

dr hab. inż. Barbara Cichy  
Instytut Nowych Syntez Chemicznych  
Oddział Chemii Nieorganicznej "IChN"  
w Gliwicach  
ul. Sowińskiego 11  
44-101 Gliwice

## RECENZJA

### **rozprawy doktorskiej mgr Małgorzaty Wyciszkiewicz „Zastosowanie bakterii do solubilizacji surowców fosforowych”**

Surowce fosforowe w roku 2013 znalazły się na liście „Critical Raw Materials” sporządzonej przez Komisję Europejską dwudziestu krytycznych surowców naturalnych, kluczowych dla rozwoju gospodarczego krajów członkowskich, a jednocześnie objętych ryzykiem dostaw. Bezpieczeństwo surowcowe podkreślane jest w wielu dokumentach strategicznych UE, należy do nich m.in. *Plan działania na rzecz zasobooszczędnej Europy* [2011r ], w którym zwraca się uwagę na konieczność promowania działań w kierunku zwiększenia efektywności gospodarowania zasobami naturalnymi (z dużym naciskiem na działania eko-innowacyjne) poprzez zwiększenie udziału strumieni odpadowych kierowanych do ponownego wykorzystania, poprzez unikanie strat oraz intensyfikację recyklingu materiałowego. „Circular economy”- gospodarka okrężna lub gospodarka w obiegu zamkniętym, jest obecnie priorytetem polityki gospodarczej Unii Europejskiej. Gospodarka okrężna to koncepcja zakładająca minimalizację wpływu na środowisko tworzonych produktów poprzez taki wybór składników i ich projektowanie, który umożliwi powtórne ich wykorzystanie. Celem działań w obszarze zrównoważonego zarządzania surowcami naturalnymi jest odwrócenie negatywnego trendu nadmiernej ich eksploatacji i zmniejszenie strat z tego tytułu. W tym kontekście pożądana jest poprawa gospodarowania produktami zawierającymi związki fosforu, szczególnie w aspekcie odzysku i ponownego wykorzystania. Otwarty obieg fosforu w przyrodzie ma także poważne konsekwencje ekologiczne. Nadmiar fosforu i azotu powoduje zachwianie równowagi

biocenotycznej wywołując negatywne skutki środowiskowe. Programy strategiczne nakreślone przez Komisję Europejską mają przyczynić się do stopniowego uniezależnienia się od dostaw surowców fosforowych spoza Unii, a w niedalekiej przyszłości także do skutecznego uszczelniania łańcucha tworzącego, obecnie jeszcze otwarty, obieg fosforu w przyrodzie.

Obieg fosforu w przyrodzie posiada kilka elementów krytycznych, narażonych na straty i „ucieczkę” fosforu. Największe straty odnotowuje sektor spożywczy (zaledwie 40% skuteczność wykorzystania fosforu od wydobycia do przetworzenia), nieco mniejsze straty fosforu wskazuje się w rolnictwie oraz w procesach wydobywczych i przeróbczych, najmniejsze zaś – głównie ze względu na już podjęte w tym kierunku działania – w przemyśle nawozowym [dane zaczerpnięte z dokumentu: M. de Ridder et al., Risk and opportunities in the global phosphate rock market, Robust strategies in Times of uncertainty, The Hague Centre for Strategic Studies, raport nr 17/12/2012, ISBN/EAN: 978-94-91040-69-6; <http://www.phosphorusplatform.eu>].

Badania w kierunku odzysku fosforu pochodzenia zwierzęcego oraz ze ścieków komunalnych wpisują się w aktualną i pożądaną gospodarczo tematykę badawczą. W ten kierunek badawczy dobrze wpisuje się recenzowana rozprawa doktorska. Tematem recenzowanej pracy doktorskiej jest: „Zastosowanie bakterii do solubilizacji surowców fosforowych”. Jest to innowacyjne podejście do wykorzystania metody mikrobiologicznej do przetwórstwa surowców fosforowych, szczególnie odpadowych, w kierunku produktu nawozowego.

Rozprawa ma charakter doświadczalny; jej temat jest jasno sprecyzowany, a podjęta tematyka wysoce uzasadniona. Praca została wykonana w zespole prof. dr hab. inż. Katarzyny Chojnackiej na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Doktorantka miała możliwość skorzystania z obszernego doświadczenia tego zespołu w zakresie biotechnologii, technologii nawozów mineralnych i specjalistycznej analityki chemicznej. Badania wykonano w ramach realizacji dwóch projektów: jednego finansowanego przez NCBiR w ramach konkursu PBS i drugiego finansowanego przez NCN.

Celem pracy była ocena możliwości zastosowania metod mikrobiologicznych do roztwarzania surowców fosforowych, w tym niskiej jakości, oraz opracowanie sposobu otrzymywania nowego bionawozu fosforowego. Tak sprecyzowany cel wymagał wykonania bardzo obszernego zakresu badań doświadczalnych, od doboru i hodowli odpowiednich mikroorganizmów przez próby i ocenę solubilizacji wybranych surowców odpadowych bakteriami, po badania zmierzające do opracowanie koncepcji technologicznej, wytworzenia bionawozów i przeprowadzenie porównawczych testów rolniczych. Na podkreślenie

zasługuje fakt, że doktorantka wykonała nie tylko badania laboratoryjne, ale także badania wielkolaboratoryjne, które można uznać za modelowe przeprowadzone w warunkach zbliżonych do rzeczywistych oraz badania rolnicze w skali polowej.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pani mgr **Małgorzaty Wyciszewicz** liczy łącznie 169 stron. Poza wprowadzeniem, spisem skrótów oraz, umieszczonymi na końcu, spisem literatury i dorobku autorki, można wyróżnić trzy zasadnicze części rozprawy: część teoretyczną zawierającą studia literaturowe, bardzo obszerną część doświadczalną obejmującą badania własne i ich omówienie oraz podsumowanie i wnioski. Spis literatury obejmuje 130 pozycji w porządku alfabetycznym według nazwisk autorów. Doktorantka cytuje zarówno aktualne publikacje naukowe z zakresu obejmującego przedmiot badań jak i akty prawne, patenty i odwołania do stron internetowych.

W części literaturowej doktorantka syntetycznie przedstawiła stan wiedzy z zakresu nawozów fosforowych i ich roli, surowców fosforowych nieodnawialnych i odnawialnych. Obszerny rozdział poświęcono badaniom nad solubilizacją związków fosforu; przedstawiono również stan badań nad nowoczesnymi bionawozami. Co bardzo istotne dla technologicznego aspektu pracy, pod koniec części literaturowej doktorantka rozważyła możliwości wprowadzenia na rynek Polski nieznaną dotąd formy nawozowej – bionawozu, proponując zaklasyfikowanie otrzymanego w wyniku badań bionawozu fosforowego jako nawozu organicznego lub środka poprawiającego jakość gleby.

Należy również podkreślić, że doktorantka wykazuje dobrą znajomość literatury naukowej dotyczącej przedmiotu rozprawy, o czym świadczą liczne odwołania do źródeł literaturowych i opublikowanych wyników innych badaczy cytowane w części doświadczalnej rozprawy w trakcie omawiania wyników własnych.

Część doświadczalna obejmuje około 75% objętości rozprawy i rozpoczyna się sprecyzowaniem celu głównego i celów szczegółowych pracy oraz zakresu i schematu badań. Jako źródła surowców fosforonośnych doktorantka wybrała kości, ości i popioły ze spalarni osadu z III stopnia oczyszczalni biologicznej. Obszerny zakres merytoryczny pracy obejmuje pełny cykl badawczy od badań laboratoryjnych precyzyjnie zaplanowanych i zrealizowanych aż po badania w skali modelowej w warunkach zbliżonych do przemysłowych.

Zdefiniowane na wstępie cele pracy zostały osiągnięte i poparte starannie opracowanymi wynikami badań. Praca ma charakter interdyscyplinarny, łączy mikrobiologię z biotechnologią, chemią i technologią chemiczną. Doktorantce udało się sprawnie połączyć

w spójną całość elementy nauk pokrewnych, chociaż jednak różnych i osiągnąć zamierzone cele. Wymagało to doboru i sprawnego wykorzystania różnych metod i technik badawczych, z czym doktorantka poradziła sobie znakomicie. Zwraca również uwagę wyjątkowo staranne opracowanie edytorskie rozprawy oraz zwięzłość i poprawność językowa.

Za największe osiągnięcie naukowe rozprawy przedstawionej do oceny uważam opracowanie eksperymentalnego modelu solubilizacji opisanego równaniami (10) i (11), który doktorantka stosowała i omawiała konsekwentnie na wszystkich etapach i przy różnych skalach badań doświadczalnych, co ułatwiało śledzenie efektów powiększania skali badań a także porównywanie przydatności surowców fosforowych do wytwarzania bionawozu. Ważnymi osiągnięciami naukowymi są także: zaproponowanie mechanizmu solubilizacji surowców fosforowych przez bakterie *Bacillus megaterium* i *Acidithiobacillus ferrooxidans* oraz wykazanie, na podstawie badań biodostępności i fitotoksyczności bionawozów ich rolniczej przydatności.

Recenzowana praca zawiera kilka miejsc lub stwierdzeń, z którymi można polemizować, lub też wymagają sprostowania:

- 1)str. 12 – Doktorantka powołuje się na zakaz stosowania odpadów i maczek kostnych w karmie dla przeżuwaczy z powodu BSE powołując się na Rozporządzenie WE nr 999/2001. Późniejsze Rozporządzenie Komisji (UE) nr 142/2011 z dnia 25 lutego 2011 r; dopuściło kości inne niż wołowe do przetwórstwa chemicznego lub termicznego w kierunku fosforanów paszowych przy zachowaniu opisanych w rozporządzeniu warunków i procedur.
- 2)str. 15-18 i 34 – Kluczowy dla tematu jest wybór bakterii solubilizujących surowce fosforowe; właściwie nigdzie w rozprawie wyraźnie nie uzasadniono, czym kierowano się dobierając bakterie; ceną? dostępnością? skutecznością potwierdzoną wynikami innych badaczy? Być może gdyby część teoretyczna została podsumowana wnioskami z literatury istotnymi dla badań własnych doktorantki, odbiór pracy byłby łatwiejszy dla czytelnika w tym a także w innych aspektach tak rozległej tematycznie dysertacji.
- 3)str.20, tabela 4.3.1.- Dokonano porównania reaktorów mikrobiologicznych bardzo różnych co do skali, przeznaczenia i wyposażenia; nie sprecyzowano wniosków wynikających z tego przeglądu dla realizowanego programu badań. Z dalszej części rozprawy wynika, że przy powiększaniu skali eksperymentu otrzymuje się coraz słabszą sprawność solubilizacji surowców fosforowych i, jak autorka sama zaznacza w wielu

miejskach, np. na str. 104, reaktory nie zapewniające dobrego mieszania w całej masie bez dodatkowego napowietrzania mogą być tego przyczyną. W innym miejscu, na podstawie badań w mniejszej skali, odrzuca konieczność dodatkowego napowietrzania wsadu reaktora. Oznacza to, że opracowanie technologii wytwarzania bionawozu powinno być poprzedzone pogłębionymi badaniami nad dobozem reaktora do skali technicznej. Być może jako następna praca doktorska lub projekt.

- 4) str.44 i 120-Uwaga dotyczy stwierdzeń: „komercyjny lekki nawóz zawiesinowy z Puław” i „lekki nawóz zawiesinowy NK z Puław”. Pojęcie „lekki nawóz” nie istnieje w nomenklaturze technicznej (nawozowej) ani naukowej.
- 5) str.45 Błąd edytorski: ma być: Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie *wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu* a nie rozporządzenie z dnia 18 czerwca 2008 w sprawie *ustawy o nawozach i nawożeniu*.
- 6) W opracowaniu brakuje składu chemicznego surowców: fosforytu Maroko, kości, ości, popiołu ze spalania osadów ściekowych. Dotyczy to tak składu podstawowego jak i zawartości zanieczyszczeń metalicznych i innych, które mogą mieć wpływ na jakość bionawozu. W rozdziale 7 Materiały i Metody opisano metody analityczne i granice wykrywalności. Zamieszczenie pełnej analizy surowców stosowanych w eksperymentach ułatwiłoby śledzenie toku badań.
- 7) str. 136 Jedynie w tym miejscu podano zawartość  $P_2O_5$  w surowcu fosforowym: w tabeli 12.1.1 196 *mg/kg*, a w tabeli 12.1.2 w surowcu I 190 *mg/kg*, a w surowcu II 196 *mg/kg*. Z bilansu na str.140 po wykonaniu obliczeń wynika, że zawartość  $P_2O_5$  w surowcu wynosi 19%. W wersji a) i 19,6% w wersji b). Te dane są prawdopodobne, zaś na str. 136 podano błędnie jednostkę.
- 8) str.152 „Dobrano parametry procesu solubilizacji dla prawidłowego wzrostu **152mikroorganizmów.....**” Błąd edycji, o co chodziło?
- 9) str.110, tabela 9.2.6 W części teoretycznej (str.25) doktorantka zaproponowała zaklasyfikowanie bionawozów w świetle prawa polskiego do grupy nawozów organicznych lub polepszaczy glebowych. Zgodnie z wymogami Rozporządzenia Ministra Rolnictwa z dnia 18 czerwca 2008 stały nawóz organiczny powinien zawierać minimum 30% węgla organicznego, zaś stały nawóz organiczno-mineralny co najmniej 20%. Ani we wspomnianej tabeli, ani w innych miejscach rozprawy nie podano zawartości węgla

organicznego w bionawozie, a przy proponowanej wcześniej klasyfikacji należałoby to zrobić.

- 10) str.143 i następne, wstępna analiza ekonomiczna. W analizie ekonomicznej doktorantka nie uwzględnia kosztu surowca. Żaden surowiec, nawet odpadowy, nie jest surowcem darmowym; należy go pozyskać, dowieźć, magazynować, a w przypadku surowca biologicznego obowiązują rygorystyczne przepisy sanitarne podczas transportu, składowania i ściśle normy bezpieczeństwa dla obsługi. Zdaniem recenzenta te koszty mogą być istotne dla technicznego kosztu wytworzenia bionawozu.
- 11) Na str.148 doktorantka sama stwierdza, że koszty produkcji, przechowywania, transportu do miejsca stosowania są dla nawozu zawiesinowego o niskiej zawartości fosforu zbyt wysokie dla otrzymania konkurencyjnego produktu rynkowego i ma tutaj rację, szczególnie, że nie wszystkie koszty zostały wzięte pod uwagę w przedstawionej wstępnej analizie ekonomicznej. Rozwiązaniem alternatywnym proponowanym w rozprawie jest stały nawóz granulowany zawierający mikroorganizmy solubilizujące i pożywkę oraz biologiczne surowce fosforowe. Należy zwrócić uwagę, że taki nawóz nie został poddany badaniom rolniczym (polowym), więc należałoby sformułować wniosek o konieczności przeprowadzenia takich badań. Tym bardziej, że na str. 151 doktorantka pisze: „warto zastosować mikroorganizmy solubilizujące fosfor, które pochodzą z rodzimej gleby...”. Nie napisano, czy badane bakterie spełniają ten warunek. Na podstawie przeprowadzonych badań nic nie wiadomo o potencjalnych losach bakterii solubilizujących w glebie. To oczywiście nie należy już do zakresu recenzowanej rozprawy, ale w omówieniu wyników warto zasygnalizować konieczność przeprowadzenia pełnych, wieloletnich badań polowych dla bionawozów granulowanych wytworzonych według sposobu opisanego w rozdziale 12 rozprawy.
- 12) Wniosek 7 w części dotyczącej nawozu stałego granulowanego jest nieuprawniony bez wykazania analizami chemicznymi minimalnej wymaganej zawartości węgla organicznego w nawozie granulowanym.
- 13) Przy tej ilości tabel i rysunków przydałby się spis tabel i rysunków.

Podsumowując należy stwierdzić, że pomimo przedstawionych powyżej uwag praca prezentuje wysoki poziom merytoryczny, doktorantka wykazała się umiejętnością samodzielnego planowania i wykonywania badań przy wykorzystaniu nowoczesnych i różnorodnych metod analitycznych i technicznych oraz umiejętnością stosowania narzędzi

statystycznych do oceny uzyskanych wyników. Mgr Małgorzata Wyciszkievicz dołączyła do rozprawy imponujący wykaz publikacji i wystąpień konferencyjnych związanych z rozprawą, w tym 12 pozycji z listy A Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

### **Ocena końcowa**

Biorąc pod uwagę niewątpliwe walory rozprawy doktorskiej, udane połączenie użycia technik badawczych oraz walory aplikacyjne wysoko oceniam rozprawę doktorską mgr Małgorzaty Wyciszkievicz. Cel pracy postawiony we wstępie rozprawy został osiągnięty. Praca zawiera elementy nowości naukowej, a wyniki mają znaczenie dla rozwoju praktycznych aplikacji technicznych.

**Reasumując stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska Pani mgr Małgorzata Wyciszkievicz pt. „Zastosowanie bakterii do solubilizacji surowców fosforowych” spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w ustawie z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. Nr 65, poz.595 z 16 kwietnia 2003) o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki i wnoszę o dopuszczenie mgr Małgorzaty Wyciszkievicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Barbara Cuj

Gliwice, 15.05.2017

