

**Recenzja prac naukowych stanowiących rozprawę doktorską mgr inż. Aleksandry
Leśniańskiej**
***Transformacje związków chemicznych wybranych metali ciężkich w warunkach
podwyższonej zawartości azotu w procesie kompostowania***

1. Przedmiot recenzji

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska Pani mgr inż. Aleksandry Leśniańskiej wykonana na Wydziale Inżynierii Lądowej, Środowiska i Geodezji pod kierunkiem prof. nadzw. dr hab. inż. Beaty Małgorzaty Janowskiej.

2. Podstawa formalna recenzji

Podstawą formalną recenzji jest pismo Pani Rektor Politechniki Koszalińskiej, dr hab. Danuty Zawadzkiej, prof. PK i umowa o dzieło pomiędzy Politechniką Koszalińską reprezentowaną przez Dziekana Wydziału Inżynierii Lądowej, Środowiska i Geodezji a dr hab. inż. Bartoszem Szelaągiem, na wykonania dzieła w postaci recenzji rozprawy doktorskiej mgr inż. Aleksandry Leśniańskiej.

3. Podstawa prawna recenzji

Recenzję sporządzono zgodnie z wymaganiami stawianymi w:

1. Ustawa z dnia 20 lipca 2018 r – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2022 r, poz. 574 ze zm.),

4. Recenzja

Rozprawa doktorska napisana jest w języku polskim i jest zbiorem opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych w związku z czym spełnia wymogi formalne zapisane w art. 187 ust. 3 Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce

Praca doktorska „***Transformacje związków chemicznych wybranych metali ciężkich w warunkach podwyższonej zawartości azotu w procesie kompostowania***” jest pracą badawczą przygotowaną w oparciu o cykl pięciu publikacji naukowych, których tematyka wpisuje się zakres reprezentowany przez tytuł osiągnięcia naukowego.

Ocena formalna pracy.

Praca przedstawiona na 50 stronach składa się z sześciu rozdziałów i obejmuje przegląd literatury (rozdział 1), w której dokonano przeglądu literatury opartego o 45 pozycji z czego 32 stanowią artykuły naukowe a 13 akty prawne, regulacje i normy. Cytowana literatura to artykuły w języku polskim i angielskim. Cel i zakres pracy przedstawiono w rozdziale 2, natomiast rozdział 3 stanowi opis koncepcji i struktury rozprawy doktorskiej z identyfikacją i przypisaniem publikacji do odpowiedniej części rozprawy doktorskiej. W rozdziale 3 pokazano ogólną koncepcję badań, a na rys. 1 i rys. 2 zaprezentowano w jakiej kolejności wykonywano badania.

W rozdziale 4 omówiono wyniki badań i ich dyskusję. Wyniki badań i dyskusję przedstawiono na bazie publikacji wchodzących w skład w skład pracy. Rozdział ten podzielono przejrzysto, wydzielając pięć podrozdziałów, w których podano informację zgodnie z koncepcją rozprawy i badań.

W rozdziale 5 przedstawiono podsumowanie i wnioski. Wnioski podzielono na ogólne i szczegółowe.

Doktorantka przedstawiła następujące cele badawcze:

- identyfikacja kierunku przemian form chemicznych wybranych metali ciężkich w czasie kompostowania osadów ściekowych,
- ustalenie wpływu początkowej wartości C/N mieszaniny osadów ściekowych na dystrybucję metali ciężkich we frakcjach,
- analiza jakości kompostu uwzględniając formy chemiczne wybranych metali ciężkich

W oparciu dane literaturowe i wstępne badania Doktorantka osiągnęła cele w pracy stawiając następujące tezy:

- niska, początkowa wartość C/N mieszaniny osadów ścieków przeznaczonych do kompostowania nie wpływa negatywnie na jakość i dojrzałość kompostu,
- obniżenie dodatku o dużej zawartości węgla organicznego, prowadzi na etapie kompostowania do przejścia metali ciężkich w formy trudno dostępne dla środowiska.

Zakres badań w celu udowodnienia tez obejmował:

- wykonanie badań terenowych w warunkach rzeczywistych (istniejąca oczyszczalnia ścieków – Goleniów) polegających na kompostowaniu mieszaniny osadów ścieków różniących się ilością słomy, co przełożyło się na zróżnicowaną początkową wartość C/N,
- określenie podstawowych parametrów fizyko – chemicznych takich jak substancja organiczna, TOC, azot ogólny, sucha masa dla próbek kompostowanych osadów ścieków podczas trwania procesu,
- wyznaczenie całkowitej zawartości wybranych metali ciężkich (Cu, Zn, Cd, Cr, Hg, Pb),
- wykonanie frakcjonowania metali ciężkich takich jak: Ni, Cu, Zn,
- określenie współczynników mobilności osadów ciężkich i wyznaczenie ryzyka jakie wnosi aplikacja kompostu do gleby,
- analizę statystyczną danych pomiarowych.

Podrozdział 4.1 obejmuje publikację:

1. Królak R., **Leśniańska A.**, Flisiak J. (2020). Determining the impact of supplementation on the sewage sludge composting process. *Monografia Wydziału Mechanicznego Politechniki Koszalińskiej* 382, 59-72.

Udział Doktorantki: 45%

Lista MNiSW: 20 punktów

IF w roku opublikowania: 0

W publikacji I analizowano wpływ suplementacji na przebieg procesu kompostowania, w którym Doktorantka wykorzystwała szeregi czasowe zmienności substancji organicznych (sucha masa, Corg, Norg, Porg) w okresie kompostowania. 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. Badania obejmowały dwie pryzmy charakteryzujące się zróżnicowanym składem mieszaniny, pryzma I (4 – 1 – 1), pryzma II (8 – 1 – 2); gdzie: 4/8 – 1/1 – 1/2 jest to proporcja osadu odwodnionego, słomy i materiału strukturotwórczego.

Stwierdzono, że w okresie objętym pomiarami zawartość materii organicznej malała, a redukcja w obu pryzmach wynosiła 12% w porównaniu do wielkości początkowej; podobne

trendy wykazano dla TOC. Dla Norg stwierdzono, że w początkowym okresie (16 dni) zawartość azotu wzrosła na skutek rozkładu łatwo rozkładalnych związków organicznych. W kolejnym etapie wykazano spadek zawartości azotu, co być dowodem wykorzystania tego pierwiastka przez mikroorganizmy do syntezy biomasy lub jego utlenieniem w procesie denitryfikacji.

Doktorantka wykazała, że dla pryzm P1 średnia wartość C/N wynosiła 15, a dla pryzm P2 była równa 10. Stwierdzono, że pryzmach P1 zachodziła redukcja wartości C/N osiągając w końcowej fazie wielkość C/N = 10. W pryzmach P2 początkowa niska wartość C/N = 10 zwiększyła się w 10 dniu do 14. Po okresie tym stwierdzono ok. 30% spadek zawartości Norg (od 4.07% s.m. do 2.74% s.m.). Dopiero po okresie około miesiąca trwania procesu nastąpiła redukcja C/N osiągając wartość 10.

Tym samym Doktorantka w publikacji I wykazała wpływ składu mieszaniny na przebieg procesu kompostowania i zmiany poszczególnych substancji organicznych.

2. Sidelko R., Walenzik 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.

Udział Doktorantki: 20%

Lista MNiSW: 50 punktów

IF w roku opublikowania: 0

Doktorantka w publikacji II poruszyła problem oceny dojrzałości kompostu bazując na wartościach współczynników polimeryzacji PI i współczynników humifikacji HI. Ponadto, badała wpływ obniżonej zawartości słomy na przebieg kompostowania. Analizie poddano w dalszej pryzmy P1, P2 jako kontynuacja badań w publikacji 1.

Wykazano, że wzrost zawartości osadu w mieszaninie kompostowej P2, spowodował wydłużenie okresu fazy termofilnej ($T > 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) do ok. 65 doby, a dla mieszaniny P1 okres podwyższonej temperatury trwał do 42 doby procesu. W trzeciej dobie kompostowania dla pryzm P1 i P2 odnotowano temperaturę przekraczającą 45°C . Dla pryzmy P1, P2 zaobserwowano zwiększenie zawartości kwasów huminowych (HA), a zawartość kwasów fulwowych (HI) obniżyła się. Wzrost zawartości HI w próbkach pobranych w ostatniej dobie kompostowania, w porównaniu do zawartości tych kwasów w kompoście świeżym, wskazuje że zachodził proces humifikacji, co świadczy o dojrzałości kompostu. Wartości wskaźników humifikacji HI i polimeryzacji PI wzrastały w trakcie kompostowania dla pryzm P1, P2. Wyższy wzrost wskaźnika polimeryzacji zanotowano dla próbek kompostów pobieranych z pryzmy o niższej zawartości słomy P2 i wynosił on 83%. W kontekście badań Zhou i in. (2014), Doktorantka stwierdziła, że dla pryzmy P1 w 83 dobie kompostowania uzyskano dojrzały kompost, a dla pryzmy P2 była to 48 doba. Doktorantka analizując dynamikę zmian wartości PI stwierdziła, że w pryzmie P2 proces humifikacji miał bardziej stabilny przebieg niż w pryzmie P1.

Doktorantka w publikacji II wykazała, że redukcja udziału słomy jęczmiennej w procesie kompostowania osadów ściekowych może być korzystna dla przebiegu procesu i może nastąpić zwiększenie intensywności procesów biodegradacji materii organicznej.

3. **Leśniańska A.**, Janowska B., Królak R., Flisiak J. (2020). Assessment of mobility of Zn and Cu compounds during composting of sewage sludge. *Monografia Wydziału Mechanicznego Politechniki Koszalińskiej* 382, 73-86.

Udział Doktorantki: 80%
Lista MNiSW: 20 punktów
IF w roku opublikowania: 0

W publikacji III Doktorantka skoncentrowała się na analizie całkowitej zawartości metali ciężkich (Cr, Cd, Ni, Hg, Pb, Zn). Z uwagi na wysokie zawartości Zn, Cu w kompostowanych osadach wykonano ich frakcjonowanie. Prowadzone badania obejmowały przyzmy różnice się stosunkiem masowym składników. Wyniki frakcjonowania wykazały, że w badanych próbkach Zn był związany głównie: z tlenkami Fe/Mn (FIII) – ok. 40%, z substancją organiczną (FIV) – średnio 25%, z węglanami (FII) -20%, natomiast we frakcji rezydualnej (FV) - 12%. Najmniejszy udziały procentowy Zn wykazano dla frakcji I jonowymiennej ok. 3%. Wykazano, że podczas kompostowania następowało zmniejszenie zawartości związków Zn obecnych we frakcji FI (jonowymiennej) i FII (węglanowej). Miedź była związana głównie z frakcją organiczną (FIV) i udział wynosił 72% frakcja (FV) rezydualnej stanowiła w przybliżeniu 20%. Frakcja jonowymienna (FI) wynosiła średnio ok. 4 %, a najmniejszy udziały procentowy Cu stwierdzono we frakcji związanej z węglanami (FII), ok. 1,5 % i frakcji III związanej z tlenkami Fe/Mn ok. 2 %. W przyzmacz kompostowych P1 i P2 stwierdzono spadek stężenia FI. Zawartość procentowa Cu frakcji jonowymiennej nie przekraczał 2% pobieranych próbkach w 133 dobie procesu. Podobną zależność stwierdzono dla frakcji węglanowej. Doktorantka, wykazała zwiększenie zawartości Cu we frakcji organicznej i rezydualnej, co było wynikiem tworzenia trudno rozpuszczalnych związków i wiązania jonów miedzi z kwasami humusowymi.

Wykonane badania jednoznacznie potwierdziły, że związki miedzi występowały przede wszystkim we frakcjach trudnodostępnych dla organizmów żywych a cynk we frakcji związanej z tlenkami Fe/Mn.

4. 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.

Udział Doktorantki: 35%
Lista MNiSW: 40 punktów
IF w roku opublikowania: 0,618

W publikacji IV Doktorantka rozwinęła problematykę poruszaną w publikacji III. Wykonała analizę statystyczną mającą na celu ustalenie wpływu parametrów fizyko – chemicznych na dystrybucję badanych pierwiastków we frakcjach. Przeanalizowano wpływ zmniejszonej suplementacji osadu ścieków na transformację metali ciężkich (Ni, Zn, Cu) w procesie kompostowania. W tym celu wykonano wielostopniową ekstrakcję sekwencyjną zmodyfikowaną metodą Tessiera. Doktorantka stwierdziła, że całkowite stężenia metali ciężkich zwiększały się, co było związane z rozkładem materii organicznej. Powyższe wyniki potwierdziły wyniki obliczeń statystycznych i określone wartości współczynnik korelacji Pearsona. Rezultaty obliczeń potwierdziły ujemne korelacje między badanymi metalami ciężkimi a substancją organiczną. Analizy frakcjonowania Zn, Cu, Ni wykazały, że w podczas kompostowania zachodzą korzystne zmiany w kontekście alokacji danych metali ciężkich we frakcjach. Doktorantka wykazała zwiększenie się zawartości oznaczanych pierwiastków we frakcjach stabilnych a zmniejszenie ich zawartości we frakcjach mobilnych. Doktorantka ustaliła, że w czasie kompostowania osadów ściekowych z dodatkiem słomy w proporcji 4:1, ilość Zn związanego we frakcjach, które można uznać za niemobilne zwiększyła się z wzrost o 37%. W przypadku Cu i Ni, oszacowane w podobny sposób wzrosty wyniosły odpowiednio

24% i 43%. Wzrost ilości osadów w mieszaninie ze słomą do poziomu odpowiadającego proporcji masowej pomiędzy obydwoma składnikami 8/1, skutkuje wyższą alokacją badanych metali ciężkich we frakcjach trudnodostępnych. Zawartość Zn, Cu i Ni we frakcjach III÷V zwiększyła się o: 58%, 46% i 73%.

Analizy wykonane w publikacji III wykazały, że zmniejszenie ilości słomy dodawanej do kompostowanych osadów, tym samym zmniejszenie proporcji C/N, wyraźnie poprawia efekt wiązania metali ciężkich w formach chemicznych biologicznie niedostępnych.

5. **Leśniańska A.**; Janowska B.; Sidełko R. (2022). Immobilization of Zn and Cu in Conditions of Reduced C/N Ratio during Sewage Sludge Composting Process. *Energies*, 15, 4507. <https://doi.org/10.3390/en15124507>

Udział Doktorantki: 80%

Lista MNiSW: 140 punktów

IF w roku opublikowania: 3,252

Publikacja V stanowiła podsumowanie problemów poruszanych w pracach I, II, III, IV, w którym podjęto próbę wyznaczenia narzędzia do identyfikacji jakości kompostu i wpływu na glebę. Publikacja obejmowała dane pochodzące z trzech etapów kompostowania, które różniły się początkową wartością C/N. W etapie 1 wykorzystano mieszaninę osadów z dodatkiem słomy jęczmiennej, zrębek drzewnych i dojrzałego kompostu w udziale: 4:1:0,5:0,5 w/w (E1), a w etapie 2 skład mieszaniny z udziałem powyższych komponentów był równy 8:1:1:1 w/w. W etapie III zmieszano osady ze zrębkami w udziale proporcji 1:1 w/w. W próbkach, kompostowanych osadów ściekowych pobieranych w etapie 3 (C/N = 9,20), stwierdzono największą zawartość Cu we frakcji rezydualnej a najmniejszą dla frakcji I, II, III, IV. Największy udział procentowy miedzi związanej z tlenkami żelaza i manganu (FIII) wykazano w etapie 2, a kompostowane osady ścieków w etapie 1 charakteryzował największy udział frakcji FI, FII, FIV. W trakcie kompostowania w etapie 1, 2, 3 wykazano redukcję zawartości związków Zn w frakcji jonowymiennej (FI) i węglanowej (FII). Z kolei w etapie 1, 2 ustalono zwiększenie się zawartości związków związanych z tlenkami Fe/Mn; odwrotną zależność stwierdzono dla kompostu w etapie 3.

Do oceny potencjalnej ruchliwości metali ciężkich zastosowano współczynnik mobilności (MF). Wykazano na etapie 1, 2, 3 obniżenie wartości MF dla analizowanych pierwiastków, co wskazuje na spadek mobilności. W etapie 3 gdy C/N było najniższe stwierdzono najmniejsze wartości MF. Ponadto, do oceny zmiany procentowej frakcji wymiennej (przed i po kompostowaniu) określono współczynnik inaktywacji (IR) dla Cu i Zn. Na podstawie badań stwierdzono największy wpływ na immobilizację Cu dla C/N = 9,61 – etap 1, a największą wartość IR wykazano dla kompostów o początkowych wartościach C/N = 9,61 i C/N = 9,20. Wysokie wartości IR świadczą o znaczącym wpływie kompostowania na pasywację miedzi i cynku.

Jako podsumowanie badań opracowano model sztucznej sieci neuronowej do oceny jakości kompostu, w której zmienne zależne stanowił odpowiednio: czas, C/N i całkowita zawartość danego pierwiastka. Wykonane obliczenia wykazały wysoką zgodność danych pomiarowych do obliczeń, co potwierdza użyteczność opracowanego narzędzia do symulacji jakości kompostu.

Na zakończenie rozdziału 5 Doktorantka przedstawiła następujące wnioski:

- niska początkowa wartość ilorazu C/N umożliwia prawidłowy przebieg procesu kompostowania,
- nie wykazano inhibującego wpływu, na przebieg procesu kompostowania, zawartości azotu ogólnego w osadach ściekowych,
- 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,
- 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,
- najniższe wartości współczynnik 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,
- 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,
- model sieci neuronowej NN, może stanowić efektywne narzędzie, które pozwala na przewidywanie klas kompostu, gdzie jednym z trzech parametrów jest wartość C/N.

Recenzent nie omawia szczegółowo opublikowanych manuskryptów bowiem przeszły proces recenzowania, nie mniej jednak mam uwagi dotyczące części obliczeniowej:

- w publikacji II, Doktorantka odnosi się do wartości PI podanych przez Zhou i in (2014), czy warunki prowadzenia przez niego procesu były porównywalne z tym jakie panowały na obiekcie w Goleniowie ?
- w publikacji IV, Doktorantka zastosowała do oceny skorelowania zmiennych współczynnik korelacji Pearsona, na jakiej podstawie przyjęto taką miarę; przebiegi danych pomiarowych wskazują na zależności nieliniowe, co może sugerować, że Doktorantka powinna zastosować test rangowy lub tau – Kendalla,
- w publikacji 5, Doktorantka zwraca uwagę na potrzebę redukcji ilości zmiennych wejściowych i wykonuje to w sposób a priori, co budzi duże wątpliwości. Wskazane byłoby wykonanie tzw. pre – screeningu danych wejściowych i wstępny dobór predyktorów do modelu. Na jakiej podstawie Doktorantka i czym się kierowała tworząc model sieci neuronowej ? Przy tak ograniczonej ilości danych wejściowych i tak złożonym modelu przeprowadzenie procesu uczenia i walidacji jest bardzo ograniczone.

Uprzejmie proszę, aby Doktorantka na etapie obrony odniosła się do powyższych uwag.

Cel pracy został osiągnięty, a tezy potwierdzone. Przedstawione wyniki są wartościowe z punktu implementacji w gospodarce.

Doktorantka zainteresowała się bardzo ciekawym problemem, który obecnie jest ujmowany w sposób ogólny w kontekście modelowania matematycznego. Opisane wyniki wskazują na możliwość wykorzystania metod uczenia maszynowego w zrozumieniu procesu przemian form metali ciężkich podczas procesu kompostowania w układzie dynamicznym, co

jest ważne z punktu eksploatacji i kontroli procesu technologicznego. Doktorantka przedstawiła bardzo szeroki zakres badań, który naprawdę budzi mój szacunek, a zarazem stanowi źródło do kolejnych licznych analiz.

Doktorantka wykazała się dużą wiedzą w zakresie tematu rozprawy, umiejętnością samodzielnego formułowania problemów naukowych i zaplanowania badań prowadzących do ich rozwiązania wraz z przedstawieniem wyników, ich interpretacją i dyskusją.

Uważam, że recenzowany dorobek publikacyjny ujęty w rozprawie spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim w Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce w związku z czym wnoszę do Rady Wydziału Inżynierii Lądowej, Środowiska i Geodezji Politechniki Koszalińskiej o dopuszczenie mgr inż. Aleksandry Leśniańskiej do publicznej obrony pracy doktorskiej.

Bartosz Selley