.

In addition, the calcium peroxide present in the soil decreasing the content of contaminants in the soil-water solution by immobilizing heavy metals present in the heavily contaminated soils.

Based on the experimental and model results obtained, conclusions of a general, detailed and application nature were developed and elements were presented which could serve for further improvement or provide grounds for further research.

Spis tabel

Tab. 1	Pogłowie gatunków drobiu w Polsce w 2020 roku.....	14
Tab. 2	Szacunkowa liczba wytwarzanych odpadów biodegradowalnych w postaci pomiotu drobiowego w Polsce w 2020 roku.....	15
Tab. 3	Charakterystyka parametrów fizykochemicznych odpadów biodegradowalnych w postaci pomiotu drobiowego.....	17
Tab. 4	Czas przeżycia bakterii chorobotwórczych w zależności od temperatury i miejsca ich występowania	20
Tab. 5	Zawartość fosforu i potasu w próbkach popiołów z odpadów drobiowych	26
Tab. 6	Rodzaj zanieczyszczeń oraz ich dawka progowa uwalniana do środowiska.....	28
Tab. 7	Rodzaj zanieczyszczeń powodujących ryzyko skażenia gruntów	30
Tab. 8	Bakterie i pasożyty występujące w odchodach drobiowych i wywołane przez nie choroby u ludzi	33
Tab. 9	Wybrane właściwości fizykochemiczne Ixper [®] 75C.....	42
Tab. 10	Wybrane właściwości fizykochemiczne czystego nadwęglanu sodu	44
Tab. 11	Przykłady usuwania zanieczyszczeń chemicznych z wykorzystaniem aktywnych związków nadtlenowych.....	47
Tab. 12	Rodzaje zastosowanych substancji do stabilizacji odpadów biodegradowalnych.....	58
Tab. 13	Metody oznaczania parametrów mikrobiologicznych odpadów biodegradowalnych.....	59
Tab. 14	Parametry procesu spalania i oznaczenia próbek popiołów	64
Tab. 15	Zestawienie mieszanek glebowych użytych do badań	67
Tab. 16	Wyniki badań parametrów fizykochemicznych odpadów biodegradowalnych	70
Tab. 17	Wyniki badań parametrów fizykochemicznych gleb testowych	71
Tab. 18	Wyniki badań wpływu temperatury i czasu spalania odpadów biodegradowalnych na skład chemiczny popiołów z wykorzystaniem metody XRF.....	73
Tab. 19	Wyniki badań zawartości składników mineralnych w popiołach z odpadów biodegradowalnych z wykorzystaniem metody XRD	75
Tab. 20	Obliczona zawartość P ₂ O ₅ w składnikach fazy krystalicznej popiołów z odpadów biodegradowalnych.....	77
Tab. 21	Ocena strefy zahamowania wzrostu mikroorganizmów w próbkach odpadów biodegradowalnych z dodatkiem substancji stabilizujących	81
Tab. 22	Wstępne zakresy parametrów wejściowych do opracowania modelu matematycznego według planu centralnego kompozycyjnego	83
Tab. 23	Rzeczywiste zakresy parametrów wejściowych do opracowania modelu matematycznego według planu centralnego kompozycyjnego	83
Tab. 24	Plan centralny kompozycyjny i uzyskane wartości odpowiedzi dla optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych nadwęglanem sodu	84
Tab. 25	Analiza eksperymentu zgodnie z założonym planem centralnym kompozycyjnym dla optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych z zastosowaniem nadwęglanu sodu	85
Tab. 26	Analiza eksperymentu zgodnie z założonym planem centralnym kompozycyjnym po wyłączeniu nieistotnych interakcji liniowo-liniowych dla optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych z zastosowaniem nadwęglanu sodu.....	85
Tab. 27	Weryfikacja adekwatności modelu z zastosowaniem testu ANOVA dla optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych nadwęglanem sodu.....	86
Tab. 28	Wartości współczynników determinacji dla pełnego modelu stabilizacji odpadów nadwęglanem sodu z wykorzystaniem metody GLM.....	90

Tab. 29	Współczynniki regresji dla pełnego modelu optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych nadwęglaniem sodu	91
Tab. 30	Plan centralny kompozycyjny i uzyskane wartości odpowiedzi dla optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych nadtlenkiem wapnia.....	92
Tab. 31	Analiza eksperymentu zgodnie z założonym planem centralnym kompozycyjnym dla optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych z zastosowaniem nadtlenu wapnia.....	93
Tab. 32	Analiza eksperymentu zgodnie z założonym planem centralnym kompozycyjnym po wyłączenia nieistotnych interakcji liniowo-liniowych dla optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych z zastosowaniem nadtlenu wapnia	93
Tab. 33	Weryfikacja adekwatności modelu z zastosowaniem testu ANOVA dla optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych nadtlenu wapnia	94
Tab. 34	Wartości współczynników determinacji dla pełnego modelu stabilizacji odpadów nadtlenkiem wapnia z wykorzystaniem metody GLM	98
Tab. 35	Wartości współczynników regresji dla pełnego modelu optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych nadtlenkiem wapnia	99
Tab. 36	Plan centralny kompozycyjny i uzyskane wartości odpowiedzi dla optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych wodorotlenkiem wapnia	100
Tab. 37	Analiza eksperymentu zgodnie z założonym planem centralnym kompozycyjnym dla optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych z zastosowaniem wodorotlenku wapnia	101
Tab. 38	Analiza eksperymentu zgodnie z założonym planem centralnym kompozycyjnym po wyłączenia nieistotnych interakcji liniowo-liniowych dla optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych z zastosowaniem wodorotlenku wapnia	101
Tab. 39	Weryfikacja adekwatności modelu z zastosowaniem testu ANOVA dla optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych wodorotlenkiem wapnia.....	102
Tab. 40	Wartości współczynników determinacji dla pełnego modelu stabilizacji odpadów wodorotlenkiem wapnia z wykorzystaniem metody GLM.....	106
Tab. 41	Współczynniki regresji dla pełnego modelu optymalizacji procesu stabilizacji odpadów biodegradowalnych wodorotlenku wapnia.....	107
Tab. 42	Wyniki badań parametrów fizykochemicznych w ekstraktach wodnych pomiotu drobiowego oraz uzyskanych z nich popiołów.....	108
Tab. 43	Wyniki badań parametrów fizykochemicznych oznaczonych w ekstraktach wodnych gleby testowej S1.....	113
Tab. 44	Wyniki badań parametrów fizykochemicznych oznaczonych w ekstraktach wodnych gleby testowej S2.....	114
Tab. 45	Wyniki badań zawartości fosforu w formie biodostępnej oznaczonego metodą Egnera-Rhiema w próbkach odpadów biodegradowalnych.....	115
Tab. 46	Obliczona wartość wskaźnika względnego kiełkowania (RSG) na glebach testowych i ich mieszankach z odpadami biodegradowalnymi	117
Tab. 47	Wyniki testu ANOVA dla oceny wzrostu organizmów wskaźnikowych na glebach testowych i ich mieszankach z odpadami biodegradowalnymi	117
Tab. 48	Wyznaczone wartości współczynników wzrostu korzenia (I_R) i hypokotylu (I_H) wobec organizmów wskaźnikowych na testowanych podłożach gleb.....	123
Tab. 49	Wyniki testu ANOVA dla oceny wzrostu mieszanki traw na glebach z dodatkiem odpadów biodegradowalnych	124
Tab. 50	Wyznaczone wartości współczynników wzrostu korzenia (I_R) i hypokotylu (I_H) wobec mieszanki traw na glebach testowych oraz ich mieszankach z odpadami.....	126

Spis rysunków

Rys. 1	Metodologia prowadzenia badań.....	12
Rys. 2	Liczba pogłowia drobiu w Polsce w latach 1980-2020	14
Rys. 3	Elektrownie zasilane biomasą z odpadów drobiowych	24
Rys. 4	Instalacje spalania biomasy z wykorzystaniem złoża fluidalnego.....	25
Rys. 5	Obieg zanieczyszczeń uwalnianych z odpadów drobiowych w przyrodzie	31
Rys. 6	Wpływ pH na biodostępność pierwiastków w roztworze wodno-glebowym.....	36
Rys. 7	Przykłady objawów niedoboru fosforu roślin.....	37
Rys. 8	Przykłady objawów niedoboru makroskładników odżywczych roślin.....	38
Rys. 9	Wpływ niedoboru składników odżywczych roślin na ich stan chorobowy	39
Rys. 10	Charakterystyka nadtlenku wapnia.....	41
Rys. 11	Charakterystyka nadwęglanu sodu	43
Rys. 12	Schemat reakcji dysproporcjonowania nadtlenku wodoru	45
Rys. 13	Miejsce poboru próbek badanych odpadów biodegradowalnych.....	55
Rys. 14	Miejsce poboru próbek gleb testowych	56
Rys. 15	Metoda seryjnych rozcieńczeń	58
Rys. 16	Sposób pomiaru strefy zahamowania wzrostu mikroorganizmów wokół krążka nasączonego substancją stabilizującą	60
Rys. 17	Przyjęty plan centralny kompozycyjny dla przeprowadzenia optymalizacji procesu z zastosowaniem metody RSM.....	61
Rys. 18	Przygotowanie i spalanie odpadów biodegradowalnych	63
Rys. 19	Stanowisko do przygotowania ekstraktów wodnych z odpadów biodegradowalnych:....	65
Rys. 20	Stanowisko do pomiaru zawartości fosforu ogólnego w roztworach ekstrakcyjnych metodą Egnera-Rhiema	66
Rys. 21	Stanowisko do badania przyrostu biomasy roślin testowych	68
Rys. 22	Zastosowane w badaniach wybrane organizmy wskaźnikowe.....	69
Rys. 23	Wpływ temperatury i czasu spalania odpadów biodegradowalnych na wybrane parametry uzyskanych popiołów	72
Rys. 24	Wyniki badań zawartości P ₂ O ₅ w próbkach popiołów z odpadów biodegradowalnych spalanych w temperaturach.....	74
Rys. 25	Dyfraktogramy popiołów ze spalania odpadów biodegradowalnych.....	77
Rys. 26	Szacunkowa zawartość P ₂ O ₅ w próbkach popiołów z odpadów biodegradowalnych.....	78
Rys. 27	Wpływ działania temperatury na liczbę mikroorganizmów oznaczonych w próbkach surowych odpadów biodegradowalnych.....	79
Rys. 28	Wygląd kolonii utworzonych przez mikroorganizmy wyhodowane z próbki surowych odpadów biodegradowalnych	80
Rys. 29	Obserwacja strefy zahamowania wzrostu ogólnej liczby mikroorganizmów wokół krążka nasączonego substancją biobójczą.....	82
Rys. 30	Diagram Pareto przedstawiający wartość bezwzględną standaryzowanej oceny efektów <i>E. coli</i> w odpadach stabilizowanych nadwęglanem sodu	87
Rys. 31	Wykres zależności wartości obserwowanych od aproksymowanych w odpadach stabilizowanych nadwęglanem sodu.....	87
Rys. 32	Wykres 3D powierzchni odpowiedzi wpływu stężenia nadwęglanu sodu i czasu ekspozycji na liczbę bakterii <i>E. coli</i> w stabilizowanych odpadach biodegradowalnych.....	88
Rys. 33	Wykres 3D powierzchni odpowiedzi wpływu stężenia nadwęglanu sodu i temperatury procesu na liczbę bakterii <i>E. coli</i> w stabilizowanych odpadach biodegradowalnych	89

Rys. 34	Wykres 3D powierzchni odpowiedzi wpływu temperatury procesu i czasu ekspozycji na liczbę bakterii <i>E. coli</i> w odpadach stabilizowanych nadwęglanem sodu	90
Rys. 35	Diagram Pareto przedstawiający wartość bezwzględną standaryzowanej oceny efektów <i>E. coli</i> w odpadach stabilizowanych nadtlenkiem wapnia	95
Rys. 36	Wykres zależności wartości obserwowanych od aproksymowanych w odpadach stabilizowanych nadtlenkiem wapnia	95
Rys. 37	Wykres 3D powierzchni odpowiedzi wpływu stężenia nadtlenu wapnia i czasu ekspozycji na liczbę bakterii <i>E. coli</i> w stabilizowanych odpadach biodegradowalnych..	96
Rys. 38	Wykres 3D powierzchni odpowiedzi wpływu stężenia nadtlenu wapnia i temperatury procesu na liczbę bakterii <i>E. coli</i> w stabilizowanych odpadach biodegradowalnych	97
Rys. 39	Wykres 3D powierzchni odpowiedzi wpływu temperatury procesu i czasu ekspozycji na liczbę bakterii <i>E. coli</i> w odpadach stabilizowanych nadtlenkiem wapnia.....	98
Rys. 40	Diagram Pareto przedstawiający wartość bezwzględną standaryzowanej oceny efektów <i>E. coli</i> w odpadach stabilizowanych wodorotlenkiem wapnia	103
Rys. 41	Wykres zależności wartości obserwowanych od aproksymowanych w odpadach stabilizowanych wodorotlenkiem wapnia.....	103
Rys. 42	Wykres 3D powierzchni odpowiedzi wpływu stężenia wodorotlenku wapnia i czasu ekspozycji na liczbę bakterii <i>E. coli</i> w stabilizowanych odpadach biodegradowalnych	104
Rys. 43	Wykres 3D powierzchni odpowiedzi wpływu stężenia wodorotlenku wapnia i temperatury procesu na liczbę bakterii <i>E. coli</i> w stabilizowanych odpadach biodegradowalnych.....	105
Rys. 44	Wykres 3D powierzchni odpowiedzi wpływu temperatury procesu i czasu ekspozycji na liczbę bakterii <i>E. coli</i> w odpadach stabilizowanych wodorotlenkiem wapnia	106
Rys. 45	Wpływ dodatku stabilizowanych odpadów biodegradowalnych do gleb testowych na zawartość wapnia w uzyskanych ekstraktach wodnych	109
Rys. 46	Wpływ dodatku stabilizowanych odpadów biodegradowalnych do gleb testowych na zawartość potasu w uzyskanych ekstraktach wodnych	110
Rys. 47	Wpływ dodatku stabilizowanych odpadów biodegradowalnych do gleb testowych na zawartość magnezu w uzyskanych ekstraktach wodnych	111
Rys. 48	Wpływ dodatku stabilizowanych odpadów biodegradowalnych do gleb testowych na zawartość azotu ogółem w uzyskanych ekstraktach wodnych	111
Rys. 49	Wpływ dodatku stabilizowanych odpadów biodegradowalnych do gleb testowych na zawartość siarki w uzyskanych ekstraktach wodnych.....	112
Rys. 50	Wpływ dodatku stabilizowanych odpadów biodegradowalnych do gleb testowych na zawartość fosforu ogółem w uzyskanych ekstraktach wodnych	113
Rys. 51	Wpływ dodatku stabilizowanych odpadów biodegradowalnych do gleb testowych na zawartość fosforu w formie biodostępnej oznaczonego metodą Egnera-Rhiema	116
Rys. 52	Wyznaczona długości korzenia i hypokotyli <i>Sinapis alba</i> . Słupki oznaczają średnią wartość \pm SD, n=15: a) gleba S1, b) gleba S2.....	118
Rys. 53	Przykładowe fotografie <i>Sinapis alba</i> uzyskanych na płytkach Petriego wobec testowanych podłoży glebowych.....	119
Rys. 54	Wyznaczona długości korzenia i hypokotyli <i>Lepidum sativum</i>	120
Rys. 55	Przykładowe fotografie <i>Lepidum sativum</i> uzyskanych na płytkach Petriego wobec testowanych podłoży glebowych.....	121
Rys. 56	Wyznaczona długości korzenia i hypokotyli <i>Sorghum bicolor</i>	122
Rys. 57	Przykładowe fotografie <i>Sorghum bicolor</i> uzyskanych na płytkach Petriego wobec badanych podłoży gleb	123
Rys. 58	Wyznaczona długości korzenia i hypokotyli mieszanki traw.....	125

Rys. 59	Fotografie testów doniczkowych mieszanki traw na glebie testowej z terenu Huty Cynku „Miasteczko Śląskie”	127
Rys. 60	Fotografie testów doniczkowych mieszanki traw na glebie testowej z terenu Huty Metali Nieżelaznych „Szopienice”	127
Rys. 61	Uproszczony algorytm postępowania podczas stabilizacji odpadów biodegradowalnych oraz ich dalszej aplikacji w glebach przemysłowych	137