

prof.dr hab. inż. Maria Żygadło  
Politechnika Świętokrzyska,  
Wydział Inżynierii Środowiska,  
Geomatyki i Energetyki

Kielce, 29.10.22

## **Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Aleksandry Leśniańskiej**

*pt. Transformacje związków chemicznych wybranych metali ciężkich  
w warunkach podwyższonej zawartości azotu w procesie kompostowania*

### **1. Podstawa formalna wykonania recenzji**

Podstawą wykonania recenzji jest pismo z dnia 5.10.22 r. Rektora Politechniki Koszalińskiej prof. Danuty Zawadzkiej zlecające wykonanie recenzji na podstawie Uchwały Komisji do przeprowadzenia czynności w postępowaniu w sprawie nadania stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno - technicznych. Wraz ze zleceniem wykonania recenzji otrzymałam niezbędną dokumentację przedstawioną do analizy.

W trakcie wykonania recenzji kierowałam się przepisami ustawy z dnia 20 lipca 2018 r *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z późn. zmianami* (Dz.U. 2018 poz. 1668, art. 187.3), *Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* z dnia 14 marca 2003 r., art.13. 2 (Dz.U. 2003 Nr 65 poz. 595) oraz zapisami *Komunikatu Rady Doskonałości Naukowej nr 19/2020*.

Trafność przyporządkowania rozprawy do dyscypliny naukowej jest analizowana w kontekście zapisów *rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 20 września 2018 r. w sprawie dziedzin nauki i dyscyplin naukowych oraz artystycznych* (Dz.U. z 2018r. poz. 1818)

### **2. Przedmiot oceny**

Przedmiotem oceny jest rozprawa doktorska w formie zbioru opublikowanych i powiązanych tematycznie 5 publikacji naukowych. Zbiór publikacji przedstawionych do oceny stanowi 3 artykuły naukowe w czasopismach i 2 artykuły w opracowaniach monograficznych. Wszystkie publikacje dotyczą kompostowania osadów ściekowych.

Rozprawę przedstawiono jako zwarte, oprawione, opracowanie całościowe, na które składają się streszczenie w języku polskim i angielskim, autoreferat (50 stron), załączone kopie publikacji przedstawione do oceny, oświadczenia autorów o procentowym udziale w opracowaniu publikacji i roli autorów na etapie prowadzenia badań i przygotowania prac do druku.

W autoreferacie Kandydatka prezentuje tezy naukowe, cele naukowe, opis materiałów wykorzystanych do badań, metody badawcze, wyniki i wnioski.

Rozprawa doktorska została wykonana pod kierunkiem prof. nadzw. dr hab. inż. Beaty Małgorzaty Janowskiej.

### **3. Ocena trafności doboru tematu**

Zagospodarowanie osadów ściekowych przez ich kompostowanie stało się w ostatnich latach przedmiotem licznych badań z uwagi na zakaz ich składowania po 2015 roku. Masowość powstawania osadów ściekowych liczy się w setkach tysięcy ton suchej masy w skali roku (ok.600 tys.), a ich ilości będą systematycznie rosnąć z uwagi na przyrost ludności i rosnącą skalę przyłączy do systemu

kanalizacji ściekowej. Kompostowaniem objęte są również odpady komunalne, których rocznie usuwa się około 13 mln ton. Daje to obraz doniosłości wyników badań w zakresie przemian w biomacie kompostowanych odpadów dla krajowej gospodarki.

Proces kompostowania polega na pogłębionej stabilizacji osadów/odpadów - przede wszystkim na mineralizacji tlenowej i humifikacji substancji organicznych. Z tych względów kompostowanie jest traktowane nie tylko jako sposób otrzymywania wartościowych nawozów organicznych, ale również jako sposób ostatecznej stabilizacji odpadów, w tym również nienadających się do rolniczego wykorzystania.

Doktorantka skupiła swoją uwagę na osadach ściekowych o wysokiej zawartości biomasy, które w pewnych uwarunkowaniach mogą być wykorzystane w celach zagospodarowania rolniczego. Te uwarunkowania dotyczą m. in. wskaźników zawartości metali ciężkich. Aktualna wiedza stanowi, że nie tylko sam udział metali jest determinantem skażenia gleby i ryzyka środowiskowego (dostępności) dla roślin, a istotnym elementem decydującym o tym ryzyku jest forma metalu zwartego w kompoście aplikowanym do gleby.

Mobilność pierwiastków jest zdefiniowana jako zdolność ich przechodzenie z fazy stałej próbki, z którą dana postać pierwiastka jest słabo związana i w warunkach naturalnych może zostać łatwo uwolniona, co wyrazić można w postaci ilorazu zawartości metali we frakcjach FI i FII do ich całkowitej zawartości w biomacie. Taką ocenę można przeprowadzić po zastosowaniu ekstrakcji sekwencyjnej, którą wykorzystano w pracach z udziałem Kandydatki jako podstawowe narzędzie warsztatowe do zróżnicowania "ruchliwości" form metali w masie kompostu

Technologia kompostowania wymaga domieszkowania materiału strukturalnego i komponentów surowcowych modyfikujących skład mieszanki kompostowej z uwagi na wartość wskaźnika C/N, a także proporcji innych pierwiastków istotnych dla aktywności biologicznej mikroorganizmów decydujących o przemianach biochemicznych biomasy. Jednak wspomaganie kompostowanej biomasy tymi komponentami surowcowymi może wiązać się także z niekorzystnym wpływem. Ten niekorzystny wpływ wynikać może z uruchomienia w masie kompostu metali, których sumaryczna obecność nie stanowi w istocie o zagrożeniu fitotoksycznym dla roślin.

#### **4. Zawartość rozprawy**

Wniosek Kandydatki o nadanie stopnia doktora dotyczy zbioru 5 publikacji powiązanych tematycznie. W przedstawionym opracowaniu całościowym można wyróżnić 3 części.

Cześć I, która stanowi autoreferat doktorantki (50 stron) z komentarzami do poszczególnych publikacji.

Cześć II - zawiera kopie artykułów będących podstawą wniosku do nadania stopnia doktora,

Cześć III - zawiera oświadczenia współautorów publikacji wraz ze wskazaniem udziału procentowego i roli każdego z nich na etapie przygotowania pracy do druku.

**W części I** Doktorantka zawarła streszczenie (w języku polskim i angielskim). Następnie zaprezentowała przegląd stanu wiedzy wg literatury, przedstawiła cel i zakres badań, tezy pracy. Scharakteryzowała materiał badawczy i metody badań. Następnie zaprezentowała wyniki badań wraz z ich analizą. Wyniki badań są udokumentowane w publikacjach oznaczonych przez doktorantkę (A1) do (A5). Doktorantka zestawiała w formie tabelarycznej tytuły publikacji, które wchodziły w zakres zespołu publikacji podlegających ocenie, dla których podała wartość IF oraz wartość punktów wg punktacji MNiSzW (w roku wydania publikacji). Wszystkie publikacje znajdują się na liście MNiSzW, publikacje A4 i A5 posiadają IF.

Doktorantka przedstawiła pozostałe publikacje, nie wymienione w tabeli (jak wyżej). Są to cztery pozycje opublikowane we współautorstwie Doktorantki w latach 2018-2020, które nie wiążą się bezpośrednio z tematem pracy doktorskiej, ale dokumentują aktywność publikacyjną Doktorantki.



W **przeglądzie literatury** Doktorantka skupia się na przetwarzaniu i usuwaniu osadów ściekowych eksponując fakt, że obecnie najczęściej stosowanymi w Unii Europejskiej metodami postępowania z osadami ściekowymi są: składowanie osadów na składowiskach, kompostowanie i spalanie. Podkreśla, że *"ze względu na wysoką zawartość makroelementów, głównie węgla organicznego, azotu i fosforu, odwodnione mechanicznie osady stanowią cenny surowiec do produkcji kompostu spełniającego wymogi stawiane polepszaczom glebowym oraz materiałom zastępującym glebę do produkcji roślinnej"*.

Krótko scharakteryzowała proces kompostowania ze względu na warunki procesu i znaczenie tego procesu dla wyeliminowania fitotoksyczności, patogenów i nasion chwastów oraz stabilizację materiału pod względem zapotrzebowania na azot i tlen, tak aby uniknąć konkurencji mikrobiologicznej o te pierwiastki z korzeniami roślin. Omówiła systemy kompostowania i konieczność spełnienia optymalnych warunków technologicznych (C/N, temperatura, wilgotność, poziom napowietrzania).

Dalej Doktorantka podkreśla znaczenie suplementacji osadów w procesie kompostowania dodatkami biomasy, tj. odpadami zielonymi pochodzącymi z pielęgnacji parków i ogrodów, wiórami drzewnymi i kompostem dojrzałym, słomą kukurydzianą, łodygą kukurydzianą. Na tym tle **Doktorantka wykazuje niedostatki wiedzy w literaturze** w zakresie badania procesu kompostowania mieszanin osadów ściekowych o obniżonej zawartości C/N (<15), ze względu na możliwość wydzielania  $\text{NH}_3$ , który niekorzystnie wpływa na kinetykę rozkładu materii organicznej.

W odniesieniu do kryterium zawartości metali przywołuje ograniczenia wynikające z regulacji krajowych: dla nawozów organicznych i organiczno-mineralnych.

Doktorantka w autoreferacie eksponuje fakt, że metale ciężkie są szczególnie aktywne i szkodliwe ze względu na ich specyficzną rolę jaką odgrywają w procesach biochemicznych. Jednak samo występowanie w glebie metali ciężkich nie oznacza ich włączenia do łańcucha troficznego. Mobilność i biodostępność metali ciężkich w glebie jest determinowana przez rodzaj metalu ciężkiego, formę chemiczną, odczyn pH gleby, zawartość materii organicznej, a także obecność tlenków żelaza i manganu. Wpływ na przyswajalność metali ciężkich przez rośliny ma także skład granulometryczny i pojemność sorpcyjna gleby. Duża zawartość metali ciężkich w glebie zwiększa ich przedostawanie się do tkanek roślinnych. Negatywnie wpływa to na proces kiełkowania, wzrost korzeni, rozwój organów nadziemnych, produkcję biomasy oraz ogranicza transpirację. Metale ciężkie zaburzają mechanizmy kontroli na poziomie genów, hamują aktywność białek enzymatycznych, uszkadzają funkcjonowanie szlaków metabolicznych i przyczyniają się do apoptozy komórki (naturalny proces śmierci komórki). Całkowita zawartość metali ciężkich w osadzie ściekowym nie jest wystarczająca do oceny stopnia zagrożenia dla środowiska naturalnego, jakie może stanowić aplikacja do gleby kompostowanego osadu ściekowego. W celu określenia biodostępności i mobilności pierwiastków śladowych, wykorzystuje się procedury analityczne polegające na ekstrakcji sekwencyjnej, gdyż część toksycznych metali związana jest trwale z matrycą mineralną i nie jest dostępna dla roślin. Istotnym elementem jest czas, bowiem wraz z upływem czasu następuje obniżenie zawartości metali pochodzących z frakcji biodostępnej.

**Nie wyjaśniono dotąd w literaturze** roli suplementacji dodatkami korygującymi stosunek C/N w kierunku obniżenia wartości niższych od 15. Niedostatek wiedzy w tym zakresie uzupełniają prezentowane publikacje z udziałem autorskim Kandydatki. Stanowią istotny wkład w rozwój wiedzy na temat kompostowania osadów ściekowych. Znaczenie i wkład w rozwój wiedzy na temat kompostowania osadów ściekowych w aspekcie biodostępności dla roślin metali na przykładzie Zn i Cu skonkludowano w publikacji A5, którą można uznać za koronny dorobek publikacyjny Doktorantki. .



#### 4.1. Tezy pracy:

- 1) niska, początkowa wartość ilorazu C/N mieszaniny osadów ściekowych, przeznaczonych do kompostowania, nie wpływa negatywnie na jakość i dojrzałość kompostu,
- 2) zmniejszenie dodatku materiału, o dużej zawartości węgla organicznego, powoduje, że w miarę trwania kompostowania metale ciężkie przechodzą w formy trudno dostępne dla środowiska.

#### 4.2. Cele i zakres prac

Doktorantka postawiła sobie za cel ocenę wpływu początkowej wartości C/N mieszaniny osadów ściekowych na dystrybucję wybranych metali ciężkich w poszczególnych wyizolowanych frakcjach - w aspekcie dostępności dla roślin..

Prace z udziałem Doktorantki obejmowały między innymi przeprowadzenie badań terenowych w warunkach rzeczywistych. Prace polowe w terenie polegały na kompostowaniu mieszaniny osadów ściekowych, które różniły się ilością dodatku słomy jęczmiennej (stąd różna wartość początkowego wskaźnika C/N). Badania laboratoryjne obejmowały wyznaczenie podstawowych parametrów fizyczno-chemicznych substratów oraz próbek kompostowanych osadów ściekowych w trakcie trwania procesu, takich jak: substancja organiczna, TOC, azot ogólny, sucha masa, zawartość wybranych metali ciężkich (Cu, Zn, Cd, Cr, Hg, Pb), frakcjonowanie wybranych metali ciężkich (Ni, Cu, Zn), wyznaczenie wartości współczynników mobilności metali ciężkich i określenie ryzyka jakie wnosi aplikacja kompostu do gleby. Przeprowadzono analizę statystyczną wyników w celu oceny jakości kompostu.

#### 4.3. Materiał badawczy i metody badań

W badaniach polowych wykorzystano osady ściekowe dostępne bezpośrednio na obiekcie oczyszczalni ścieków (miejskich i przemysłowych) w Goleniowie w woj. zachodniopomorskim. Technologia zagospodarowania osadów w tejże oczyszczalni polega na kompostowaniu w lokalnej kompostowni. Kompostowanie prowadzi się w przyzmach (70 m długości i 3 m wysokości, głębokość 1,5 m) ułożonych na rusztach napowietrzających i proces trwa 4-5 miesięcy w zależności od warunków atmosferycznych.

W składzie mieszanki kompostowanej wykorzystano obok osadu ściekowego: słomę, zrębki drzewne i kompost dojrzały (inoculum). Każda przyzma kompostowa miała objętość 50 m<sup>3</sup>. Przyzmy kompostowe były cyklicznie poddawane wymieszaniu poprzez przerzucenie. W ciągu pierwszych trzech tygodni przyzmy przerzucano mechanicznie dwa razy w tygodniu, w kolejnych tygodniach średnio raz na tydzień. Przyjęto oznakowanie przyzm P1 i P2, które różniły się między sobą proporcją masową poszczególnych substratów przeznaczonych do kompostowania.

Badania prowadzono na przełomie lat 2018/2019, niezależnie w dwóch sezonach: letnim oraz jesienno-zimowym. W tabeli 1 Doktorantka ilustruje etapowanie badań wraz z ilustracją proporcji wykorzystanych komponentów w składzie przyzm oraz czasu ich leżakowania. W etapie 1 przeprowadzono dwie serie badań. Seria 2 Etapu 1 była powtórzeniem Serii pierwszej. W etapie 2 przeprowadzono jedną serię kompostowania osadów ściekowych.

W przyzmi P3 zrezygnowano z dodatku słomy jęczmiennej mieszając tylko osady ściekowe ze zrębkami drzewnymi w proporcji masowej 1:1. Wsad kompostowy w przyzmi P4 stanowiła mieszanina osadu ściekowego, słomy jęczmiennej i zrębek drzewnych w proporcji masowej pomiędzy

poszczególnymi składnikami odpowiednio 2/1/1. W obu etapach monitorowano temperaturę wewnątrz mieszaniny kompostowej.

Doktorantka opisała sposób uśredniania prób pobranych do badań, **nie przywołała jednak obowiązującej w tym zakresie stosownej normy lub przyjętej procedury**. Liczba pobranych prób kompostów - 20 (dla każdej serii) oraz 3 próbki substratów wykorzystanych jako komponenty mieszanek z osadami.

#### 4.4. Zakres badań laboratoryjnych

W każdej próbce kompostowanych osadów ściekowych oznaczono parametry fizyczno-chemiczne, tj. : zawartość suchej masy, zawartość substancji organicznej (OM) , całkowity węgiel organiczny (TOC) , azot całkowity (TN). W tabeli 4 autoreferatu Doktorantka podała liczbę oznaczeń wykonanych na substratach i kompoście pobranym z prym (P1 i P2 ) w obydwu seriach badawczych oraz wskazała wykorzystane normy do badań. Przywołała procedury oznaczenia zawartości substancji humusowych, kwasów huminowych i kwasów fulwowych oraz całkowitej zawartości wybranych metali ciężkich oraz ich zawartości w poszczególnych frakcjach (FSSS- techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu).

Istotnym etapem w realizacji celu pracy było frakcjonowanie próbek kompostów, służące wydzieleniu grup związków metali o określonych właściwościach. Wykorzystano w tym celu zmodyfikowaną metodę Tessiera. Według tej metody identyfikowanych jest pięć frakcji opisanych jako: jonowymienna (FI), frakcja metali związanych z węglanami (FII), frakcja metali związanych z tlenkami żelaza i manganu (FIII), frakcja metali związana z materią organiczną i siarczkami (FIV) i pozostałość (FV). Frakcje FI i FII są traktowane jako mobilne, mogące uwalniać metale do otoczenia. Natomiast, we frakcjach FIV i FV metale są związane w sposób trwały i są trudno dostępne dla roślin. Procedura ekstrakcji 1- gramowych próbek została przedstawiona w tabeli 5.

**W dyskusji wyników**, którą Doktorantka w autoreferacie przedstawia pod tytułem "*Analiza danych eksperymentalnych*" omawia proces przemiany biomasy do postaci humusu, wspierając się wiedzą zaczerpniętą ze źródeł literatury. Definiuje wykorzystane w ocenie kompostów wskaźniki: polimeryzacji PI - opisany jako iloraz zawartości węgla zawartego w kwasach huminowych do węgla zawartego w kwasach fulwowych oraz wskaźnik humifikacji HI wyrażony jako  $(HA/TOC)$  - określany jako procentowa zawartość węgla zawartego w kwasach huminowych (HA) w całkowitym węglu organicznym (TOC).

W kontekście tematu pracy doktorskiej Doktorantka skupia uwagę na **współczynniku mobilności MF**, który służy do określenia mobilności i biodostępności metali. Jest on definiowany jako iloraz zawartości metali we frakcjach FI i FII do całkowitej zawartości metali w biomasie.

Wykorzystano w eksperymencie badawczym współczynnik pasywacji (IR) metali ciężkich, który ilustruje w procentach różnicę  $R_b$  (udział procentowy pierwiastka we frakcjach mobilnych FI i FII) przed kompostowaniem, a  $R_a$  ( udział procentowy pierwiastka we frakcjach mobilnych FI i FII) po kompostowaniu . Udział procentowy badanego metalu we frakcji jonowymiennej (R) obliczono według następującego wzoru:  $R(\%) = C_e/C_f \cdot 100$  , gdzie  $C_e$  - reprezentuje mobilne formy metali

(suma zawartości metali ciężkich we frakcjach FI i FII -  $mg \cdot kg^{-1}$ ), a  $C_f$  - wyraża całkowitą zawartość metali ciężkich ( $mg \cdot kg^{-1}$ ). Wyniki badań zostały poddane analizie statystycznej z wykorzystaniem programu Microsoft EXCEL w wersji 2007 oraz STATISTICA.

## 5. Analiza dokonań naukowych w przedstawionym zespole publikacji

Doktorantka przedstawiła do oceny pracy doktorskiej pięć artykułów naukowych o zbliżonej tematyce opublikowanych w czasopismach znajdujących się na liście MNiSW. Dwa z pięciu artykułów otrzymało łącznie IF = 3,87 punktów według bazy Journal Citation Reports (JCR).

**Artykuł A1;** Królak R., Leśniańska A., Flisiak J. (2020) *"Determining the impact of supplementation on the sewage sludge composting process."* Monografia Wydziału Mechanicznego Politechniki Koszalińskiej (w języku polskim), 382, 59-72.

- - **wkład Doktorantki 45%** : koncepcja badawcza, przygotowanie próbek do badań laboratoryjnych, badania laboratoryjne, redakcja tekstu, analiza formalna wyników badań.

Praca prezentuje wyniki badań pierwszego etapu eksperymentu , który miał na celu wyznaczenie parametrów fizyczno-chemicznych kompostowanych osadów ściekowych i wartości C/N. Kompostowaniu poddano dwie mieszaniny kompostowe, które różniły się proporcją masową osadów ściekowych i słomy jęczmiennej, a tym samym różniły się początkową wartością ilorazu C/N. W eksperymencie potwierdzono charakterystyczne zachowanie się zawartości pierwiastka azotu w trakcie kompostowania, tj.: malejącą jego zawartość do 16 doby , a następnie wzrost do poziomu 3.55% s.m. w ostatniej dobie kompostowania. Doktorantka tłumaczy to faktem iż w początkowej fazie kompostowania łatwo ulegające rozkładowi substancje organiczne (np. białka) powodują wzrost zawartości azotu amonowego, natomiast w kolejnych etapach kompostowania następuje obniżenie zawartości azotu, co może być spowodowane wykorzystaniem tego pierwiastka przez mikroorganizmy do syntezy biomasy lub jego utlenieniem w procesie denitryfikacji.

**Artykuł (A2):** Sidelko R., Walendzik B., Janowska B. Szymański K., Leśniańska A., Królak R. (2021) *"Composting of sewage sludge in technical scale: the influence of straw added mass of the humification process."* Advances in Environmental Engineering Research in Poland, 65-74.

- - **wkład Doktorantki 20%**: przygotowanie tekstu, wizualizacja danych, analiza formalna wyników badań.

Publikacja dotyczy wyznaczenia wartości wskaźników polimeryzacji i humifikacji, które pozwalają na ocenę dojrzałości kompostu W pracy wykazano, że zmniejszenie udziału słomy jęczmiennej jako dodatku w procesie kompostowania osadów ściekowych może być korzystne dla przebiegu tego procesu. Walorem tej publikacji jest podjęta dyskusja z wynikami innych autorów przywołanych z literatury.

Artykuły (A3, A4) prezentują wyniki badań dotyczące oznaczenia zawartości całkowitej wybranych metali ciężkich (Zn, Cu, Ni) w próbkach kompostowanego osadu ściekowego w pierwszym etapie badań E1 oraz wyniki dotyczące dystrybucji tych metali w poszczególnych frakcjach, uzyskanych w wyniku ekstrakcji sekwencyjnej.

**Artykuł (A3):** Leśniańska A., Janowska B., Królak R., Flisiak J. (2020). *"Assessment of mobility of Zn and Cu compounds during composting of sewage sludge"* rozdział w , Monografii Wydziału Mechanicznego Politechniki Koszalińskiej (w j.polskim), 382, 73-86.

- - **wkład Doktorantki 80%**: : koncepcja badawcza, przygotowanie próbek do badań laboratoryjnych, badania laboratoryjne, redakcja tekstu,

Publikacja skupia się na wpływie udziału dodatku słomy jęczmiennej na poziom wybranych metali ciężkich (Cr, Cd, Ni, Hg, Pb, Zn, Cu,) w kompoście. W tym celu zbadano całkowitą zawartość metali w kompoście i przeprowadzono frakcjonowanie tych metali w trakcie postępu procesu kompostowania. Przy wyborze metali objętych analizą kierowano się krajowymi przepisami (Dz. U. z 2008 nr 119 poz.765) oraz Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009. Zaprezentowane wyniki badań laboratoryjnych dotyczyły dwóch serii etapu I. W każdej z serii przedmiotem badań były dwie pryzmy kompostowe. W serii pierwszej i drugiej badano pryzmy, różniące się stosunkiem masowym składników. W odniesieniu do Zn stwierdzono, że w trakcie kompostowania we wszystkich etapach następowało zmniejszenie zawartości związków cynku, obecnych w najbardziej mobilnych frakcjach – jonowymiennej (FI) i węglanowej (FII). Cynk występował głównie we frakcji związanej z tlenkami Fe/Mn (FIII). Stwierdzono, że podczas procesu kompostowania następuje obniżenie mobilności związków miedzi poprzez tworzenie się trudno rozpuszczalnych związków Cu (FV).

**Artykuł A4:** Sidelko, R., Janowska, B., Leśniańska, A., Kraszewska, K., Grabowska, K. (2021). "Influence of decreasing supplementation to transformation of chemical forms of Ni, Zn and Cu during composting of sewage sludge" Rocznik Ochrona Środowiska, 23, 580-593.

- o - **wkład Doktorantki 35%:** koncepcja badawcza, przygotowanie próbek do badań laboratoryjnych, badania laboratoryjne, przygotowanie tekstu, analiza formalna wyników badań;

Publikacja prezentuje wyniki badań frakcjonowania Cu, Zn i Ni w kompostowanych osadach. Na podstawie analizy statystycznej określono wpływ parametrów fizyczno-chemicznych na dystrybucję badanych pierwiastków w poszczególnych frakcjach. Badano mieszanki osadów, które różniły się początkową wartością wskaźnika C/N.

Zaobserwowano, że w trakcie kompostowania następuje wzrost zawartości metali ciężkich, w obu pryzmach (E1P1 i E1P2), co było związane z rozkładem materii organicznej podczas kompostowania. Podkreślono istotny fakt, że w środowisku zbliżonym do obojętnego ( $\text{pH} \approx 7$ ), metale ciężkie praktycznie nie tworzą związków rozpuszczalnych. Całkowita zawartość metali ciężkich nie ulega istotnym zmianom, ale w przeliczeniu na ubywającą suchą masę, rośnie ich stężenie. Zjawisko zateżnienia metali ciężkich podczas kompostowania potwierdzają wartości obliczonych współczynników korelacji Pearsona określających poziom współzależności liniowej. Stwierdzono systematyczny wzrost zawartości oznaczanych metali we frakcjach stabilnych, kosztem zmniejszania się ich stężenia we frakcjach mobilnych.

W podsumowaniu publikacji stwierdzono, że obniżenie suplementacji osadów słomą do poziomu odpowiadającego proporcji masowej pomiędzy obydwoma składnikami 8/1, skutkuje wyższą alokacją badanych metali ciężkich we frakcjach trudnodostępnych dla roślin.

**Artykuł (A5):** Leśniańska A.; Janowska B.; Sidelko R. (2022), "Immobilization of Zn and Cu in Conditions of Reduced C/N Ratio during Sewage Sludge Composting Process", Energies 2022,15, 4507;

- o - **wkład Doktorantki 80%,** koncepcja badawcza, przeprowadzenie badań, nadzór nad realizacją badań laboratoryjnych, przygotowanie tekstu, wizualizacja danych, analiza formalna wyników badań

Publikacja dotyczy określenia wpływu początkowej wartości ilorazu C/N, mieszaniny osadów z dwóch etapów badań na mobilność i biodostępność wybranych metali ciężkich w celu określenia ryzyka środowiskowego. Istotnym nowatorskim podejściem jest zastosowanie sztucznej sieci

neuronowej jako narzędzia do klasyfikacji kompostu z uwzględnieniem formy chemicznej metali ciężkich. Zakres prac eksperymentalnych w tej publikacji można ująć w trzech wątkach:

- wykazanie wpływu początkowej wartości ilorazu C/N mieszaniny osadów ściekowych podczas kompostowania na zawartość związków miedzi i cynku w poszczególnych frakcjach (otrzymanych w wyniku ekstrakcji sekwencyjnej);
- przedstawienie zmian zawartości we frakcjach Zn i Cu z oceną mobilności i biodostępności tych metali i określeniem ryzyka środowiskowego;
- wykorzystanie modelu sztucznej sieci neuronowej do określenia realnego ryzyka zanieczyszczenia kompostu metalami ciężkimi.

W trakcie kompostowania następowało zmniejszenie wartości współczynnika mobilności MF dla badanych pierwiastków. Współczynnik mobilności MF obliczono jako iloraz sumy zawartości danego metalu ciężkiego we frakcji FI i FII do zawartości całkowitej. Najniższe wartości współczynnika MF zanotowano dla próbek kompostów pobieranych z pryzm kompostowych w etapie w którym wartość C/N była najniższa. Przeanalizowano także wpływ wartości wskaźnika C/N na współczynnik inaktywacji (IR) Cu i Zn. Wysokie wartości IR świadczą o znaczącym wpływie kompostowania na pasywację miedzi i cynku.

## 6. Oryginalność rozprawy i poziom warsztatu naukowego

W pracach z udziałem Doktorantki wykazano, że kompostowanie mieszanki osadów ściekowych przy stosunkowo niskim udziale materiału strukturalnego, a co za tym idzie niskich początkowych wartościach C/N, nie ma negatywnego wpływu na szybkość przemian biochemicznych, a korzystnie wpływa na dystrybucje metali w kompoście dojrzałym w aspekcie dostępności dla roślin..

Stwierdzono niższe ryzyko uwalniania na przykładzie Cu i Zn (w wyniku obniżenia zawartości tych metali we frakcjach mobilnych) przy jednoczesnym wzroście ich udziału procentowego we frakcjach inertnych. Tym samym publikacje z udziałem Doktorantki wnoszą nową informację do nauki.

Oryginalnym podejściem w publikacji A5 (w rozdziale 3.2) jest przeprowadzenie klasyfikacji dojrzałych kompostów z wykorzystaniem sieci neuronowej. Kryteria kwalifikacji kompostu z wykorzystaniem sieci neuronowej przeprowadzono na podstawie przyjętych kryteriów w Austrii

W publikacji A5 podsumowuje się rezultaty dokonań naukowych z udziałem Doktorantki jako pierwszego, wiodącego autora, w odniesieniu do kompostowania osadów ściekowych.

## 7. Wartości aplikacyjne pracy

Przedstawione wyniki prowadzą do **praktycznych wniosków**, że zmniejszenie udziału słomy jęczmiennej charakterze materiału strukturalnego w mieszaninie z osadem ściekowym intensyfikuje proces biodegradacji, zwiększając humifikację produktu końcowego. Mimo niskiej początkowej wartości wskaźnika C/N nie zaobserwowano inhibującego wpływu azotu ogólnego na przebieg procesu kompostowania (jak uwalnianie amoniaku), na co niewątpliwie miał wpływ odpowiedni sposób napowietrzania pryzm. Ponadto w procesie kompostowania przy niskim udziale C/N następuje wzrost udziałów procentowych badanych metali Zn, Cu i Ni w próbkach kompostowanych osadów ściekowych we frakcji III, IV i V, które są uznawane jako frakcje trudnodostępne dla roślin. Wykazano dla miedzi i cynku na



przykładzie współczynnika mobilności MF, że najniższe wartości tego współczynnika zanotowano dla kompostu bez dodatku słomy.

Zagospodarowanie wytwarzanych osadów ściekowych stanowi istotne zagadnienie gospodarki wodno-ściekowej. Kompostowanie - jako jedna z metod zagospodarowania osadów- może być źródłem wartościowego produktu w postaci nawozu z racji obecności materii organicznej i składników odżywczych niezbędnych do wzrostu roślin (azot, fosfor i potas), dlatego mają znaczący potencjał do wykorzystania w rolnictwie.

Doktorantka w podsumowaniu swojego autoreferatu nawiązuje do strategii gospodarki w obiegu zamkniętym (Circular Economy) , w której zakłada się minimalizację zużycia surowców oraz powstawanie odpadów. Tworzy ona zamknięte pętle procesów, w których powstające odpady traktowane są jako surowce w kolejnych fazach produkcji. Ta idea zostaje spełniona przy założeniu wykorzystania rolniczego osadów ściekowych.

## 8. Uwagi krytyczne merytoryczne i edytorskie

- W autoreferacie Doktorantka bardzo pobieżnie opisała sposób pobierania prób do badań. Dotyczy to zarówno poboru komponentów do pryzm kompostowych jak i pobór prób kompostów. Nie przywołała właściwej normy, bądź procedury badawczej dla kompostów. W pracy A5, w odniesieniu do poboru prób przywołano normę pod pozycją [36] : PN-EN 1885:2000 (Instrukcja pobierania próbek kompostu) . Ta norma została jednak wycofana i zastąpiona normą PN-EN ISO 5667-13: 2011. Wobec tego proszę, aby Doktorantka w czasie publicznej obrony wyjaśniła, jak prowadzono procedurę poboru prób osadów i kompostów , a także sposób redukcji objętości i masy oraz ujednorodnienia pobranego materiału próbnego z prób o masie 10 kg , do prób o masie 1 kg i w dalszej kolejności do 1 gramowych prób kierowanych do analizy instrumentalnej.
- Wymaga wyjaśnienia niespójność, która występuje we wniosku nr 3 publikacji A3: cytując: *"Ilość dodawanego materiału strukturalnego nie wpływa na udział procentowy badanych metali w poszczególnych frakcjach"* (w domyśle kompostu) z tezą pracy wymienioną pod pozycją 2) (jak podano wyżej- vide p.4.1). Proszę o ustosunkowanie się do tej kwestii w czasie obrony pracy doktorskiej.
- Z uwagi na fakt, że podstawową rolę w mineralizacji materii organicznej odpadów podczas ich kompostowania przypisuje się mikroorganizmom (rola selekcji i sukcesji drobnoustrojów), należałoby oczekiwać uzupełnienia badań o taki kierunek analizy badanych kompostów. W żadnej z publikowanych prac przedstawionych do oceny, jak również w autoreferacie nie znalazłam odniesienia do tego wątku tematycznego. Tym bardziej, że Doktorantka stosowała inoculum jako jeden z komponentów w biomase pryzmy kompostowej. Zagadnienie jest istotne z racji zmiany pH podczas procesu kompostowania osadów ściekowych. Takie wyniki prezentowane są m.in. w publikacji *"Aktywność dehydrogenaz oraz zmiany liczebności bakterii mezo- i termofilnych podczas kompostowania osadów ściekowych z różnymi dodatkami w bioreaktorze"* Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie, 2010 , t. 10 , (30), gdzie w fazie termofilnej procesu kompostowania wartość pH osadów ściekowych osiągała poziom zbliżony do 9 . Jak istotne jest środowisko pH w mobilności metali zauważa słusznie Doktorantka w autoreferacie. Oczekuję, że Kandydatka potraktuje to zagadnienie jako godne dyskusji i uzupełni właściwym komentarzem w trakcie obrony pracy doktorskiej.



- o Usterki redakcyjne . W publikowanych pracach nie znajduje się na ogół usterek edytorskich z racji wkładu recenzentów na etapie dopuszczenia pracy do druku tych prac i roli redaktora technicznego wydawnictwa. Natomiast w autoreferacie Doktorantka nie zadbała wystarczająco o stronę edytorską. Są tam usterki literowe, gramatyczne ( np. str. 28, opis Tabeli 1, str. 33, 5. w.g.); str. 46.1. w.g.; stylistyczne (np. "nakładanie materiału strukturalnego" (str. 44, 9.w. g.); "mieszanka poborów z różnych miejsc przyzmy (str.2, 7 w.d), "oparte o ekstrakcję: (str.15, 4 oraz 10 w.g.); terminologiczne , jak: "szybkość biologiczna reakcji" (str. 29, 8 w.d.) - zamiast poprawnie: kinetyka reakcji biochemicznej. Są przykłady powtórzenia wyrazów w zdaniu : np. "Tabela 6" (str. 27, 9. w.g) , "Tabela 7" (str. 27, 12. w. g.). Nie "wyczyściła" tekstu autoreferatu z wtrąceń komputerowych "Błąd. Nie można odnaleźć źródła" (str. 13; str.31).

## 9. Podsumowanie opinii

Przedstawione opracowanie całościowe jako praca doktorska prezentuje treści dokumentujące ogólną wiedzę teoretyczną w obszarze inżynierii środowiska. Załączone kopie publikacji stanowią zbiór powiązanych tematycznie prac. Każda publikacja w tym zbiorze została omówiona w Części I autoreferatu odnośnie celów pracy, tez, materiałów, metod badawczych i wyników badań.

Publikacje A1, A 2, A3 posiadają punktację 20 wg wykazu MNiSzW. Natomiast publikacja A4 - 40 pkt. wg wykazu MNiSzW oraz  $IF=0,618$ ; publikacja A5 - 140 pkt. wg wykazu MNiSzW oraz  $IF=3,252$ . W publikacjach A3 i A5 Kandydatka występuje jako pierwsza autorka, co niewątpliwie dowodzi jej dominującej roli (80%) na etapie przygotowania publikacji.

W wysoko punktowanej publikacji A5 (*Energis*, 2022) Doktorantka wg oświadczeń dwóch pozostałych współautorów była główną autorką koncepcji badawczej, prowadziła nadzór nad realizacją eksperymentu i badań laboratoryjnych, była odpowiedzialna za przygotowanie tekstu , wizualizację danych i analizę wyników.

Zwracam uwagę na publikację A5, która z mojego doświadczenia (jako autora) stawia bardzo wysokie wymagania odnośnie poziomu naukowego i edytorskiego prac, wymaga 3 recenzji przed dopuszczeniem manuskryptu do publikacji. Potwierdza to także wnikliwość, obszerność pracy A5, prezentowany materiał dokumentacyjny w postaci tabel i rysunków, a także bogaty wykaz materiałów źródłowych. Publikację A5, która skupia się na przykładzie mobilności Zn i Cu w osadach ściekowych o obniżonej zawartości wskaźnika C/N, można taktować jako zwieńczenie dorobku dokonań Kandydatki do stopnia naukowo doktora.

## KONKLUZJA RECENZJI

W mojej opinii prezentowany dorobek publikacyjny Doktorantki pozwala stwierdzić, że został osiągnięty cel założony w pracy doktorskiej. Prezentowany dorobek świadczy o oryginalności w sposobie rozwiązywania problemów naukowych, umiejętności korzystania Doktorantki z warsztatu naukowego. Nadrzędna rola Doktorantki w przygotowaniu dwóch publikacji , Jej wysoki udział procentowy w zespole autorskim w tych pracach, zwłaszcza w publikacji A5, świadczy o samodzielności Doktorantki i umiejętności organizacji współpracy w zespołach badawczych.

Zamieszczone w mojej recenzji uwagi krytyczne nie umniejszają merytorycznej wartości przedstawionego do oceny dorobku w postaci zbioru powiązanych tematycznie publikacji, stanowiących podstawę do nadania stopnia doktora Kandydatce.



Podsumowując swoją opinię stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska p.t. "*Transformacje związków chemicznych wybranych metali ciężkich w warunkach podwyższonej zawartości azotu w procesie kompostowania*" posiada walory naukowe i aplikacyjne oraz cechy oryginalności. Tym samym stwierdzam, że spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 13.3. *Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* (Dz.U. Nr 65. poz. 595, stan prawny na dzień 29.10. 22 r. ) oraz *Przepisami wprowadzającymi ustawę Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz.U. z 2018r. poz. 1668. z późn. zm.). Przedstawiony zakres rozprawy doktorskiej pozwala zakwalifikować ją do dziedziny nauk inżyneryjno- technicznych i **dyscypliny inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka.**

Wnioskuje zatem o dopuszczenie mgr inż. Aleksandry Leśniańskiej do publicznej obrony.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Z. Kup' or similar, written in a cursive style.