

Dr hab. inż. Dariusz Więclaw, prof. AGH
Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska
Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica
Al. Mickiewicza 30
30-059 Kraków
e-mail: wieclaw@agh.edu.pl

Kraków, 10.05.2024

Recenzja rozprawy doktorskiej Wojciecha Rykały
pt.
**“ Oddziaływanie pożarów nielegalnych składowisk odpadów stałych na środowisko gleb
i wód”**

Wstęp

Recenzja została wykonana zgodnie z uchwałą Rady Naukowej Instytutu Nauk o Ziemi Wydziału Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Śląskiego z dnia 12 marca 2024r.

Praca została wykonana w Instytucie Nauk o Ziemi Wydziału Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach pod kierunkiem prof. dr hab. Moniki Fabiańskiej; dr hab. Dominika Dąbrowska, prof. UŚ pełniła rolę promotora pomocniczego. Dysertacja jest ciekawym i wartościowym studium prezentującym zastosowanie metod geochemii organicznej (szczególnie analizy chromatograficznej z wykorzystaniem detekcji masowej – GC-MS) oraz nieorganicznej (optyczna spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej - ICP-OES) w celu określenia potencjalnego wpływu pożarów wybranych nielegalnych składowisk odpadów w południowej Polsce na środowisko gruntowo-wodne.

Odpady stałe (śmieci) stanowią nieodłączny element naszej egzystencji. Ich ilość i skład zmieniał się (i zmienia) wraz z postępowaniem cywilizacyjnym oraz uwarunkowaniami społeczno-gospodarczymi. Najtańszą, a przez to najczęstszą formą utylizacji odpadów stałych jest ich depozycja w składowiskach. Zwykle są to obiekty prowadzone przez wyspecjalizowane firmy w odpowiednio przystosowanych miejscach. Niestety, z uwagi na koszty legalnego deponowania odpadów, pojawiają się ich nielegalne składowiska. Szczególnie zjawisko to jest obserwowane w obszarach o zabudowie rozproszonej (przedmieścia i obszary wiejskie). Zwykle jest tam deponowany materiał, który nie nadaje się do recyklingu. Po zdeponowaniu, procesy atmosferyczne i mikrobialne powodują wiele wtórnych procesów (fizycznych i chemicznych) powodujących uwalnianie zanieczyszczeń do atmosfery, gleby i wód powierzchniowych oraz mogących prowadzić do samoczynnego zapłonu i pożaru zgromadzonego materiału. Niestety, pożar składowisk odpadów najczęściej jest wywołany na skutek bezwiednego lub celowego podpalenia przez człowieka. W ostatnim

czasie obserwuje się wzrost ilości pożarów na składowiskach odpadów (legalnych i nielegalnych) wg wstępnych ustaleń Państwowej Straży Pożarnej wywołanych przez podpalenie. Materiały znajdujące się w składowisku po pożarze, na skutek procesów termicznych tracą swoje pierwotne właściwości i, na skutek procesów pirolitycznych związanych z wysoką temperaturą, pojawiają się związki małowcząsteczkowe i wolne rodniki, stanowiące niejednokrotnie znacznie większe zagrożenie dla środowiska (szczególnie gruntowo-wodnego) niż związki chemiczne (zwykle polimery), z których były wykonane oryginalne odpady. Dlatego poznanie związków chemicznych występujących w spalonych lub niedopalonych odpadach oraz infiltrujących do gleby oraz wód powierzchniowych jest niezwykle cenne w kontekście uświadamiania społeczeństwu, jak szkodliwe dla środowiska (i dla ludzi) są zjawiska pożarów na składowiskach odpadów. Dlatego bardzo istotnym, z punktu widzenia naukowego jak i społecznego, jest możliwość precyzyjnego monitorowania stanu środowiska gruntowo-wodnego w pobliżu składowisk po wystąpieniu pożaru w aspekcie związanej z nim emisji związków rozpuszczalnych w wodach meteorycznych (związki organiczne i nieorganiczne) oraz ewentualnego zapobiegania propagacji strefy zanieczyszczenia. Doktorant w swojej pracy podjął się rozwiązania nietatwego zadania oceny ilości i jakości zanieczyszczeń, jakie występują po pożarze na nielegalnych składowiskach odpadów stałych i w ich otoczeniu, określeniu zagrożenia środowiska przyrodniczego (gleba, wody podziemne) wynikającego z pożarów nielegalnych składowisk odpadów; zaproponował również działania minimalizujące skutki oddziaływania ewentualnych pożarów nielegalnych składowisk odpadów na środowisko przyrodnicze oraz zaproponował zestaw badań, które można przeprowadzić na terenach nielegalnych składowisk odpadów po pożarze. Jego badania są unikalne w skali Polski i wpisują się w dynamicznie rozwijającą się tematykę badań dotyczących antropopresji.

Ocena formalna

Praca Doktorska rozpoczyna się od 28 stron *Komentarza wprowadzającego w tematykę rozprawy doktorskiej* (zawierającego 4 tabele i 7 rysunków), składającego się z rozdziałów zawierających: a) wprowadzenie b) opis obszaru badań oraz metodyk badawczych i analitycznych wraz z wyszczególnieniem ilości i charakterystyki próbek, c) przedstawienie zagrożeń środowiska związanych z pożarami na nielegalnych składowiskach odpadów, d), opis wyników i ich dyskusję obszernie przedstawiających treść Rozdziałów (Artykułów) 1, 2 i 3, e) podsumowania, f) bibliografii (44 pozycje literaturowe) oraz g) streszczenia rozprawy doktorskiej w języku angielskim.

Trzon Rozprawy Doktorskiej stanowi zbiór trzech artykułów naukowych opublikowanych w renomowanych czasopismach znajdujących się w bazach *Scopus* oraz *Journal Citation Reports*:

1. Dąbrowska, D., **Rykała, W.**, Nourani, V., 2023. Causes, Types and Consequences of Municipal Waste Landfill Fires - Literature Review. *Sustainability*, 15, 5713.
2. **Rykała, W.**, Fabiańska, M.J., Dąbrowska, D., 2022. The influence of a fire at an illegal landfill in Southern Poland on the formation of toxic compounds and their impact on the natural environment. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19, 13613.
3. **Rykała, W.**, Fabiańska, M.J., Dąbrowska D., Nourani, V., 2023. PAHs and organophosphorus substances in burnt landfill material as a potential source of water and soil pollution. *Geological Quarterly*, 67: 42.

Załączone oświadczenia opisują w detalach wkład merytoryczny każdego z Autorów. W dwóch publikacjach Doktorant jest autorem wiodącym. Recenzent odczuwa pewien niedosyt brakiem przynajmniej jednej publikacji jednoautorskiej Doktoranta, ale jednocześnie, w obecnej dobie globalizacji i wielowątkowego rozwiązywania problemów badawczych jest zrozumiałe, że zdolność i otwartość do współpracy jest wręcz koniecznością w celu dokładnego rozwiązania stawianych celów. Układ *Komentarza wprowadzającego w tematykę rozprawy doktorskiej* oraz kolejność przedstawienia artykułów jest generalnie poprawny, aczkolwiek zdaniem Recenzenta byłoby bardziej przejrzyste, gdyby Rozdz. 3 *Komentarza* pt. „Zagrożenia środowiska wynikające z pożarów na nielegalnych składowiskach odpadów”, jako, że jest on opracowaniem literaturowym, przesunąć przed Rozdz. 2. *Komentarza* „Obszar badań”, którego lepszym tytułem byłoby „Materiały i metody”.

Ocena merytoryczna

Ponieważ opublikowane artykuły, stanowiące podstawową treść rozprawy były już recenzowane przez 2-3 specjalistów desygnowanych przez redaktorów wydawnictw, nie będę szczegółowo oceniał poszczególnych prac, ale skupię się na ocenie rozwiązania problemu postawionego w temacie dysertacji.

Autor, do realizacji swojej pracy wybrał dwa nielegalne składowiska odpadów (w Trzebini oraz we wsi w okolicach Wrocławia), gdzie wcześniej wystąpiły pożary. Do realizacji celów pracy pobrano sumarycznie 25 próbek glebowych oraz 25 próbek spalonych odpadów; dodatkowo przygotowano 12 próbek odcieków wodnych ze spalonych odpadów

pobrane ze składowiska w Trzebini. Ich zestawienie przedstawiono w Tabeli 1. W ocenie Recenzenta ilość próbek jest wystarczająca do rozwiązania stawianych tez pracy. Odczuwa się pewien niedosyt brakiem mapy lokalizacyjnej opróbowania składowiska odpadów we wsi w okolicach Wrocławia, ale z uwagi na brak zgody publikowania lokalizacji obiektu, również nie było możliwości przedstawienia lokalizacji poboru próbek. Co prawda w publikacji Rykała et al. (2023) można przeczytać, że próbki z tego składowiska były pobierane wg wcześniej założonego planu i zacytowano Fig. 4, ale figura ta przedstawia tylko fotografie miejsc poboru wybranych próbek, a nie plan opróbowania. Jednocześnie nie wyjaśniono, czym kierowano się przy wyborze miejsc poboru próbek przepalonych odpadów i gleb. W celu identyfikacji zanieczyszczeń emitowanych do środowiska gruntowo-wodnego w wyniku pożaru odpadów wykorzystano wyniki kompleksowych badań geochemicznych. Szczegółowy opis wykorzystanych technik i metod badawczych, sprzętu analitycznego oraz miejsca analizy zostało szczegółowo opisane w Rozdz. 2.2 „Metodyka”. Dobór zastosowanych technik badawczych, reprezentujących współcześnie najwyższy poziom jest bardzo dobry i otrzymane wyniki umożliwiają odpowiedź na tezy postawione w Pracy. Są to: ekstrakcja dichlorometanem wspomaganą ultradźwiękami (50 próbek), ekstrakcja do fazy stałej (SPE, 12 próbek), analiza GC-MS ekstraktów (62 próbki), analiza wybranych anionów i metali w odciekach wodnych (12 próbek). Wyniki wszystkich prezentowanych analiz zostały wykorzystane do przygotowania publikacji będących zasadniczym trzonem recenzowanej dysertacji. Analizując treść tego rozdziału zauważa się drobne błędy i „skrótowe myślowe”:

- zdanie „*Zakres przemiatania widma od 50 do 650 a.j.m. w trybie pełnego skanu.*” nie ma orzeczenia, a słowo „przemiatanie” uważam za dość niefortunne (alternatywnie: zakres skanowania, analizy),

- zdanie „*Wszystkie obliczenia wskaźników geochemicznych prowadzone były na polach powierzchni pików integrowanych ręcznie.*” lepiej brzmiałoby w kształcie: „Wszystkie obliczenia wskaźników geochemicznych prowadzone były wykorzystując wielkości pól powierzchni pików integrowanych ręcznie”.

- Doktorant podaje (str. 9), że w skład analizowanych związków nieorganicznych wchodzi siarczki, ale z treści publikacji Rykała et al. (2022) wynika, że analizowano zawartość siarczanów,

- w zdaniu „*Chlorki analizowano metodą kolorymetryczną z wykorzystaniem analizatora dyskretnego, natomiast pozostałe analizowano za pomocą plazmy sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES).*” nie wiadomo, co analizowano techniką ICP-OES oraz rozwinięcie

tego skrótu to nie jest „plazma sprzężona indukcyjnie”, ale optyczna spektroskopia emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej.

- zdanie „Wszystkie analizy przeprowadzono przy użyciu akredytacji ISO 17025 oraz procedury L039-PL.” prawdopodobnie powinno brzmieć: „Wszystkie analizy przeprowadzono zgodnie z założeniami akredytacji ISO 17025 oraz procedury L039-PL.”

- nie opisano procedury przygotowania próbek oraz analizy związków fosforo-organicznych diskutowanych w Rozdz. 4 *Komentarza* oraz publikacji Rykała et al. (2023).

Wykonane przez Doktoranta badania pozwoliły na zidentyfikowanie jakościowe i ilościowe WWA w glebach i próbkach spalonych odpadów stałych, natomiast w odciekach z przemywania przepalonych odpadów oznaczono stężenia organicznych fosforanów oraz wybranych pierwiastków lub jonów nieorganicznych. Doktorant na 11 str. *Komentarza* pisze o oznaczaniu w odciekach wodnych związków nieorganicznych, ale w żadnym miejscu nie podaje nazw związków chemicznych, tylko cytuje zawartości wybranych metali oraz anionów (chlorki, siarczany). Doktorant zidentyfikował szeroki zakres WWA zawierających od dwóch do sześciu pierścieni w cząsteczce. W celu oceny zagrożenia dla zdrowia człowieka przepalonych odpadów oraz gleby w obrębie i bezpośrednim sąsiedztwie składowiska odpadów po pożarze, w oparciu o oznaczone zawartości WWA obliczono i dokonano analizy wskaźników toksyczności WWA: współczynnik równoważny toksyczności (TEF), równoważnik toksyczności RTBaP (TEQ), równoważnik mutagenności (MEQ) i kancerogenności (TCDD-TEQ). Stwierdzono, że sumaryczne zawartości WWA w próbkach gleby są wyższe niż w próbkach przepalonych odpadów, co słusznie Doktorant przypisuje procesom akumulacji WWA w glebie na skutek sorpcji. W tym miejscu należy zwrócić uwagę na nietypową jednostkę stosowaną przez Doktoranta do wyrażenia stężeń WWA: [ppm/g gleby] (str. 13, Tabela 2 i Tabela 3 w *Komentarzu* oraz Table 2 w Rykała et al. (2022)). Jednostka ta jest przemiennie używana z [ppm]. Jednostka [ppm/g] nie ma sensu fizycznego i należy domniemywać, że jest błędem edytorskim, a zawartości WWA są prezentowane w [ppm], czyli [$\mu\text{g/g}$]. Biorąc pod uwagę, że palące się odpady były gaszone wodą lub innymi środkami, które spowodowały przeniesienie znacznej ilości WWA powstających podczas pożaru do gleby ich podwyższone zawartości w glebie względem przepalonych odpadów nie powinny być zaskoczeniem. Dodatkowo, przepalone odpady po pożarze podlegały procesom wietrzeniowym (szczególnie działalność opadów atmosferycznych), które dodatkowo przenosiły WWA z niedopalonych odpadów do gleby.

Doktorant wiąże podwyższone zawartości WWA w glebie z lokalizacją epicentrum pożaru (występowanie najwyższych temperatur). Czy w związku z tym w oparciu o wyniki

zawartości WWA w glebie można odtworzyć przebieg pożaru? Nasuwa się tutaj również pytanie, czy na zawartość WWA w próbce odpadu lub gleby będzie miała wpływ tylko temperatura? Czy materiał, z którego był wykonany odpad nie będzie miał wpływu na tą wartość?

W celu określenia źródła WWA Doktorant wykorzystał korelacje współczynników diagnostycznych obliczonych na podstawie zawartości: fluorantenu, pirenu, antracenu, fenantrenu, benzo(a)antracenu, chryzenu, indeno[1,2,3-cd]pirenu i benzo(g,h,i)perylenu. Stwierdzono, że zarówno w przypadku pożaru na nielegalnym składowisku w Trzebini oraz we wsi koło Wrocławia skład WWA w próbkach glebowych jest zbliżony a ich źródłem jest spalanie biomasy lub węgla kamiennego. Próbki przepalonych odpadów ze składowiska we wsi koło Wrocławia mają podobną charakterystykę WWA, co świadczy o jednorodności odpadów będących produktami przeróbki biomasy i węgla (papier, tekstylia, tworzywa sztuczne). Duży rozrzut wskaźników WWA próbek spalonych odpadów ze składowiska w Trzebini świadczy o ich różnorodności (papier, tekstylia, tworzywa sztuczne, opony). Doktorant stwierdził (str. 16 *Komentarza*), że „*Podwyższone poziomy zawartości WWA w niektórych badanych próbkach glebowych ... wskazują na potrzebę specjalistycznej rekultywacji na tego typu terenach*” – czy są wyznaczone urzędowo progi zawartości WWA w glebie, przy których jest niezbędna specjalistyczna rekultywacja terenu? Dalej Doktorant stwierdza, że „*stężenia WWA w próbkach z terenów po pożarze nielegalnych składowisk wykazują dużo wyższe poziomy w porównaniu z próbkami z niektórych lokalizacji miast w Aglomeracji Śląskiej*”, cytując odpowiednią literaturę, co należy uznać za bardzo dobre, ale porównanie bezwzględnych zawartości WWA w tych lokalizacjach (np. w Tabelach 2 i 3) uzmysłowiłoby skalę problemu zanieczyszczenia gleby na terenie nielegalnego składowiska odpadów po pożarze. Jednocześnie stwierdzono, że wartości wskaźników opisujących zagrożenie muta- i kancerogenne dla ludności (MEQ, TEQ oraz $\sum WWA_{\text{carc}}/\sum WWA$) są generalnie niskie świadcząc, że generalnie nie ma zagrożenia dla zdrowia okolicznych mieszkańców.

Do wykazania, jakie jest źródło WWA, Doktorant wykorzystał wartości wskaźników MPI-1 i MPI-3 obliczonych na podstawie dystrybucji metylofenantrenów, które rutynowo są używane do oceny stopnia dojrzałości termicznej kopalnej materii organicznej i produktów jej przeobrażenia (bituminy, ropa naftowa). Obliczone wartości współczynnika refleksyjności wityritu (R_c), zwykle powyżej 1,5% dowodzą, że WWA obecne w badanych próbkach odpadów po pożarze oraz gleb są wtórnymi produktami spalania odpadów podczas pożarów na składowiskach i nie są związane z ich emisją podczas spalania węgla w piecach lub paliwa

w silnikach pojazdów (R_c od 0,7 do 0,9%). Jest to bardzo ciekawe zastosowanie wskaźników geochemicznych wykorzystywanych rutynowo do opisu przemian kopalnej materii organicznej do opisu sztucznego przeobrażenia materii organicznej w bardzo wysokiej temperaturze spowodowanego pożarem. Zauważa się tutaj duży potencjał badawczy i interpretacyjny i ten wątek powinien być rozwijany w przyszłości, np. poprzez badania dystrybucji metylofenanternów na próbkach odpadów pirolizowanych (lub spalanych) w kontrolowanych warunkach.

Oprócz analizy związków organicznych z grupy WWA w próbkach przepalonych odpadów i gleb, Dyplomant przygotował odcieki wodne z przepalonych odpadów i oznaczył w nich stężenia wybranych związków fosforoorganicznych wykorzystywanych powszechnie jako dodatki w tworzywach sztucznych. Związki te są szczególnie niebezpieczne dla środowiska z uwagi na ich działanie kancerogenne, a poprzez dobrą rozpuszczalność w wodzie istnieje możliwość ich przenikania do wód podziemnych. Ponieważ znane jest wykorzystywanie poszczególnych związków fosforoorganicznych do produkcji konkretnych produktów/tworzyw sztucznych, dlatego ich obecność w odciekach może wskazać rodzaj odpadu składowanego na wysypisku. Ponieważ eksperymenty wymywania wodą prowadzono dla próbek odpadów o znanym pochodzeniu, dlatego przedstawione wyniki jakościowe i ilościowe związków fosforoorganicznych (tj. proporcje pomiędzy poszczególnymi związkami) w odciekach mogą być wykorzystywane w przyszłości do śledzenia migracji zanieczyszczeń związanych z pożarami odpadów tworzyw sztucznych w wodach powierzchniowych i podziemnych.

Osobną grupę analitów w odciekach wodnych stanowiły aniony siarczanowe i chlorkowe oraz wybrane metale. Stwierdzono zmienną zawartość siarczanów i chlorków oraz generalnie niskie stężenia metali, zdecydowanie niższe niż w odciekach uzyskiwanych z legalnych składowisk odpadów, co Doktorant przypisuje obecności w badanych nielegalnych składowiskach przede wszystkim materiałów pochodzenia organicznego. Wyniki tych badań są użyteczne i wskazują na generalnie niskie zagrożenie wód gruntowych metalami ciężkimi w wyniku pożarów nielegalnych składowisk odpadów stałych.

Podsumowanie

Pomimo stwierdzonych nielicznych błędów lub niejasności, recenzowana Dysertacja reprezentuje bardzo wysoki poziom pracy naukowej. Prezentuje i wyjaśnia wiele ważnych aspektów dotyczących składu cząsteczkowego, ilości i propagacji zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych występujących w glebie i odciekach wodnych będących

produktami pożarów na nielegalnych składowiskach odpadów stałych. Jest to z pewnością interesujący punkt odniesienia dla naukowców, samorządowców i legislatorów zajmujących się badaniami, gospodarką i prawodawstwem w zakresie składowania odpadów stałych i ich potencjalnego wpływu na środowisko w przypadku zaistnienia zjawisk pożarowych, ponieważ wnioski zostały wyciągnięte w oparciu o wyniki najnowocześniejszych metod badawczych. Praca jest dobrze skonstruowana i przejrzysta. Wnioski odpowiadają postawionym tezom.

Moim zdaniem recenzowana rozprawa doktorska spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim przez Ustawę z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2023 poz. 742 ze zm.) i wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Nauk o Ziemi Wydziału Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie Pana mgr Wojciecha Rykały do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dariusz Wójcik