

## **RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

### **Angeliki Więckol – Ryk**

pt.: *„Ocena możliwości wykorzystania stabilizowanych odpadów biodegradowalnych na terenach przemysłowych”*

Recenzowana rozprawa doktorska została wykonana w Głównym Instytucie Górnictwa w Katowicach. Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. inż. Barbara Białecka, a promotorem pomocniczym dr inż. Maciej Thomas.

#### **1. Podstawa opracowania recenzji**

Podstawą opracowania recenzji było pismo nr NOP/201/2022/R Dyrektora Głównego Instytutu Górnictwa prof. dr hab. inż. Stanisława Pruska z dnia 11 lipca 2022 roku w związku z powołaniem mnie przez Radę Naukową GIG na recenzenta pracy doktorskiej Pani Angeliki Więckol – Ryk.

#### **2. Zasadność podjęcia tematu pracy doktorskiej**

Produkty uboczne z chowu i hodowli drobiu kurzego, stanowią poważny problem dla środowiska i niosą ryzyko skażenia gleb oraz wód gruntowych, co w konsekwencji może skutkować wystąpieniem chorób u ludzi i zwierząt. Pomiot drobiowy znajduje rolnicze zastosowanie jako nawóz organiczny stosowany do rekultywacji gleb ubogich w składniki mineralne i materię organiczną. Jednak, charakterystyka mikrobiologiczna odpadów drobiowych i wynikające z niej ryzyko biologicznego skażenia środowiska, wymaga podjęcia działań, które pozwolą na skuteczne unieszkodliwienie lub przetworzenie pomiotu w celu jego gospodarczego wykorzystania.

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 w wyniku działalności przemysłowej, konieczne jest zoptymalizowanie odczynu podłoża glebowego, dostarczenie materii organicznej i składników pokarmowych dla roślin oraz zmniejszenie ilości zanieczyszczeń w postaci metali ciężkich i węglowodorów.

Jak zauważyła Doktorantka, doniesienia literaturowe wskazują, że dotychczas stosowane metody unieszkodliwiania odpadów z przemysłu drobiowego polegają głównie na ich kompostowaniu oraz 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. Metody te jednak nadal wiążą się z dużymi kosztami ekonomicznymi. Z kolei metody higienizacji z użyciem związków wapnia umożliwiają skuteczne zmniejszenie liczby mikroorganizmów chorobotwórczych w pomiotach drobiowych, ale jednocześnie obniżają biodostępność składników odżywczych dla roślin i zwiększają ryzyko zanieczyszczenia środowiska gazowym amoniakiem oddziałującym negatywnie na jakość powietrza i ekosystemów wodnych. W procesie higienizacji pomiotu drobiowego, tworzą się także nierozpuszczalne związki fosforu, które są niedostępne dla systemu korzeniowego roślin, a tym samym nie mogą pozytywnie wpływać na ich wzrost. Na podstawie analizy literatury Doktorantka wykazała, że problem kompleksowego unieszkodliwiania odpadów drobiowych nie został w pełni rozwiązany, a tym samym uzasadnione jest określenie możliwości zastosowania innych niż dotychczas sposobów higienizacji poprzez zastosowanie związków nadtlenowych, będących źródłem aktywnego tlenu i charakteryzujących się skuteczną redukcją skażenia biologicznego, do poziomu niezagrażającego zdrowiu człowieka. Związki te wprowadzone do gleby wraz z nawozami wykazują brak toksycznych produktów rozkładu, zwiększając przy tym biodostępność substancji mineralnych i materii organicznej dla roślin.

W swoich badaniach Doktorantka zastosowała nadtlenek wapnia i nadwęglan sodu, które są silnymi utleniaczami i wykazują działanie biobójcze, wobec szeregu drobnoustrojów chorobotwórczych. W pewnych warunkach związki te wydzielają nadtlenek wodoru, który jest także bardzo silnym utleniaczem. Dlatego na bazie tych związków opracowano również technologie z zakresu metod pogłębionego utleniania (AOP), w których generowane są rodniki hydroksylowe o bardzo dużym potencjale utleniającym. Metody te (np. modyfikacja reakcji Fentona) mogą być wykorzystane w wielu rodzajach ścieków przemysłowych do efektywnej degradacji zanieczyszczeń organicznych o charakterze toksycznym lub inhibitujących procesy biologicznego oczyszczania.

Biorąc pod uwagę powyższe rozważania należy uznać, że **wybór przez doktorantkę tematyki oraz zakresu pracy doktorskiej jest aktualny i w pełni uzasadniony.**

### **3. Zakres pracy doktorskiej**

Przedstawiona do recenzji rozprawa obejmuje 162 strony łącznie z bibliografią, streszczeniami, spisem tabel i rysunków. Praca składa się z 10 głównych ponumerowanych rozdziałów (Wstęp; Źródła, właściwości oraz metody przetwarzania odpadów biodegradowalnych; Problematyka rekultywacji terenów poprzemysłowych; Charakterystyka i zastosowanie nieorganicznych związków nadtlenowych

w inżynierii środowiska; Podsumowanie badań literaturowych; Metodyka badań laboratoryjnych; Wyniki badań laboratoryjnych; Dyskusja wyników przeprowadzonych badań; Opracowanie metodologii oceny przydatności stabilizowanych odpadów biodegradowalnych na terenach przemysłowych; Podsumowanie, wnioski i elementy do doskonalenia) oraz dodatkowo z Bibliografii, streszczeń (w języku polskim i angielskim) oraz Spisu tabel i rysunków. Bibliografia obejmuje 258 pozycji z czego 63% stanowią prace w języku angielskim. Praca zawiera 61 rysunków (w tym zdjęcia, schematy i wykresy) oraz 50 tabel. Elementy te w logiczny sposób powiązane są z prezentowanymi treściami.

**Rozdział 1** obejmuje wstęp, w którym sformułowano problem badawczy, cele i tezę pracy oraz opisano przedmiot i metodologię prowadzenia badań. **Głównym celem pracy** było uzyskanie bezpiecznych dla środowiska ustabilizowanych odpadów biodegradowalnych oraz ich wykorzystanie do poprawy warunków glebowych na terenach zdegradowanych działalnością przemysłową. **Tezę pracy** przedstawiono w brzmieniu: *„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”*. Przedstawiono także w formie graficznej schemat metodologii prowadzenia badań. Część literaturowa obejmuje **rozdziały od 2. do 5.**, podsumowującego badania literaturowe. Doktorantka wykazała, że przeprowadzona analiza literaturowa w zakresie charakterystyki fizykochemicznej odpadów biodegradowalnych, powstających w trakcie masowej hodowli drobiu, wskazuje jednoznacznie na wysoką zawartość makro- i mikrośladników pokarmowych, 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. Analiza składu chemicznego pomiotów drobiowych potwierdziła, że nieodpowiednie zagospodarowanie lub unieszkodliwianie przedmiotowych odpadów, może skutkować rozprzestrzenianiem się szkodliwych gazów, pyłów z suchego odpadu i metali ciężkich, stanowiąc zagrożenie zdrowotne i środowiskowe. Odpady drobiowe powodują również emisję gazów cieplarnianych (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O), które powstają zarówno w pomieszczeniach inwentarskich jak i podczas magazynowania odpadów biodegradowalnych. Ponadto, 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. Należy zgodzić się z Doktorantką, że brak danych dotyczących ryzyka rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń chemicznych z odpadów drobiowych, stanowi lukę badawczą w analizowanym obszarze badań literaturowych.

Odpady pochodzenia drobiowego charakteryzują się również obecnością mikroorganizmów chorobotwórczych wraz z ich formami przetrwalnikowymi (bakterie, grzyby, wirusy oraz jaja pasożytów

jelitowo-żołądkowych). Z tego powodu konieczne jest ich uprzednie unieszkodliwienie. Stosuje się w tym celu metody stabilizacji termicznej lub chemicznej z użyciem związków o działaniu dezaktywującym i higienizującym, takie jak: CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> lub CaCO<sub>3</sub>. Związki te powodują reakcję egzotermiczną, której temperatura wzrasta do 50-70°C przy czym warunkiem koniecznym jest osiągnięcie silnie alkalicznego odczynu (>12 pH) mieszaniny związków higienizujących z odpadem. Często w praktyce takie postępowanie może być niewystarczające do całkowitej eliminacji patogenów, które tworzą aktywne formy przetrwalnikowe. Wymienione metody stabilizacji chemicznej odpadów biodegradowalnych, takich jak pomiot drobiowy, powodują problemy środowiskowe powodowane zwiększeniem emisji NH<sub>3</sub>, a tym samym obniżeniem biodostępności azotu w produkcie nawozowym, który jest niezbędnym składnikiem odżywczym roślin. Dlatego w swoich badaniach Doktorantka zastosowała inne metody stabilizacji chemicznej odpadów organicznych z użyciem związków będących źródłem aktywnego tlenu: nadtlenek wapnia i nadwęglan sodu. Związki te są silnymi utleniaczami i wykazują działanie biobójcze wobec szeregu drobnoustrojów. Znalazły także zastosowanie do usuwania wielu zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych z gleb, wód gruntowych i ścieków przemysłowych.

**W rozdziale 6** (Metodyka badań laboratoryjnych) opisano szczegółowo użyte materiały oraz przebieg badań parametrów fizykochemicznych, badań mikrobiologicznych, popiołów ze spalania odpadów biodegradowalnych, biodostępności składników mineralnych i zanieczyszczeń, a także fitotoksyczności mieszanek glebowych zawierających stabilizowane odpady. Opisano także sposób optymalizacji procesu stabilizacji odpadów z wykorzystaniem metody powierzchni odpowiedzi (RSM). Następnie **w rozdziale 7** omówiono szczegółowo i obszernie wyniki przeprowadzonych badań laboratoryjnych.

**Rozdział 8** obejmuje dyskusję uzyskanych wyników. Badane odpady zawierały azot, fosfor, potas, wapń i magnez niezbędne dla prawidłowego rozwoju roślin. Szczególnie duża była zawartość fosforu. Oznaczono także niewielką ilość żelaza, cynku, miedzi i manganu przy czym nie wykazano obecności arsenu, uznanego za pierwiastek bardzo toksyczny dla środowiska wodno-glebowego. Tak więc przeprowadzone przez Doktorantkę badania potwierdziły możliwość wykorzystania odpadów biodegradowalnych, w postaci pomiotu drobiowego, do poprawy parametrów fizykochemicznych gleb, ubogich w składniki mineralne. Doktorantka przeanalizowała także skład chemiczny popiołów z pomiotów drobiowych wraz optymalizacją temperatury tego procesu stwierdzając, że wysoka zawartość fosforu w popiołach ze spalania w temperaturze 500°C świadczy o możliwości wykorzystania popiołów z pomiotów drobiowych, jako substytutów naturalnych fosforatów.

Kolejną grupą analiz były badania mikrobiologiczne surowego pomiotu drobiowego, które potwierdziły, że odpady pochodzenia zwierzęcego należy traktować jako źródło wysokiego ryzyka emisji

zanieczyszczeń mikrobiologicznych. 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 próbie 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. Zastosowanie nadwęglanu sodu i nadtlenu wapnia okazało się bardzo skuteczne w obniżeniu liczby mikroorganizmów chorobotwórczych znajdujących się w pomiole drobiowym. Optymalizacja przy zastosowaniu metody powierzchni odpowiedzi wykazała, że za najbardziej skuteczne warunki prowadzenia procesu w temperaturze otoczenia ( $22\pm 1^{\circ}\text{C}$ ), można uznać dawkę nadwęglanu sodu w ilości 7,5% lub dawkę nadtlenu wapnia w ilości 8,0% przy czasie stabilizacji odpadów nie krótszym niż 168 h.

Bardzo istotne wnioski wyciągnęła doktorantka na podstawie badań fitotoksyczności gleb. Wyniki badań fitotoksyczności gleb testowych z dodatkiem odpadów stabilizowanych nadwęglanem sodu i nadtlakiem wapnia wykazały pozytywny wpływ na kiełkowanie i wzrost wybranych organizmów wskaźnikowych oraz mieszanki pięciu gatunków traw. Jednak w przypadku gruntów silnie zanieczyszczonych metalami ciężkimi (grupa IV), bardziej odpowiednim jest zastosowanie odpadów stabilizowanych nadtlakiem 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). Zastosowanie odpadów stabilizowanych nadwęglanem sodu wiąże się także z ryzykiem eutrofizacji wód powierzchniowych, ze względu na zwiększenie zawartości rozpuszczalnych w wodzie form fosforu i azotu. W związku z tym, przy długotrwałym procesie aplikacji odpadów stabilizowanych nadwęglanem sodu do środowiska wodno-glebowego, należy uwzględnić bliskości występowania rzek i zbiorników wodnych.

Na podstawie uzyskanych wyników badań oraz obowiązujących przepisów prawnych w zakresie składu mikrobiologicznego i chemicznego nawozów pochodzenia organicznego, jak również dopuszczalnych ilości metali w glebach, Doktorantka w **rozdziale 9** opracowała w sposób graficzny, uproszczony algorytm postępowania, podczas stabilizacji odpadów biodegradowalnych oraz ich dalszej aplikacji w glebach zdegradowanych działalnością przemysłową.

**W rozdziale 10** zawarto krótkie podsumowanie, wnioski i elementy do dalszego doskonalenia. Wnioski zostały podzielone na wnioski ogólne, szczegółowe i aplikacyjne. Recenzent pragnie zwrócić uwagę, że opisane elementy do dalszego doskonalenia, wyznaczające kierunki dalszych badań pokazują, że Doktorantka ma wizję dalszych eksperymentów i świadomość, że zakres przeprowadzonych doświadczeń w ramach doktoratu nie wyczerpuje w pełni analizowanego problemu.

Na podstawie przedstawionych powyżej informacji stwierdzam, że układ pracy doktorskiej, zastosowane metody badawcze, jak również omówienie wyników badań przez Doktorantkę spełniają zwyczajowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim.

#### 4. Elementy nowości naukowej

Za najbardziej istotne elementy nowości naukowej ocenianej pracy doktorskiej należy uznać:

- Przeprowadzenie kompleksowych badań dotyczących możliwości unieszkodliwienia biodegradowalnych odpadów drobiowych oraz ich wykorzystania do poprawy jakości gleb na terenach przemysłowych, przez zastosowanie bezpiecznych dla środowiska przyrodniczego metod stabilizacji chemicznej i termicznej.
- 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, co pozwoliło na estymację „równania prognozy” dla zmian wartości liczby *E. coli* w funkcji założonych parametrów wejściowych.
- Opracowanie autorskiej metodologii oceny przydatności unieszkodliwionych odpadów biodegradowalnych, do wzbogacenia podłoża na terenach przemysłowych.
- Wykazanie, w wyniku optymalizacji parametrów procesu spalania pomiotu drobiowego, że największa zawartość fosforu w formie biodostępnej dla roślin znajdowała się w fazie amorficznej popiołów, a najbardziej efektywny proces spalania odpadów zachodził w temperaturze 500°C, w czasie 5 godzin.

#### 5. Uwagi krytyczne i szczegółowe

Recenzowana praca jest wartościowa merytorycznie, a także starannie opracowana pod kątem edytorskim. Znalezione usterki redakcyjne występują sporadycznie, co dobrze świadczy o zaangażowaniu Doktorantki w uzyskaniu dużej estetyki rozprawy doktorskiej. Poniżej wymieniono drobne uwagi i usterki zauważone w pracy.

1. Strona 10. W zdaniu „Przeprowadzone badania, umożliwiły opracownie autorskiej metodologii oceny ....”, jest „opracownie” zamiast „opracowanie”.
2. Strona 32. W zdaniu „Niemniej jednak, konieczna była krytyczna dyskusja uzyskanych wyników badań, w zakresie ....”, jest „konieczna” zamiast „konieczna”.
3. Doktorantka nagminnie używa zapisu znaków % i °C wstawiając spację między wartością a znakiem, np. 15 %; 4 °C. Prawidłowa zasada jest taka, że „między wartością liczbową a literowym oznaczeniem miary, czyli skrótem, stawiamy spację, natomiast między wartością

liczbową a oznaczeniem miary za pomocą symbolu albo połączenia skrótu i symbolu, spacji nie stawiamy. Odnośnie tych regulacji podaję dwa linki wyjaśniające dokładnie to zagadnienie:

- [https://rip.pan.pl/index.php?option=com\\_content&view=article&id=1045:spacje-w-oznaczeniach-miar&catid=44&Itemid=208](https://rip.pan.pl/index.php?option=com_content&view=article&id=1045:spacje-w-oznaczeniach-miar&catid=44&Itemid=208)
- <https://sjp.pwn.pl/poradnia/haslo/Odstepy-lub-ich-brak-w-oznaczeniach-jednostek-miar;16709.html>

## 6. Zagadnienia wymagające wyjaśnienia

Poniżej przytaczam pytania, na które będę oczekiwał odpowiedzi:

1. Proszę o dokładniejsze wyjaśnienie, na jakiej podstawie Doktorantka sformułowała zdanie (str. 129-130) w brzmieniu, cyt. „*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*”? Przykładowo, w tabeli 16 (str. 70), wartości w kolumnach min. i max. opatrzone są informacją „*Źródło wg Tab. 3*”. Natomiast w tabeli 3 (str. 17) dane dotyczące niklu nie występują.
2. Zawartość magnezu w glebach na obszarze Polski jest niska. Magnez pobudza rozwój systemu korzeniowego i aktywuje procesy pobierania składników mineralnych z gleby. Wpływa też na lepsze wykorzystanie azotu, potasu i fosforu, poprawia jakość białka, a także korzystnie oddziałuje na transport i gromadzenie fosforu w nasionach. Ponadto, jego zawartość wpływa w istotny sposób na kondycję, odporność i rozwój roślin. Wśród nadtlenowych związków nieorganicznych można wymienić także nadtlenek magnezu ( $MgO_2$ ), również uwalniający w odpowiednich warunkach tlen i nadtlenek wodoru. Doktorantka w swojej pracy nie uwzględniła tego związku, chociaż jego zastosowanie mogłoby również stabilizować badane odpady organiczne i jednocześnie wzbogacać w magnez gleby nawożone ustabilizowanym pomiotem drobiowym. Proszę o ustosunkowanie się do tej kwestii.

## 7. Podsumowanie i wniosek końcowy

Oceniana rozprawa doktorska posiada wysoki poziom merytoryczny oraz wnosi nowe elementy poznawcze w zakresie oceny możliwości wykorzystania stabilizowanych odpadów biodegradowalnych na terenach przemysłowych. **Praca stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, obrazuje znaczną wiedzę ogólną Doktorantki w dyscyplinie Inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia przez Nią badań naukowych, opracowywania wyników i wyciągania wniosków.** Praca obejmuje aktualną i ważną tematykę naukową, a uzyskane wyniki dają solidną podstawę do dalszych ciekawych badań, które w przyszłości mogą znaleźć praktyczne zastosowanie.

Podsumowując ocenę przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej stwierdzam, że **spełnia ona wymagania formalne w odniesieniu do prac doktorskich** oraz odpowiada wymogom zawartym w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. „*Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*” (Dz.U. 2018 poz. 1668 z późn. zm.) oraz klasyfikuje się do dyscypliny **Inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka**. Dlatego wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Angeliki Więckol-Ryk do publicznej obrony przed Radą Naukową Głównego Instytutu Górnictwa.

Jednocześnie doceniając wysoki poziom merytoryczny oraz zawarte w rozprawie nowe elementy poznawcze, naukowe i wdrożeniowe, a także estetykę i dużą staranność edytorską stwierdzam, że **w mojej ocenie praca doktorska mgr inż. Angeliki Więckol-Ryk zasługuje na wyróżnienie.**

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'A. Więckol-Ryk', is located in the lower right quadrant of the page.