

Dr hab. inż. Sebastian Opaliński, prof. nadzw.
Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu

Wydział Biologii i Hodowli Zwierząt
Katedra Higieny Środowiska i Dobrostanu Zwierząt

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Dobrowolskiej

pt. „Efektywność biofiltracji zanieczyszczeń powietrza emitowanych z zakładu
utyliczającego odpady pochodzenia zwierzęcego”

***promotor: dr hab. Anna Chmielowiec-Korzeniowska, prof. nadzw. (Katedra
Higieny Zwierząt i Zagrożeń Środowiska, UP w Lublinie)***

Ocena formalna

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska zawiera ogółem 109 ponumerowanych stron. Poszczególne rozdziały to: *Wstęp* s. 9 - 10, *Przegląd piśmiennictwa* s. 11 - 26, *Cel badań* s. 27, *Materiał i metody badań* s. 28 - 37, *Wyniki badań* 38 – 45, *Dyskusja* 46 - 56, *Wnioski* s. 57, *Spis piśmiennictwa* s. 58 - 66, *Tabele i ryciny* s. 67 - 109. W *Spisie piśmiennictwa* wykazane są 84 numerowane pozycje literatury. Praca zawiera 15 tabel, 27 rycin, 1 schemat i 3 fotografie. Wszystkie wymienione rozdziały tworzą razem logiczną całość. Oceniana praca zawiera podstawowe elementy rozprawy doktorskiej, ma charakter naukowo-badawczy, napisana jest poprawnym, naukowym językiem i formalnie odpowiada wymogom zawartym w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65 poz. 595 z późn. zm.).

Ocena merytoryczna

Emisja substancji odorowych jest nierozzerwalnie związana z niemal każdym rodzajem działalności gospodarczej prowadzonej przez człowieka. Z danych opublikowanych przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska wynika, że tylko w roku 2016 Inspekcja Ochrony Środowiska odnotowała ponad 1000 skarg dotyczących uciążliwości zapachowej. Odnosiły się one głównie do oczyszczalni

ścieków, wielkotowarowych ferm zwierząt hodowlanych, zakładów przemysłowych oraz składowisk odpadów. Nasilająca się w ostatnim czasie w przestrzeni publicznej dyskusja, na temat problemu uciążliwości zapachowej, jest efektem licznych błędów popełnionych już na etapie planowania przestrzennego. Zapoczątkowały one powolny proces zbliżania się terenów zamieszkałych, najczęściej w postaci podmiejskiej zabudowy jednorodzinnej, do już istniejących instalacji przemysłowych lub pozwoliły na pojawienie się np. ferm zwierząt hodowlanych w bezpośrednim sąsiedztwie osiedli i budynków użyteczności publicznej. Ponadto, zauważalny w ostatnim czasie wzrost świadomości społecznej, jest przyczyną rosnącej liczby skarg, płynących głównie do organów administracji samorządowej. Niewątpliwie zakłady utylizujące odpady pochodzenia zwierzęcego a więc nie tylko martwe zwierzęta ale także, pochodzące głównie z przemysłu spożywczego, ich elementy i pozostałości tj. pióra, skóra, krew, kopyta, racice, jelita itp., stanowią potencjalne źródło zanieczyszczenia powietrza związkami złowonnymi. Dlatego należy stwierdzić, iż oceniana praca doktorska mgr inż. Magdaleny Dobrowolskiej dotyczy bardzo ważnego problemu, jakim jest przeciwdziałanie uciążliwości zapachowej generowanej przez zakład utylizujący odpady pochodzenia zwierzęcego.

Wstęp i przegląd piśmiennictwa

Na podstawie dostępnej literatury Doktorantka przedstawiła w 5 podrozdziałach, kluczowe zagadnienia związane z problematyką uciążliwości zapachowej występującej w zakładach utylizujących odpady pochodzenia zwierzęcego oraz metodami ograniczenia koncentracji związków odorogennych.

W pierwszym podrozdziale Autorka zdefiniowała termin "produkty uboczne pochodzenia zwierzęcego" oraz podała informacje dotyczące źródła i wielkości produkcji tego typu odpadów w Polsce. Niestety przywołane dane, opublikowane przez Główny Urząd Statystyczny, nie są najnowsze, gdyż pochodzą z roku 2008. Ponadto, obliczając masę odpadów powstających w zakładach mięsnych w roku 2015, popełniono błąd, gdyż obliczone wartości są w rzeczywistości masą tuszy mięsnej a nie odpadów. Warto również wspomnieć, że w tabeli 2 (strona 13) brakuje jednostki przy parametrze "wydajność rzeźna" a poza tym tabelę 1 (strona 12) oraz wspomnianą już tabelę 2 znajdziemy również na stronach odpowiednio 68 i 69, tyle że są to już zupełnie inne tabele, co jest oczywiście efektem pomyłki redakcyjnej. Doktorantka omówiła także akty prawne regulujące możliwości zagospodarowania

odpadów pochodzenia zwierzęcego, przywołując dwa Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego, niestety drugie z nich, tj. Rozporządzenie nr 1069/2009, nie znalazło się w spisie piśmiennictwa.

W kolejnym podrozdziale omówione zostały procesy technologiczne prowadzone w zakładach utylizacyjnych, odpowiedzialne za największą emisję związków złowonnych. Autorka prawidłowo wskazała, iż w trakcie podgrzewania tkanek zwierzęcych, wiążącego się z przyspieszeniem reakcji ich rozkładu, wydzielanych jest kilkaset lotnych związków odpowiedzialnych za uciążliwy zapach, w tym ketony, aldehydy, alkohole oraz merkaptany. Należy zwrócić uwagę, iż nazwa merkaptan jest nazwą historyczną [łac. *mercurius captans* - wiążący rtęć], a IUPAC (Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej) zaleca używanie nazwy tiol w odniesieniu do tej grupy związków chemicznych (metanotiol, etanotiol, itd.).

W trzecim podrozdziale Doktorantka opisała wybrane sposoby usuwania związków złowonnych z powietrza. Autorka skupiła się na metodach wykorzystujących skrubery wodne, skrubery z sorbentami stałymi tj. glinokrzemiany, techniki plazmy niskotemperaturowej czy też bariery antyodorowe. Prawidłowo wskazała również na brak uzasadnienia, zarówno technicznego jak i ekonomicznego, do zastosowania w zakładach utylizujących odpady pochodzenia zwierzęcego, termicznych lub katalitycznych metod dopalania. Niestety ostatnie stwierdzenie nie zostało podparte danymi z dostępnej literatury naukowej, gdyż brak jest w ocenianej rozprawie dla tego akapitu jakichkolwiek cytowań.

W kolejnym dosyć obszernym podrozdziale, Autorka szczegółowo odniosła się do wykorzystywanej w ocenianej rozprawie metody biologicznego oczyszczania powietrza - biofiltracji. Opisała na czym polega istota działania biofiltra, jakie czynniki wpływają na jego wydajność oraz jakie gazy złowonne mogą być utylizowane. Podkreśliła również ścisły związek między składem mikroflory znajdującej się w wypełnieniu biofiltra a rodzajem degradowanych lotnych związków. Wymienione zostały kluczowe szczepy wykorzystywane do zaszczepiania materiału biofiltracyjnego. Moje wątpliwości budzi jednak sformułowanie ze strony 18 (4 akapit, 6 linia) " a produktem końcowym są CO₂ i H₂O, które są obojętne dla środowiska.", czy rzeczywiście chodziło o "obojętność dla środowiska" czy może jednak o brak wpływu wymienionych związków na wzrost uciążliwości zapachowej?

Ostatni podrozdział został poświęcony omówieniu właściwości materiału filtracyjnego, którego wybór jest kluczowy dla optymalizacji procesu biofiltracji.

Autorka opisała cechy "idealnego" złoża filtracyjnego. Wskazała również na istotność dla procesu oczyszczania powietrza takich parametrów jak temperatura i wilgotność warstwy filtrującej jak również jej składu. Wymienione zostały popularne materiały filtracyjne powszechnie stosowane w biofiltrach.

Podsumowując, przedstawiony przez Doktorantkę przegląd piśmiennictwa oceniam jako dostateczny, głównie z uwagi na dosyć liczne błędy stylistyczne i redakcyjne.

Cel pracy

Zgodnie z przedstawionym i omówionym w poprzednim rozdziale piśmiennictwem, w sposób jasny i czytelny sformułowano cel pracy, którym była analiza efektywności biofiltracji gazowych zanieczyszczeń powietrza w zakładzie utylizującym odpady pochodzenia zwierzęcego. Autorka założyła, iż oceni sprawność działania złoża biofiltracyjnego po rocznym i trzyletnim okresie działania jak również określi, czy jest możliwość poeksploatacyjnego wprowadzenia tego materiału do gleby. Przyjęte na potrzeby badań hipotezy badawcze zostały sformułowane poprawnie.

Materiał i metody

Doświadczenie zostało przeprowadzone w działającym zakładzie utylizującym odpady pochodzenia zwierzęcego, unieszkodliwiającym miesięcznie około 600 ton odpadów, dostarczanych głównie z przemysłu mięsnego, w postaci tkanki zwierzęcej oraz padłych i ubitych zwierząt. Proces technologiczny prowadzony w zakładzie został opisany w sposób bardzo precyzyjny.

Generalnie układ doświadczenia jest prawidłowy. Doktorantka zaplanowała przetestowanie 2 złożów filtracyjnych. Złoże A składało się z ziemi kompostowej, torfu kwaśnego oraz włókna orzecha kokosowego, natomiast w złożu B włókna orzecha zostały zastąpione korą dębu. Złoża testowane były jednocześnie i umieszczone zostały w tym samym biofiltrze zamkniętym. I tutaj pojawia się największa wątpliwość, gdyż z opisu wynika, że zanieczyszczone powietrze zbierane z kanału wyprowadzającego odciek z destruktorów, doprowadzane było jednym strumieniem do biofiltra. Co się działo z powietrzem po dostaniu się do biofiltra? W jaki sposób rozdzielane było na testowane złoża? Czy Autorka kontrolowała ilość zanieczyszczonego powietrza, która trafiała na poszczególne złoża? Jaki był czas

kontakty powietrza ze złożem filtracyjnym A i B? Czy były identyczne? Wszystkie te pytania są niezwykle istotne biorąc pod uwagę, że pomiar przed biofiltracją prowadzony był znad odcieku destruktorów, czyli zakładam, że przed rozdzielaniem strumienia powietrza. Tutaj pojawia się kolejna wątpliwość odnośnie sposobu pobierania próbek, gdyż miejsce pobrania próbek nie jest widoczne na fotografii nr 2, przedstawiającej ujęcia powietrza znad kanału. Niestety Autorka nie zamieściła w pracy żadnego schematu instalacji, z zaznaczonymi miejscami pobrania próbek powietrza, co pozwoliłoby wyjaśnić większość wymienionych powyżej wątpliwości.

Sposób pobrania próbek powietrza oraz metodyka analizy jego składu, a także metodyka analizy fizyko-chemicznej i mikrobiologicznej złóż biofiltracyjnych oraz wody filtracyjnej były poprawne. Warto podkreślić, iż szczegółowe analizy parametrów fizyko-chemicznych złoża wykonano w profesjonalnym laboratorium Okręgowej Stacji Chemiczno-Rolniczej w Lublinie.

Wątpliwości budzi kilka sformułowań użytych w tej części rozprawy przez Doktorantkę. Zgodnie z zaleceniami IUPAC proponuję termin "metale ciężkie" zastąpić określeniem "metale toksyczne". Należy również poprawić takie stwierdzenia jak "Gazowe roztwory wzorcowe (chromatogramy)" (str. 33, 1 akapit), "Zawartość wapnia badano metodą mineralizacji"(str. 36, 3 akapit) oraz często pojawiające się określenie "próby", które powinno zostać zastąpione przez "próbki".

Przyjęte przez Doktorantkę metody obliczeń statystycznych są wystarczające, choć brakuje obliczonych wartości SEM (błąd standardowy średniej) i p-value, wymaganych obecnie przez większość liczących się czasopism naukowych.

Wyniki badań

Doktorantka przedstawiła wyniki badań w 13 tabelach oraz na 27 rycinach. Ponadto opisała część rezultatów w tekście. Chaotyczny sposób przedstawienia wyników budzi wiele wątpliwości i niestety wpływa na bardzo niską ocenę tego rozdziału. W pierwszym podrozdziale Autorka opisuje wyniki oceny składu pobranych próbek powietrza. Największą wątpliwość budzi sformułowanie "Średnia koncentracja wszystkich, w tym niezidentyfikowanych organicznych zanieczyszczeń gazowych przed biofiltracją". Czy to oznacza, że Autorka zliczyła wszystkie odpowiedzi detektora podczas rozdziału próbki na kolumnie? Jeśli tak było, to w wierszu "Ogółem", w tabelach od 2 do 4, jest podana suma sygnałów zebranych z detektora, zarówno dla związków zidentyfikowanych jak i niezidentyfikowanych. Niestety nie



wiemy ile było związków niezidentyfikowanych, gdyż Autorka nie podała takiej informacji a jest to kluczowe dla interpretacji wyników. Ponadto, jeśli związki są niezidentyfikowane to na jakiej podstawie Doktorantka zakwalifikowała je do poszczególnych grup tj. lotne związki organiczne (LZO), związki siarki czy też lotne związki nieorganiczne? Poza tym, jeśli związki nie były znane, to nie wiadomo czy miały jakkolwiek wpływ na uciążliwość zapachową, czyli sprawność biofiltracji. Ponadto, błędem było umieszczenie wszystkich wyników uzyskanych w 5 seriach, zarówno po 1 jak i po 3 roku eksploatacji złoża, w jednej tabeli dla każdej grupy związków tj. LZO, związków siarki i lotnych związków nieorganicznych. Wyniki pokazujące stopień redukcji dla poszczególnych serii (tzw. sprawność w %) możemy odnaleźć jedynie na rycinach, do których jednak Autorka odnosi się dopiero w 3 podrozdziale. Natomiast koncentracji zidentyfikowanych lotnych związków dla poszczególnych serii już niestety w rozprawie nie odnajdziemy. A szkoda, gdyż zastanawiające jest w jaki sposób Doktorantka obliczała wartość średnią dla 5 serii, w sytuacji gdy koncentracja poszczególnych związków w niektórych seriach była poniżej progu oznaczalności (oznaczona skrótem nd). Biorąc pod uwagę zmienność warunków panujących w destruktorze oraz różnice składu utylizowanych odpadów, koncentracja zidentyfikowanych lotnych związków przed i po biofiltracji powinna zostać określona dla każdej serii osobno a nie uśredniana dla wszystkich serii pomiarowych.

W drugim podrozdziale Autorka oceniała sprawność biofiltracji. Oprócz wskazanych już w poprzednim akapicie błędów odnośnie przedstawiania zbiorczych, uśrednionych wartości tzw. sprawności procentowej biofiltracji, pojawia się kolejna wątpliwość. W sytuacji gdy stężenie poszczególnych zidentyfikowanych lotnych związków było niższe po przejściu przez złożo filtracyjne, w porównaniu do koncentracji przed biofiltrem, Doktorantka obliczała stopień redukcji, czyli sprawność (w %). Natomiast kiedy obserwowane było zjawisko odwrotne, to stopień redukcji był określany wartością 0, chociaż uwzględniony powinien być wzrost stężenia, czyli ujemny stopień redukcji. Najgorsze jest to, że Autorka wartość 0 wykorzystywała podczas liczenia uśrednionej wartości sprawności dla poszczególnych grup związków. W oczywisty sposób wpłynęło to na przedstawione rezultaty, które nie odzwierciedlają rzeczywistych wartości.

W trzecim podrozdziale opisane zostały wyniki analizy materiału biofiltracyjnego, w tym analiz mikrobiologicznych. Zastanawiające jest, że już w

pierwszym akapicie Autorka napisała, iż wilgotność złoża A i B kształtowała się na poziomie 84-85%, natomiast z rycin od 4 do 6 wynika, że wilgotność była na poziomie kilkunastu procent. Niedopuszczalne jest również określenie zawartości azotynów i azotanów, w tabeli nr 10, na poziomie zero. Powinno być "poniżej progu oznaczalności" a do obliczeń stosuje się wówczas wartość równą połowie tej granicy. Pytanie czy taką zasadę przyjęła Autorka wykonując obliczenia?

W ostatnim podrozdziale przedstawione zostały wyniki analiz fizykochemicznych złóż, wykonane w celu określenia ich przydatności jako nawozu do gleby. Niestety nie wiadomo ile próbek zostało pobranych, gdyż w tabelach od 11 do 13 nie odnajdziemy takiej informacji, podobnie jak wartości SEM, p-value itp. Złoże filtracyjne jest materiałem dosyć niejednorodnym, dlatego określenie analizowanych parametrów na podstawie jednego pomiaru jest bardzo ryzykowne. W przypadku kadmu, cynku i ołowiu Doktorantka stwierdziła, że "wartości były dużo poniżej poziomu dopuszczalnego". Wypadałoby podać jaki akt prawny ten "poziom dopuszczalny" określił.

Dyskusja

Przedstawione w rozprawie doktorskiej wyniki badań zostały omówione w sposób dostateczny. Autorka przedstawiła zagrożenia dla ludzi wynikające z obecności zidentyfikowanych lotnych związków organicznych w powietrzu. Rzetelnie porównała uzyskane rezultaty badań własnych, dotyczących sprawności i przebiegu procesu biofiltracji, z wynikami opublikowanymi w dostępnej literaturze. Wskazała na celowość wykorzystania odpadowych złóż filtracyjnych w nawożeniu gleby. Na stronie 47 Doktorantka błędnie określiła próg wyczuwalności dla amoniaku, podana wartość ($32,1 \text{ mg/m}^3$, co odpowiada około 46 ppm) jest co najmniej o 2 rzędy za wysoka.

Wnioski

Przedstawione przez Doktorantkę wnioski, odnoszą się do hipotez badawczych zdefiniowanych w rozdziale "Cel badań" i zostały prawidłowo sformułowane w oparciu o uzyskane rezultaty. Zastrzeżenia może budzić dosyć niezręczne stwierdzenie, iż wnioski powstały "na podstawie wstępnej analizy". Rozprawa doktorska jest dziełem wieńczącym wiele lat pracy a nie przyczynkiem do prowadzenia nowych badań, stąd powinna zawierać wnioski oparte o przemyślaną i



dogłębną analizę wyników. Ponadto Autorka używa dosyć ogólnych stwierdzeń jak "wysoka skuteczność", "mniejsze obciążenie środowiska" czy też "mała sprawność redukcji". Doktorantka powinna być dużo bardziej precyzyjna, podając konkretne liczby, np. "wysoka skuteczność testowanych złoź, charakteryzujących się sprawnością biofiltracji na poziomie od 70 do 80%, gwarantowała efekty dezodoryzujące".

Piśmiennictwo

Spis piśmiennictwa zawiera 84 pozycje (krajowe i zagraniczne), właściwie to 83, gdyż pozycja 62 i 63 to ten sam artykuł (błąd redakcyjny), z których 32 pochodzą z ostatnich 10 lat. Dobór piśmiennictwa jest prawidłowy. Nie wszystkie wymienione w tekście rozprawy artykuły zostały uwzględnione w tym rozdziale. W spisie zabrakło cytowanych na stronie 49 artykułów autorstwa Chou i wsp. (1997) oraz Hartikainen i wsp. (1996). Brakuje również, o czym była mowa już wcześniej, Rozporządzenia 1069/2009, na które Autorka powołuje się na stronie 14 oraz danych źródłowych dla tabeli nr 1 ze strony 12. Natomiast znajdujące się w pozycji 52 i nieobowiązujące już Obwieszczenie Marszałka Sejmu RP powinno być zastąpione przez obowiązującą Ustawę z dnia 26 kwietnia 2007 r. o zmianie ustawy - Prawo ochrony środowiska oraz niektórych innych ustaw (Dz.U.2007, Nr 88, poz. 587) .

Podsumowanie

Wymienione z obowiązku recenzenta niedociągnięcia i usterki powinny być uwzględnione przy przygotowywaniu pracy do publikacji. Dotyczy to głównie części zawierającej wyniki, które w wielu przypadkach zostały błędnie obliczone. Fakt ten miał wpływ na interpretację uzyskanych rezultatów a co za tym idzie na sformułowane przez Autorkę wnioski.

Warto podkreślić, iż mimo licznych wykazanych w niniejszej recenzji błędów, oceniana rozprawa wnosi do nauki istotne elementy poznawcze. W dostępnej literaturze brakuje publikacji, które pozwalają na ocenę efektywności procesu biofiltracji w długim okresie eksploatacyjnym złoza. Autorka dosyć szczegółowo określiła sprawność biofiltracji oraz parametry tego procesu dla dwóch rodzajów złoź filtracyjnych w perspektywie 3 lat. Dodatkowo praca dotyczyła obiektu generującego olbrzymi ładunek związków złowonnych, których poznanie jest kluczowe dla opracowania skutecznych metod eliminacji odorów.

Uzyskane wyniki powinny zostać wykorzystane w ochronie środowiska, gdyż oceniana metoda biofiltracji powietrza może efektywnie wpłynąć na ograniczenie tzw. uciążliwości zapachowej takich obiektów jak fermy zwierząt hodowlanych czy oczyszczalnie ścieków.

Mimo wykazanych niedociągnięć, uwag natury porządkującej i redakcyjnej, oceniana rozprawa, w mojej opinii spełnia kryteria dla dysertacji doktorskich określone w *Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* (Dz.U. nr 65 poz. 595 z późn. zm.). Wnoszę więc do **Wysokiej Rady Wydziału Biologii i Hodowli Zwierząt Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie** o dopuszczenie mgr inż. Magdaleny Dobrowolskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wrocław, 26 marca 2018 r.

Dr hab. inż. Sebastian Opaliński, prof. nadzw.

