

Recenzja
rozprawy doktorskiej **mgr inż. Aleksandry Leśniańskiej**
pt. „**Transformacje związków chemicznych wybranych metali ciężkich
w warunkach podwyższonej zawartości azotu w procesie kompostowania**”
wykonanej pod kierunkiem Promotora prof. nadzw. dr hab. inż. Beaty Małgorzaty Janowskiej
na Wydziale Inżynierii Lądowej, Środowiska i Geodezji
Politechniki Koszalińskiej w Koszalinie

1. Podstawa prawna recenzji

Podstawą wykonania recenzji było wyznaczenie na recenzenta rozprawy doktorskiej przygotowanej przez mgr inż. Aleksandrę Leśniańską poprzez Uchwałę Komisji do przeprowadzenia czynności w postępowaniu w sprawie nadania stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka z dnia 26 września 2022r. Informacja została przekazana pismem Rektora Politechniki Koszalińskiej dr hab. Danuty Zawadzkiej, prof. Politechniki Koszalińskiej z dnia 5 października 2022r.

2. Ogólna charakterystyka

Rozprawa doktorska mgr inż. Aleksandry Leśniańskiej pt. „**Transformacje związków chemicznych wybranych metali ciężkich w warunkach podwyższonej zawartości azotu w procesie kompostowania**” jest zbiorem pięciu artykułów spójnych tematycznie.

Rozprawa doktorska przekazana do recenzji obejmuje 62 strony opisu badań oraz 5 załączników, którymi są kserokopie artykułów, które zostały opublikowane. W pięciu artykułach stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej Doktorantka występuje we współautorstwie: w dwóch pracach - jako pierwsza Autorka, a w pięciu - jako Autor korespondencyjny.

Publikacje włączone do rozprawy doktorskiej zawierające wyniki przeprowadzonych badań to następujące prace:

- Królak R., **Leśniańska A.**, Flisiak J. (2020). *Determining the impact of supplementation on the sewage sludge composting process*. rozdział w monografii Wydawnictwo Wydziału Mechanicznego Politechniki Koszalińskiej 382, 59-72
- 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
- **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 382, 73-86

- 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
- **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, 15, 4507.

Dwa artykuły (pierwszy i trzeci w kolejności) zostały wydrukowane w języku polskim dlatego tytuły powinny być podane odpowiednio: „Wyznaczenie wpływu suplementacji na przebieg procesu kompostowania osadów ściekowych” oraz „Ocena mobilności związków Zn i Cu podczas kompostowania osadów ściekowych”. Na podstawie opisu publikacji zaliczonych do pracy doktorskiej można stwierdzić, że przegląd danych i wyniki przeprowadzonych badań publikowano na przestrzeni 3 lat (2020- 2022). Wśród publikacji zaliczonych do rozprawy znajdują się dwie publikacje w indeksowanych w Web of Science czasopismach o obiegu międzynarodowym posiadających IF. Są to czasopisma przypisane do dyscypliny inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka. Sumaryczna wartość współczynnika wpływu IF tych publikacji indeksowanych w bazie JCR wynosi 3,87. Do listy publikacji zaliczony został także rozdział w książce wydanej przez Wydawnictwo Taylor and Francis Group oraz dwa rozdziały w monografiach uczelnianych. Punktacja publikacji według Ministerstwa Edukacji i Nauki (mylnie podano w opisie nazwę Ministerstwa jako MNiSW) wynosi 270. Jednak ze względu na to, że wszystkie publikacje są współautorskie i udział Doktorantki (według podanych informacji) wynosi od 20 do 80%, liczba punktów przypadająca dla Doktorantki wynosi 161 czyli 60% sumarycznej liczby punktów.

3. Ocena szczegółowa

Kopie artykułów naukowych, wchodzących w skład pracy doktorskiej, które znajdują się w formie załączników, zostały poprzedzone obszernym *komentarzem Autorki*, który obejmuje 6 rozdziałów. Na początku umieszczono streszczenie w języku polskim i angielskim oraz przedstawiono listę artykułów zaliczonych do rozprawy (5) oraz listę innych publikacji (4).

Kolejnym rozdziałem jest *Przegląd literatury*. W tej części nakreślono problem związany z powstawaniem i przetwarzaniem osadów ściekowych. Ze względu na tematykę badań, szczególnie dużo uwagi poświęcono procesowi kompostowania. Podano cel oraz warunki prawidłowego przebiegu procesu. Opisano materiały strukturotwórcze i znaczenie proporcji masowej węgla do azotu w substracie, która jest ważna dla właściwego przebiegu procesu kompostowania oraz wydzielania amoniaku. Następnie przedstawiono krajowe uwarunkowania prawne w zakresie zasad stosowania kompostu, otrzymanego na bazie komunalnych osadów ściekowych, spełniającego warunki nawozu organicznego lub wspomagającego uprawę roślin.

W odniesieniu do przepisów unijnych uwzględniono warunki wykorzystania kompostów na gruntach użytkowanych rolniczo. Podano wartości dopuszczalne metali ciężkich oraz ich wpływ na rośliny. Wykazano, że całkowita zawartość metali w materiałach nie pozwala na jednoznaczne określenie zagrożenia dla upraw. Dlatego ważna jest analiza sekwencyjna, która pozwala na identyfikację biodostępnych i mobilnych form metali. Dokonany przegląd literatury pozwolił na sformułowanie tezy, celu i zakresu badań. Tezy sformułowano następująco

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

W pierwszej tezie brakuje informacji o składnikach mieszaniny przeznaczonej do kompostowania co sugeruje, że badano mieszaniny różnych osadów ściekowych. W drugiej natomiast – sformułowano „zmniejszenie”, ale nie podano jaki jest poziom odniesienia, który został przyjęty jako podstawowy.

Przyjęto, że celem badań będzie:

- przedstawienie kierunku przemian form chemicznych wybranych metali ciężkich podczas kompostowania osadów ściekowych,
- ocena wpływu początkowej wartości C/N, mieszaniny osadów ściekowych na dystrybucję wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach,
- ocena jakości kompostu z uwzględnieniem form chemicznych wybranych metali ciężkich, które mogą stanowić realne zagrożenie dla środowiska.

Uwaga wcześniejsza odnośnie mieszaniny osadów ściekowych jest aktualna także w sformułowaniu dwóch pierwszych celów pracy.

Zakres pracy natomiast obejmował:

- przeprowadzenie badań terenowych w warunkach rzeczywistych, polegających na kompostowaniu mieszaniny osadów ściekowych, które różniły ilością dodatku słomy (różna wartość początkowego C/N),
- wyznaczenie podstawowych parametrów fizykochemicznych, próbek kompostowanych osadów ściekowych w trakcie trwania procesu, takich jak: substancje organiczne, TOC, azot ogólny, sucha masa,
- oznaczenie całkowitej zawartości 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,
- analiza statystyczna dotycząca oceny jakości kompostu.

Kolejny punkt komentarza przeznaczono na opis przeprowadzonych eksperymentów. Materiałem badawczym były osady ściekowe z dodatkiem słomy jęczmiennej i zrębków drewnianych.

Badania prowadzono w dwóch etapach, w pierwszej wykonano 2 serie badań, w drugim – jedną w warunkach rzeczywistych. W ramach pierwszego etapu przygotowano 4 pryzmy kompostowe, a w ramach drugiego etapu – 2 pryzmy kompostowe różniące się proporcją masową substratów. Czas trwania kompostowania wynosił 20 tygodni lub 9 tygodni w różnych seriach. Przebieg badań opisano w podrozdziale zatytułowanym *Materiały*, a w podrozdziale *Metodyka badań* opisano metody analityczne. Kontrolę przebiegu procesu wykonywano analizując zawartość suchej masy, w tym substancji organicznych, zawartość całkowitego węgla organicznego oraz azotu a także zawartość substancji humusowych, kwasów huminowych i fulwowych. Należy podkreślić, że oznaczanie substancji humusowych nie jest prowadzone rutynowo, a wyniki badań wnoszą dodatkową informację o przemianach zachodzących w kompostowanych mieszaninach, jednak zostały pominięte w opisie zakresu pracy. Ponadto oznaczano całkowitą zawartość wybranych metali ciężkich oraz poszczególnych form ich występowania poprzez ekstrakcję sekwencyjną według zmodyfikowanej metody Tessiera. Na podstawie oznaczeń analitycznych wyznaczono wskaźniki dojrzałości kompostu takie jak: wskaźnik polimeryzacji, humifikacji, mobilności i biodostępności, pasywacji metali oraz udział procentowy we frakcji jonowymiennej. Statystyczną obróbkę wyników przeprowadzono z wykorzystaniem programu STATISTICA i wyznaczono przebieg regresji nieliniowej, a analizę numeryczną przeprowadzono z wykorzystaniem sieci neuronowych.

W punkcie 4 autoreferatu opisano wyniki opisując badania opublikowane w poszczególnych artykułach. **W pierwszym artykule** opisano wyniki badań kompostowania mieszaniny osadów ściekowych ze słomą jęczmienną, zrębkami drzewnymi oraz dojrzałym kompostem (jako inokulum). Celem badań było określenie wpływu dodatku materiałów strukturotwórczych na przebieg procesu kompostowania. Badania prowadzono w warunkach zróżnicowanej ilości substratów przeznaczonych do kompostowania czyli przy różnych wartościach początkowych ilorazu C:N (15 lub 10).

W drugiej publikacji przeprowadzono ocenę dojrzałości kompostu poprzez wyznaczenie wartości współczynnika polimeryzacji i humifikacji oraz ocenę wpływu obniżonej zawartości słomy jęczmiennej, jako źródła węgla organicznego, na przebieg procesu kompostowania. Wykazano, że proces kompostowania można prowadzić przy mniejszym udziale masowym składnika strukturotwórczego w mieszaninie substratów. W tych warunkach odnotowano intensyfikację procesów biodegradacji materii organicznej.

W artykule trzecim przedstawiono wyniki badań procesu kompostowania osadów ściekowych z dodatkiem materiałów strukturotwórczych z uwzględnieniem oznaczania wybranych metali ciężkich. Analizowano całkowitą zawartość takich pierwiastków jak: chrom, kadm, nikiel, ołów, rtęć, cynk i miedź, gdyż ich zawartość jest uwzględniana w obowiązujących w Polsce aktach prawnych dotyczących jakości kompostów. Zawartość tych metali nie przekraczała dopuszczalnych wartości, ale ze względu na dużą zawartość cynku i miedzi, dodatkowo wykonano ekstrakcję sekwencyjną. Formy tych metali monitorowano podczas trwania procesu

kompostowania, wykonując badania 10-krotnie w ustalonych przedziałach czasowych. Odnotowano spadek udziału tych metali we frakcjach mobilnych – jonowymiennej i węglanowej i jednocześnie immobilizację tych metali we frakcjach trudnodostępnych.

Czwarty artykuł dotyczy badań frakcjonowania miedzi, cynku i niklu w mieszaninach różniących się początkową wartością ilorazu C/N poddawanych procesowi kompostowania. Określono wpływ parametrów fizyko-chemicznych na dystrybucję badanych pierwiastków w poszczególnych frakcjach z wykorzystaniem analizy statystycznej. W czasie trwania procesu kompostowania odnotowano systematyczny wzrost zawartości oznaczanych pierwiastków we frakcjach stabilnych i jednocześnie zmniejszenie zawartości we frakcjach mobilnych. Dodatkowo wykazano, że w mieszaninach zawierających mniejszą ilość dodatków do osadów (zmniejszenie proporcji C/N), ilość związanych metali ciężkich w formach chemicznych biologicznie niedostępnych była większa niż w mieszaninie kontrolnej.

W piątym artykule opisano wpływ początkowej wartości ilorazu C/N mieszanin kompostowanych na zawartości związków miedzi i cynku w poszczególnych frakcjach z uwzględnieniem mobilności i biodostępności. Ponadto dokonano oceny możliwości zastosowania sztucznej sieci neuronowej do klasyfikacji kompostu pod względem form chemicznych analizowanych metali.

W punkcie 5 wyniki przeprowadzonych badań podsumowano i sformułowano 7 wniosków. Wnioski te jednak są zbyt ogólne i brakuje badanych liczbowych.

- Mała początkowa wartość ilorazu C/N umożliwia prawidłowy przebieg procesu kompostowania (określenie „mała” jest nieprecyzyjne i brakuje informacji czego dotyczy wartość ilorazu).
- Nie stwierdzono inhibującego wpływu, na przebieg procesu kompostowania, zawartości azotu ogólnego w osadach ściekowych, np. w postaci amoniaku co świadczy o właściwym natlenieniu przyzmy (w opisie analizowanych wskaźników nie wymieniono amoniaku).
- Zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych nie przekroczyły wartości dopuszczalnych, pozwalających na ich rolnicze zastosowanie, zatem możliwe jest wykorzystanie tych osadów do przetwarzania w procesie biologicznym w warunkach tlenowych pod kątem produkcji kompostu kwalifikowanego, jako nawóz organiczny zgodnie z wymogami ustawy o nawozach i nawożeniu (brak informacji jakie metale były oznaczane)
- Wyniki frakcjonowania Zn, Cu i Ni w próbkach kompostowanych osadów ściekowych, wykazały że w trakcie kompostowania następuje wzrost udziałów procentowych tych pierwiastków we frakcji III, IV i V, które są uznawane jako frakcje trudnodostępne dla organizmów żywych (brak danych odnośnie procentowego wzrostu i poziomu odniesienia)
- Najniższe wartości współczynnika mobilności MF, wyznaczone dla miedzi i cynku, zanotowano dla próbek kompostu, w którym mieszanina przeznaczona do kompostowania nie zawierała dodatku słomy. Zatem można stwierdzić, że brak suplementacji słomą osadów ściekowych ogranicza biodostępność tych pierwiastka (na początku zdania wymieniono dwa

pierwiastki, więc nie jest jasne, którego z nich dotyczy koniec zdania, brak danych odnośnie wartości MF)

- Wysokie wartości współczynnika pasywacji IR, wyznaczone dla miedzi i cynku, świadczą o istotnym wpływie procesu kompostowania na znaczne ograniczenie biodostępności tych pierwiastków, nawet przy niskich zawartościach początkowych ilorazu C/N (brak wartości współczynnika IR)
- Model sieci neuronowej NN, może stanowić efektywne narzędzie, które pozwala na przewidywanie klas kompostu, gdzie jednym z trzech parametrów jest wartość C/N (brak informacji odnośnie pozostałych dwóch parametrów uwzględnianych w tym modelowaniu).

We wnioskach brakuje informacji o wynikach badań dotyczących substancji humusowych (kwasy huminowe, fulwowe). Można było sformułować wnioski główne odnoszące się do tezy oraz wnioski szczegółowe z podaniem konkretnych danych uzyskanych podczas badań technologicznych.

Po zapoznaniu się z przeglądem danych literaturowych zamieszczonych w artykułach oraz Komentarzu, można stwierdzić, że główne aspekty zagadnienia ściśle związanego z przedmiotem badań własnych zostały rozpoznane i opisane. Przegląd literatury w autoreferacie oparty został na 32 źródłach i 13 aktach prawnych i uzupełnia części wstępne (wprowadzenia literaturowe) zamieszczone w poszczególnych artykułach.

Treść załączonych artykułów świadczy o tym, że postawione cele zostały osiągnięte i podsumowane. W zamieszczonych artykułach znajdują się wyniki poszczególnych etapów badań w formie tabel oraz przedstawione graficznie w formie rysunków. Wyniki badań autorskich porównano z wynikami innych badaczy w postaci dyskusji w każdym opublikowanym artykule.

Obszar badań wpisuje się w najnowsze trendy inżynierii środowiska w zakresie przetwarzania materiałów odpadowych na składniki użyteczne. Jest więc zbieżny z zasadą gospodarki o obiegu zamkniętym. Na podkreślenie zasługuje fakt podjęcia i przeprowadzenia badań w warunkach rzeczywistych. Wyniki takich badań są trudniejsze w interpretacji niż wyniki badań laboratoryjnych ze względu na to, że nie zawsze są powtarzalne. Wyniki przeprowadzonych badań mogą być stosowane w praktyce do przygotowania mieszanin substratów, prowadzenia i monitorowania procesu kompostowania w odniesieniu do przebadanych materiałów. Dlatego przedstawione w artykułach, będących podstawą rozprawy doktorskiej, wyniki badań i obliczeń oraz ich interpretacja mają wartość poznawczą i aplikacyjną.

4. Uwagi edycyjne

W tekście komentarza Autorki znalazły się drobne niedociągnięcia edycyjne czy nieprawidłowe sformułowania. Nie mają one jednak wpływu na ocenę strony merytorycznej rozprawy. Nieprawidłowe sformułowania to przykładowo:

- str. 18 – Rys. 1-2 – brak wyjaśnienia dotyczącego proporcji w pryzmach/seriach, np. jakie materiały odpowiadają wartościom w proporcji 4:1:1; 8:1:1 itd.
- str. 19 – niejednorodny zapis proporcji substratów 4:1:1 oraz 2/1/1
- str. 26 – „trzy z pięciu artykułów IF” podczas gdy takie artykuły były dwa

- nieprawidłowe sformułowania to przykładowo: „To zmiany zawartości węgla i azotu wpływają na wartość ilorazu C/N” , „metale ciężkie przechodzą”

5. Zagadnienia do wyjaśnienia w czasie obrony:

- Wyjaśnić proporcje materiałów przeznaczonych do kompostowania przedstawione na rys. 1-2 oraz tab. 2, seria 1 przyzma 1
- Omówić ryzyko środowiskowe, o którym pisano na str. 26.
- Omówić wyniki badań dotyczących substancji humusowych
- Uszczegółowić tezy pracy i cele badań
- Uszczegółowić wnioski w kontekście tez i celów badań z uwzględnieniem wyników dotyczących substancji humusowych.

6. Wniosek końcowy

Rozprawa doktorska złożona z 5 opublikowanych prac spełnia warunki podane w aktualnie obowiązujących przepisach prawnych (Dz. U 2017, poz.1789 ze zm., Dz. U z 2018r. poz. 1669 ze zm. Dz. U z 2018r. poz.1668 ze zm.). Informacje zawarte w dokumentacji potwierdzają wiedzę teoretyczną Doktorantki, a sprecyzowanie zakresu badań, ich opis a także interpretacja wyników świadczą o umiejętności Autorki do samodzielnego prowadzenia badań. Zatem wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynierii Środowiska, Górnictwa i Energetyki Politechniki Koszalińskiej o dopuszczenie mgr inż. **Aleksandry Leśniańskiej** do dalszego postępowania kwalifikacyjnego przewidzianego w procedurze do uzyskania stopnia doktora nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka.

