

Uniwersytet Gdański

Wydział Chemii

mgr Marcin Kaczor

Izotopy polonu ^{210}Po i radioołówu ^{210}Pb w rybach bałtyckich i słodkowodnych, mięczakach oraz wybranych produktach rybnych w Polsce

Praca doktorska wykonana
w Pracowni Analityki i Radiochemii Środowiska
Katedry Chemii i Radiochemii Środowiska
Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego

Promotor: dr hab. Alicja Boryło, prof. UG

Gdańsk 2025

Składam najserdeczniejsze podziękowania mojemu promotorowi
dr hab. Alicji Boryło prof. UG za udzielone wsparcie w trakcie przygotowywania
i realizacji mojej pracy doktorskiej. Twoja wiedza, doświadczenie i mentorstwo
odegrały kluczową rolę w moim rozwoju naukowym.

Dziękuję także prof. dr hab. Bogdanowi Skwarcowi za poświęcony czas na dyskusje,
spotkania i konsultacje.

Dziękuję pracownikom i doktorantom Katedry Chemii i Radiochemii Środowiska oraz
wszystkim, którzy przyczynili się do powstania tej pracy doktorskiej poprzez swoją
pomoc, wsparcie i inspirację.

SPIS TREŚCI

Streszczenie	5
Wstęp	9
Cel Pracy Doktorskiej	13
<i>Część I przeglądowa pracy</i>	15
1. Odkrycie, otrzymywanie, radiotoksyczność i właściwości fizykochemiczne polonu i ołowiu	16
1.1. odkrycie i krótka charakterystyka polonu i ołowiu	16
1.2. Toksyczność ołowiu	19
1.3. radiotoksyczność polonu	24
1.4. Zastosowanie polonu i ołowiu	26
1.5. Właściwości fizykochemiczne ^{210}Po	27
1.5.1. Właściwości fizyczne i chemiczne polonu	29
1.5.2. Związki polonu	31
1.5.3. Tlenki polonu	32
1.5.4. Halogenki polonu	32
1.5.5. Pozostałe związki polonu	33
1.5.6. Właściwości fizykochemiczne ołowiu	33
2. Polon ^{210}Po i ołów ^{210}Pb w środowisku wodnym	36
2.1. Cykl hydrologiczny	36
2.2. polon ^{210}Po i ołów ^{210}Pb w środowisku morskim	38
2.2.1. Woda morska i oceaniczna	39
2.2.2. ^{210}Po i ^{210}Pb w organizmach morskich	45
2.3. Polon ^{210}Po i ołów ^{210}Pb w wodach słodkich	47
2.3.1. Powierzchniowe wody słodkie	47
2.3.2. Zbiorniki wody stojącej	51
2.3.3. Organizmy słodkowodne	52
2.4. Polon ^{210}Po i ołów ^{210}Pb w wodach podziemnych	53
2.5. Antropogeniczne źródła ^{210}Po i ^{210}Pb w przyrodzie	54
3. ^{210}Po i ^{210}Pb w pożywieniu	57
3.1. Pochodzenie polonu ^{210}Po i ołowiu ^{210}Pb w pożywieniu	57
3.2. Produkty rybne, mięczaki i skorupiaki	59
3.3. Ryby łososiowate	61
3.4. Sardynki i śledzie	63

3.5. Tuńczyk i mięczaki	65
<i>Część II eksperymentalna pracy</i>	69
4. Materiał biologiczny i metodyka badań	70
4.1. Analiza radiochemiczna	70
4.2. Mineralizacja próbek biologicznych	71
4.3. Pozyskanie preparatów ^{210}Po i ^{210}Pb	71
4.4. Pomiar pozyskanych preparatów ^{210}Po	72
5. Wyniki oznaczeń ^{210}Po i ^{210}Pb w analizowanych próbkach mięczaków, świeżych ryb i produktów konserwowych oraz ich dyskusja	76
6. Wnioski	125
7. Podsumowanie	127
8. Dorobek naukowy	130
Bibliografia	134

STRESZCZENIE

Rozprawa doktorska skupia się na analizie stężeń izotopów ^{210}Po i ^{210}Pb w wybranych produktach rybnych i mięczakach dostępnych na polskim rynku spożywczym. Celem badań jest ocena ryzyka związanego z bioakumulacją tych izotopów w produktach rybnych i mięczakach oraz określenie efektywnych dawek promieniowania jonizującego wynikających z ich spożycia.

Polon ^{210}Po i ołów ^{210}Pb są naturalnymi izotopami promieniotwórczymi, które występują w środowisku przyrodniczym, ale ich stężenie może ulegać zmianie na skutek gospodarczej działalności człowieka, która realizowana jest m.in. w wydobywaniu i przetwarzaniu rud uranowych, wzbogacaniu fosfogipsów oraz spalaniu paliw kopalnych. Produkty uboczne tych procesów często trafiają do wód przybrzeżnych, a wraz z nimi do otwartych mórz i oceanów.

W ramach badań stanowiących podmiot niniejszej pracy doktorskiej przeprowadzono analizę stężeń izotopów ^{210}Po i ^{210}Pb w rybach bałtyckich i śródkowodnych, mięczakach oraz przetworzonych produktach rybnych zakupionych w sklepach i świeżych rybach pozyskanych od wędkarzy. Największe stężenia ^{210}Po i ^{210}Pb zmierzono w przetworzonych konserwach rybnych i mięczakach, zwłaszcza w przypadku sardynek i ośmiornic, podczas gdy mniejsze wartości odnotowano w świeżych rybach, takich jak łosoś jeziorowy i makrela. Analiza radiochemiczna wykonana na potrzeby dysertacji wykazała, że niektóre gatunki kręgowców oraz bezkręgowców charakteryzowały się znaczącymi stężeniami ^{210}Po (mięczaki, kalmary, małże, ośmiornice, ryby dwustrefowe i tuńczyk) oraz ^{210}Pb (głównie w rybach przetworzonych, takich jak makrela, śledź i śledź atlantycki). Za pomocą analizy statystycznej zbadano wpływ zabiegów utrwalania żywności, rodzaju pakowania ryb i zalewy oraz ich pochodzenia na stężenia analizowanych radionuklidów promieniotwórczych. W ramach badań oszacowano również potencjalne dawki skuteczne wynikające ze spożycia ryb, mięczaków i przetworów rybnych dla różnych grup wiekowych, takich jak dzieci, młodzież i osoby dorosłe. Ustalono średnie wartości rocznych dawek, które dla izotopów ^{210}Po i ^{210}Pb wynosiły $0,600 \mu\text{Sv/rok}$ i $0,032 \mu\text{Sv/rok}$.

w grupie dzieci pomiędzy 1 a 2 rokiem życia, $0,353 \mu\text{Sv/rok}$ i $0,034 \mu\text{Sv/rok}$ w grupie dzieci w wieku 7-12 lat oraz $0,353 \mu\text{Sv/rok}$ i $0,068 \mu\text{Sv/rok}$ dla osób dorosłych. Analiza wariancji badanego materiału dla izotopu ^{210}Po potwierdziła hipotezę o braku istotnych różnic statystycznych między wyznaczonymi grupami, biorąc pod uwagę pochodzenie próbki, bowiem stężenia ^{210}Po dla ryb dzikich i hodowlanych nie różniły się między sobą znacząco, natomiast różniły się statystycznie od pozostałych próbek dla ryb i mięczaków w puszkach. Ryby i mięczaki pakowane próżniowo różniły się również istotnie od ryb i mięczaków przechowywanych w puszkach, podczas gdy brak istotnych statystycznych różnic charakteryzował gatunki przechowywane w puszkach w różnych zalewach (lub jej braku). Analiza wariancji dla izotopu ^{210}Pb w badanych próbkach potwierdziła natomiast hipotezę o braku istotnych różnic statystycznych między grupami, biorąc pod uwagę pochodzenie próbki i rodzaj zalewy, w jakiej umieszczano przetwory rybne lub mięczaka, podczas gdy istotne statystycznie różnice otrzymano, biorąc pod uwagę kryterium, jakim był gatunek ryby oraz mięczaka. Otrzymane wyniki badań wskazują także, że rozbieżności w stężeniach izotopów ^{210}Po i ^{210}Pb wynikają głównie z różnic w diecie badanych ryb i mięczaków oraz różnych metod przechowywania i przetwarzania produktów rybnych.

Rzetelnie przeprowadzone badania stężeń izotopów ^{210}Po i ^{210}Pb w mięczakach, produktach rybnych i rybach dostępnych na polskim rynku spożywczym wskazują na istotność informowania konsumentów o ryzyku związanym ze spożywaniem ryb, mięczaków i produktów rybnych, co może znacząco przyczynić się do zwiększenia świadomości potencjalnych konsumentów i pomóc w podejmowaniu przemyślanych decyzji dotyczących spożywanej żywności.

The doctoral dissertation focuses on the analysis of concentrations of isotopes ^{210}Po and ^{210}Pb in fish and mollusk products and fresh fish available in the Polish food market. The research aims to understand the risk associated with the bioaccumulation of these isotopes in food products and determine the effective doses of ionizing radiation

resulting from their consumption. Isotopes ^{210}Po and ^{210}Pb are natural radioactive isotopes that occur in the natural environment, but their concentrations can be altered due to human economic activities, including uranium ore mining and processing, phosphate gypsum enrichment, and combustion of fossil fuels. By-products of these activities often end up in coastal waters, and subsequently in open seas and oceans.

As part of the research, an analysis of the concentrations of isotopes ^{210}Po and ^{210}Pb was conducted in processed fish products purchased in stores, as well as in fresh fish obtained from fishermen. The highest concentrations of ^{210}Po and ^{210}Pb were measured in processed fish preserves, particularly in the case of sardines and octopus, while lower values were observed in fresh fish such as lake salmon and mackerel. Radiochemical analysis performed for the purposes of the dissertation showed that some species of vertebrates and invertebrates were characterized by significant concentrations of ^{210}Po (molluscs, squid, mussels, octopus, two-zone fish and tuna) and ^{210}Pb (mainly in processed fish such as mackerel, herring and Atlantic herring). Statistical analysis was used to examine the influence of food preservation methods, fish packaging types, marinades, and their origins on the concentrations of the analyzed radioactive radionuclides. The research also estimated potential effective doses resulting from the consumption of fish and fish products for different age groups, such as children, adolescents, and adults. Average annual dose values were determined, amounting to 0,600 $\mu\text{Sv}/\text{year}$ and 0,032 $\mu\text{Sv}/\text{year}$ for the 1-2-year-old children group, 0,353 $\mu\text{Sv}/\text{year}$ and 0,034 $\mu\text{Sv}/\text{year}$ for the 7-12-year-old children group, and 0,353 $\mu\text{Sv}/\text{year}$ and 0,068 $\mu\text{Sv}/\text{year}$ for adults, for isotopes ^{210}Po and ^{210}Pb , respectively.

Analysis of variance of the studied material for the ^{210}Po isotope confirmed the hypothesis of no significant statistical differences between the groups, considering the sample origin, as the concentrations of ^{210}Po for wild and farmed fish did not differ significantly from each other but differed statistically from the other samples of canned fish. Vacuum-packed fish also differed significantly from fish stored in cans, while no statistically significant differences characterized species stored in cans with different marinades (or no marinade). On the other hand, analysis of variance for the ^{210}Pb isotope in the tested samples confirmed the hypothesis of no significant statistical differences between the groups, considering the sample origin and the type of marinade

in which fish products were placed, while statistically significant differences were obtained when considering the criterion of fish species. The obtained research results also indicate that discrepancies in the concentrations of ^{210}Po and ^{210}Pb isotopes primarily result from differences in the diet of the studied fish and various methods of storing and processing fish products.

Thoroughly conducted studies on the concentrations of ^{210}Po and ^{210}Pb isotopes in fish products and fish available in the Polish food market indicate the importance of informing consumers about the risks associated with consuming fish and fish products, which can significantly contribute to increasing the awareness of potential consumers and help them make informed decisions regarding their food choices.

WSTĘP

Korzyści zdrowotne ryb i owoców morza sprawiają, że ich kupowanie i jedzenie jest rozsądnym wyborem, przede wszystkim dlatego, że nie zawierają dużej ilości kalorii dostarczają wysokiej jakości białko, są wypełnione kwasami tłuszczowymi omega-3 i witaminami, takimi jak D i B2 (ryboflawina), są również bogate w wapń i fosfor oraz stanowią doskonałe źródło minerałów, takich jak żelazo, cynk, jod, magnez i potas [1]. Mogą obniżyć ciśnienie krwi, zmniejszyć ryzyko zawału serca czy udaru, pojawienia się niektórych nowotworów, pozytywnie wpływają na pamięć i koncentrację, a także zwiększają produkcję serotoniny, nazywanej hormonem szczęścia. Zaleca się spożywać ryby i owoce morza dwa razy w tygodniu, bo taka częstotliwość jest bezpieczna i gwarantuje odpowiednią podaż niezbędnych składników. Wiele badań naukowych wykazało, że osoby sięgające po ryby i owoce morza kilka razy w tygodniu cechuje niższy wskaźnik śmiertelnych zawałów serca w stosunku do ludzi, którzy ich nie jedzą. Ponieważ w niektórych gatunkach ryb oraz owocach morza można znaleźć toksyczne dla organizmu substancje, należy zwracać większą uwagę, z jakich hodowli są one kupowane. Najwięcej wątpliwości budzi zawartość zanieczyszczeń, takich jak rtęć, ołów, polichlorowane bifenyle (PCB), dioksyny i pozostałości pestycydów, które mogą wpływać na zaburzenia w rozwoju układu nerwowego i mózgu w życiu płodowym oraz u małych dzieci [1]. Należy unikać najbardziej zanieczyszczonych toksynami ryb, mięczaków, skorupiaków i wybierać gatunki, które zawierają mniej zanieczyszczeń, np. śledzia lub sardynkę, warto w swojej diecie uwzględnić także rodzime gatunki ryb np. flądrę i halibuta. Jedną z bardziej toksycznych ryb jest panga, którą poławia się na wodach Mekongu lub łosoś, zwłaszcza z hodowli norweskich, gdzie ryby są przetrzymywane w ciasnych klatkach oraz karmione tanią paszą zawierającą barwniki, stąd jego mięso ma swoją charakterystyczną, różową barwę. Łososie często mają kontakt z zalegającymi w zbiornikach odpadami, a tym samym z licznymi, rozwijającymi się tam patogenami. Aby nakłonić ryby do rozmnażania się w zamknięciu, właściciele hodowli stosują zastrzyki hormonalne, w skład których wchodzi substancja pochodząca

z moczu kobiet będących w zaawansowanej ciąży. Na czarnej liście znajduje się również tilapia, w przypadku której znaczenie ma miejsce połowu. Najlepiej wybierać ryby pochodzące ze zrównoważonej hodowli z certyfikatem ASC (*The Aquaculture Stewardship Council*) oraz MSC (*Marine Stewardship Council*). Podczas przetwarzania ryb i przygotowywania ich do sprzedaży używa się związków fosforowych (polifosforanów) i niefosforowych (takich jak węglan potasu), dzięki którym mięso może wchłonąć większą ilość wody. Są natomiast miejsca, w których zwierzęta rozwijają się w odpowiednim tempie, zdrowym środowisku i bez ingerencji specyfików zawierających hormony, a wspomniany już łosoś atlantycki lub pacyficzny uznawany jest za najlepsze źródło kwasów omega-3, jodu, seleniu oraz witamin A, D, E i B [1].

Ze względu na zawartość tłuszczu ryby można podzielić na tłuste (np. łosoś, makrela, śledź, sardynka, szprot i halibut), średnio tłuste (np. pstrąg, karp, turbot i tuńczyk) oraz chude (np. panga, mintaj, miruna, sola, dorsz, sandacz i szczupak). Instytut Żywności i Żywienia, który jest częścią Narodowego Instytutu Zdrowia Publicznego, postuluje, iż obok świeżych ryb, należy jeść również produkty rybne w opakowaniach hermetycznie zamkniętych, bowiem zachowują one wszystkie swoje właściwości i są źródłem pełnowartościowego białka, a często też, poprzez koncentrację produktu, zawierają znacznie więcej kwasów omega-3. Ryby i owoce morza, które trafiają do puszek są wcześniej poddawane działaniu wysokiej temperatury, dlatego ich struktura jest miękka, a sam proces zamykania jest sposobem na przedłużenie ich przydatności do spożycia. Najlepiej wybierać produkty przetworzone w oleju i sosie własnym (wodzie), gdyż większość sosów produkowana jest z dodatkiem niepotrzebnych składników, np. cukru, gumy guar, sorbinianu potasu czy sacharyny [1].

Jeśli z rozważyć podejdzie się do wyboru gatunków, można bez negatywnych skutków zwiększyć ilość spożywanych porcji. Szczególną uwagę należy zwrócić na miejsca połowu ryb i wybierać te, które pochodzą ze sprawdzonych. Jeśli to możliwe należy także sprawdzić, które gatunki są hodowane w złych warunkach lub przetwarzane z użyciem szkodliwych substancji chemicznych. Ryby jako źródło pożywienia są bardzo zdrowe, pełne witamin i składników mineralnych oraz kwasów omega-3, a ryby i owoce morza w puszcze są doskonałym urozmaicheniem menu i można je bezpiecznie spożywać,

choć częściej powinniśmy jeść świeże ryby, które mają w sobie jeszcze więcej wartościowych składników odżywczych.

Ryby i owoce morza stanowią wysokobiałkowe, dość niskokaloryczne pożywienie, które zapewnia szereg korzyści zdrowotnych i są ważną częścią diety, zwłaszcza, że organizm ludzki nie jest w stanie wytworzyć znacznych ilości niezbędnych składników odżywczych. Są one doskonałym źródłem przeciwutleniaczy, takich jak selen czy tauryna, które zapobiegają uszkodzeniom komórek przez wolne rodniki i mogą chronić przed zwyrodnieniem narządów organizmu związanych z wiekiem. Tłuszcze omega-3 zawarte w rybach chronią przed rozwojem śmiertelnych zaburzeń rytmu serca, obniżają ciśnienie krwi i tętno, poprawiają funkcjonowanie naczyń krwionośnych, a przy wyższych dawkach zmniejszają poziom trójglicerydów i mogą łagodzić stany zapalne. Są również jednym z niewielu źródeł witamin D, A, B oraz ryboflawiny. Dostarczają dwa niezbędne kwasy tłuszczowe, EPA i DHA, a odpowiednia ich zawartość może poprawić koncentrację i sprawność umysłową osób dorosłych. Ryby są również doskonałym źródłem białka bez wysokich zawartości tłuszczów nasyconych, które posiada wiele rodzajów mięsa, dlatego zaleca się spożywanie dwóch porcji ryb lub owoców morza tygodniowo, najlepiej tłustych, które mają wyższą zawartość kwasów tłuszczowych omega-3. Ich spożywanie może zwalczać depresję i znacznie zwiększać skuteczność leków przeciwdepresyjnych. Ryby i kwasy tłuszczowe omega-3 mogą również wspomagać leczenie innych chorób psychicznych, takich jak choroba afektywna dwubiegunowa. Wodne kręgowce i mięczaki zawierają także składniki odżywcze, które są niezwykle pomocne sportowcom w regeneracji organizmu po wysiłku [1].

W ramach krajowego programu badań kontrolnych pozostałości Inspekcja Weterynaryjna pobiera próbki do badań od świń, bydła, koni, owiec, drobiu (kurczęta, indyki, kaczki, gęsi), ryb, królików, zwierząt łownych oraz mleka krowiego, jaj i miodu, a zakres prowadzonych badań obejmuje ponad 280 związków od zakazanych do stosowania substancji o charakterze anabolicznym z grupy A (hormony, substancje tyreostatyczne) do weterynaryjnych produktów leczniczych i zanieczyszczeń środowiskowych (metale, pestycydy) zaliczanych do grupy B. Obowiązkowe są również badania monitoringowe dioksyn i furanów (PCDD, PCDF) i PCB (dl-PCB i ndl-PCB) w żywności pochodzenia zwierzęcego w każdym z państw krajów członkowskich UE, co wynika z konieczności przestrzegania zasad i wymagań prawa żywnościowego.

W ramach tego badania corocznie pobierane jest około 160 próbek z kategorii: mięso i produkty mięsne, mleko surowe i produkty mleczne, jaja, ryby pochodzące z regionu Morza Bałtyckiego. Rodzaj i liczbę próbek do pobrania w danym roku określa się na podstawie analizy wyników badań monitoringowych oraz bieżących informacji na temat źródeł mogących potencjalnie stanowić ryzyko dla zdrowia ludzi. Zalecane przez UE jest także prowadzenie badań kontrolnych skażeń promieniotwórczych, które umożliwiają wiarygodną ocenę stanu bezpieczeństwa radiologicznego krajowej żywności pochodzenia zwierzęcego, a powszechnie stosowanym wskaźnikiem stanu tych skażeń jest oznaczanie radioizotopów cezu (^{137}Cs , ^{134}Cs). Prowadzone corocznie badania pozostałości chemicznych w żywności pochodzenia zwierzęcego pozwalają ocenić ją jako bezpieczną dla konsumenta. Bezpieczeństwo żywności jest jednym z filarów polityki żywieniowej państwa i powinno być priorytetem w obszarze ochrony zdrowia publicznego. Aby żywność dostępna na rynku była w pełni bezpieczna, konieczna jest współpraca wszystkich uczestników łańcucha żywnościowego. Nadrzędnym aktem prawnym w dziedzinie żywności i żywienia o zasięgu europejskim jest rozporządzenie nr 178/2002 Parlamentu Europejskiego i Rady z 28 stycznia 2002 r. [2], które ustanawia zasady i wymagania prawa żywnościowego, powołujące Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności i zapewnia ujednolicenie zasad i procedur tak, aby wymagania w zakresie bezpieczeństwa żywności w państwach członkowskich były podobne. Całkowita odpowiedzialność za bezpieczeństwo żywności spoczywa na producentach i dystrybutorach, a jednocześnie zabezpiecza ono interesy konsumenta i ma na celu zapobieganie fałszowania żywności oraz innym praktykom, które mogłyby wprowadzać konsumenta w błąd. W Polsce kompetencje w zakresie bezpieczeństwa żywności rozdzielone zostały między kilka instytucji bez określenia instytucji wiodącej i są one podległe kilku organom naczelnym (Państwowa Inspekcja Sanitarna, Wojskowa Inspekcja Sanitarna, Inspekcja Weterynaryjna, Wojskowa Inspekcja Weterynaryjna). Szczegółowe warunki i sposób współdziałania w zakresie sprawowania nadzoru organów Państwowej Inspekcji Sanitarnej z organami Inspekcji Weterynaryjnej, Wojskowej Inspekcji Sanitarnej oraz Wojskowej Inspekcji Weterynaryjnej określają natomiast Minister właściwy do spraw zdrowia, Minister właściwy do spraw rolnictwa oraz Minister Obrony Narodowej. Dopełnieniem modelu nadzoru nad bezpieczeństwem żywności, szczególnie ryb świeżych i przetworzonych oraz owoców morza mogą być

również badania oznaczenia stężeń naturalnych izotopów radiotoksycznych polonu ^{210}Po i ołowiu ^{210}Pb w tych produktach oraz oszacowanie efektywnych dawek rocznych od ich spożywania, które wykonano w ramach niniejszej dysertacji doktorskiej [3].

CEL PRACY DOKTORSKIEJ

Rozprawa doktorska dotyczy analizy stężeń izotopów ^{210}Po i ^{210}Pb w mięczakach, produktach rybnych oraz świeżych rybach dostępnych na polskim rynku spożywczym, a uzyskane wyniki badań mogą być pomocne w zrozumieniu ryzyka związanego z poziomem analizowanych radioizotopów w produktach spożywczych oraz pochodzących od konsumpcji tych produktów efektywnych dawek promieniowania jonizującego. Polon ^{210}Po i ołów ^{210}Pb to naturalne izotopy promieniotwórcze, które występują w środowisku przyrodniczym, ale ich obecność może być zwiększona na skutek gospodarczej działalności człowieka, realizowanej między innymi podczas wydobywania i przetwarzania rud uranowych, wzbogacania fosfogipsów oraz spalania paliw kopalnych. Bardzo często produkty uboczne takich działań trafiają do wód przybrzeżnych, a wraz z nimi do otwartych mórz czy oceanów. Otrzymane wyniki badań oznaczania tych nuklidów w produktach pochodzących z rybołówstwa oraz owocach morza, mogą być pomocne w ustaleniu wytycznych dotyczących bezpiecznej ilości spożywania ryb i innych produktów pochodzenia morskiego zawierających analizowane izotopy ^{210}Po i ^{210}Pb , dostarczyć rzetelnych informacji dotyczących stężeń tych izotopów w produktach rybnych, mięczakach i rybach dostępnych na polskim rynku spożywczym, co może znacząco przyczynić się do zwiększenia świadomości potencjalnych konsumentów i pomóc w podejmowaniu pragmatycznych decyzji dotyczących żywności, którą spożywają. Aby zrealizować główne założenia dysertacji doktorskiej należało:

- przeprowadzić wnikliwą analizę radiochemiczną pobranych i zakupionych próbek mięczaków, ryb i przetworów konserwowych,

- obliczyć aktywności i stężenia naturalnych radionuklidów polonu ^{210}Po i ołowiu ^{210}Pb ,
- obliczyć efektywne roczne dawki pochodzące od analizowanych izotopów, które organizm ludzki przyjmuje w wyniku spożywania mięczaków, ryb świeżych i przetworzonych,
- dokonać analizy chemometrycznej wyników za pomocą odpowiednich metod statystycznych (ANOVA),
- sprawdzić, czy odpowiednie zabiegi utrwalania żywności, takie jak apertyzacja, sterylizacja czy pasteryzacja, mają wpływ na stężenia izotopów ^{210}Po i ^{210}Pb ,
- sprawdzić, czy rodzaj pakowania żywności konserwowej (próżniowo lub w postaci konserw) ma wpływ na stężenia analizowanych radionuklidów,
- sprawdzić, w jaki sposób rodzaj zalewy (woda, olej lub sos własny) wpływa na stężenia analizowanych radionuklidów,
- sprawdzić, czy pochodzenie ryb (dzikie lub hodowlane) w jakikolwiek sposób wpływa na wartości stężenia analizowanych izotopów,
- zweryfikować hipotezę badawczą, że izotopy ^{210}Po i ^{210}Pb łatwiej nagromadzają się w rybach morskich niż śródkowodnych,
- zważywszy na szeroki krąg odbiorców mięczaków, ryb świeżych i przetworzonych oszacować potencjalne dawki skuteczne związane ze spożywaniem mięczaków, ryb i przetworów rybnych dla organizmu dzieci, młodzieży i osób dorosłych.

1. ODKRYCIE, OTRZYMYWANIE, RADIOTOKSYCZNOŚĆ I WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE POLONU I OŁOWIU

1.1. ODKRYCIE I KRÓTKA CHARAKTERYSTYKA POLONU I OŁOWIU

^{210}Po należy do szeregu uranowo-torowego i stanowi główne źródło dawki promieniowania pochodzącej z pożywienia dla człowieka [3]. Emituje on głównie cząstki alfa oraz promieniowanie gamma o niskiej energii. Ze względu na dominujący rozpad alfa dawka pochodząca od ^{210}Po jest związana z ekspozycją wewnętrzną. Z perspektywy radiologicznej szczególne zainteresowanie wzbudzają wysokie aktywności tego radionuklidu w niektórych produktach spożywczych oraz stosunkowo wysoki współczynnik dawki pochodzącej ze spożycia tego radioizotopu, dlatego podejmuje się działania mające na celu kontrolę stężeń ^{210}Po w żywności i diecie człowieka, aby minimalizować dawkę promieniowania jonizującego. W środowisku naturalnym obok ^{210}Po obecne są także inne jego izotopy, m.in. ^{214}Po i ^{218}Po , pochodzące z szeregu uranowo-radowego, ^{212}Po oraz ^{216}Po z szeregu torowego, a także ^{211}Po oraz ^{215}Po wywodzące się z szeregu uranowo-aktynowego [3], które różnią się znacznie czasem połowicznego rozpadu ($T_{1/2}$ dla ^{210}Po wynosi około 138 dni, natomiast dla pozostałych izotopów sięga on najwyżej do 3 minut). Względnie długi czas połowicznego rozpadu ^{210}Po sprawia, że izotop ten może przenosić się w środowisku naturalnym i uczestniczyć w wielu procesach biologicznych, podczas gdy jego pochodzenie od prekursorów ^{210}Bi i ^{210}Pb jest niezwykle istotne z punktu zachowania w ekosystemach oraz kinetyki i procesów mechanicznych zachodzących w środowisku. Wartości dawki efektywnej od ^{210}Po zależą od źródeł naturalnych, jak również od gospodarczej działalności człowieka, która przejawia się przede wszystkim w wydobywaniu rudy uranowej, jej mieleniu i wzbogacaniu, wydobywaniu fosfogipsów oraz paliw kopalnych. Wraz ze wzrostem zapotrzebowania ludzkości na energię elektryczną i żywność, prognozuje się znaczące zwiększenie dawki pochodzącej od ^{210}Po [4]. W związku z powyższym istnieje potrzeba prowadzenia ciągłych badań dotyczących wpływu działalności przemysłowej na emisję ^{210}Po do środowiska naturalnego i oceny ryzyka dla zdrowia publicznego, stąd wprowadzenie stałego monitoringu dotyczącego poziomu aktywności tego radionuklidu

w produktach spożywczych i środowisku naturalnym może przyczynić się do ochrony zdrowia ludzi i środowiska.

12 kwietnia 1898 roku Maria i Piotr Curie na obradach Paryskiej Akademii Nauk ogłosili hipotezę dotyczącą występowania nieznanego dotąd pierwiastka promieniotwórczego w rudzie uranowej, nazywanej inaczej blendą uranową [5]. Małżonkowie Maria i Piotr Curie wspólnie z Gustavem Bémontem, wykonując dokładne pomiary aktywności wielu frakcji wydzielonych z tego minerału, odkryli, że jedna z nich, zawierająca sole bizmutu, wykazuje 400 razy większą promieniotwórczość niż promieniotwórczość metalicznego uranu. Dnia 18 lipca, Maria i Piotr Curie, podczas sesji Paryskiej Akademii Nauk, przedstawili referat zatytułowany „O nowej promieniotwórczej substancji w blendzie smolistej” [6], w którym postulowali, że istnieje aktywny siarczek nowego metalu podobnego do bizmutu. Maria Skłodowska, odnosząc się do łacińskiej nazwy Polski – Polonia, nadała odkrytemu metalowi nazwę polon. Raport o tym odkryciu zawierał jednak błędną sugestię podobieństwa tego pierwiastka do bizmutu, ponieważ Maria Skłodowska-Curie nie wydzieliła go w formie metalu, tylko siarczku, stąd nie powiązała polonu z tellurem. Aktywność polonu malała z czasem, co znacząco odróżniało go od toru i uranu. Wielu naukowców Paryskiej Akademii Nauk, sugerując, że jest to bizmut zanieczyszczony śladowymi ilościami substancji radioaktywnych, poddała zatem w wątpliwość istnienie nowego pierwiastka. Podsumowanie badania radioaktywności polonu, „radio-telluru” (sugerowanego przez W. Marckwalda) i innych radioizotopów bizmutu i radu zestawiono również 5 kwietnia 1906 roku w czasopiśmie Nature, w którym stwierdzono, że polon i „radio-tellur” są tymi samymi pierwiastkami [6, 7].

Wydobycie polonu z rud uranowych było trudne i nastroczało wielu problemów analitycznych. Najstarszą metodę wydobycia tego pierwiastka z rud uranu, dziś już zarzuconą, zastosowała Maria Skłodowska-Curie wraz z Andre Debiernem, którzy w wyniku przeróbki kilku ton rudy uranowej w roku 1910 otrzymali 0,1 miligrama polonu [8]. Nową metodę otrzymywania wysoce aktywnych preparatów polonowych z osadów radonu ^{222}Rn , stosowanych do celów terapeutycznych, opracowano w latach 20-tych XX wieku w Paryskim Instytucie Radowym. Bazując na starych, przemitych rozcieńczonym kwasem HNO_3 , ampułkach z radonem strącano siarczki RaS i PoS oraz

domieszki HgS i CuS . Siarczki te rozpuszczano w kilku kroplach gorącego, stężonego HNO_3 i odsączano powstały krystaliczny osad $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Przesącz zawierający polon rozcieńczano, dodawano do niego kwas chlorowodorowy HCl i wprowadzano blaszkę srebrną (można zastosować również blaszkę z miedzi, bizmutu lub niklu), na której po kilku godzinach osadzała się cała ilość polonu. Po rozтворzeniu blaszki srebrnej w rozcieńczonym kwasie azotowym HNO_3 wytrącano AgCl za pomocą HCl [9]. Metodę tę stosuje się także obecnie. Polon produkuje się w ilościach miligramowych w reakcji ^{209}Bi z neutronami, a powstający ^{210}Bi rozpada się do ^{210}Po , który oddziela się od bizmutu metodą elektrochemicznego osadzania polonu na blaszce srebrnej [10]. Bardzo aktywne preparaty polonu otrzymuje się także metodą jego elektrochemicznego osadzania na katodzie platynowej lub wykonując ekstrakcję z kwasowego roztworu HCl za pomocą tributylofosforanu TBP [10, 11].

Ołów to szary i miękki metal, który w układzie okresowym jest oznaczony symbolem Pb , a jego nazwa pochodzi od łacińskiego *plumbum*, które odnosiło się do miękkich, nierozróżnianych aż do XVI wieku metali, głównie ołowiu i cyny. Dopiero w XVI wieku nadano dwie osobne nazwy, czyli *plumbum nigrum* dla ołowiu (tzw. czarny ołów) oraz *plumbum candium* lub *album* (jasny ołów) dla cyny. Jego powszechne zastosowanie wiąże się ze stosunkowo łatwą produkcją, niską temperaturą topnienia, dużą gęstością, odpornością na korozję, bardzo dobrymi własnościami plastycznymi i odlewniczymi, a także łatwością tworzenia stopów z innymi metalami. Umiejętność jego wytapiania z rud posiadli starożytni Egipcjanie już 3500 lat p.n.e., a Faraon Ramzes III złożył ołów w ofierze bogom, obok innych szlachetnych metali. Około 550 roku p.n.e. technologię pozyskiwania ołowiu z rud rozwinęli starożytni Grecy, chociaż jego otrzymywanie udoskonalono w starożytnym Rzymie, wykorzystując go do produkcji rur wodociągowych, pokrywania dachów, wykonywania framug okiennych i rur, sprzętów kościelnych i naczyń oraz ozdób, biżuterii i odważników. Ołów o szaroniebieskiej barwie, silnym metalicznym połysku, który pod wpływem powietrza matowieje, pokrywając się tlenkiem ołowiu PbO , występuje w przyrodzie najczęściej w postaci siarczku ołowiu PbS , zwanego galeną. Ołów wykazuje znaczną odporność na korozję, ma niskie właściwości wytrzymałościowe (wytrzymałość na rozciąganie R_m sięga ok. 20 MPa, a twardość ok. 3HB), co rekompensuje bardzo dobrymi własnościami plastycznymi (wydłużenie $A_{11,3}$

ok. 70% i przewężenie Z ok. 100%) [12, 13]. W skorupie ziemskiej ołów występuje w ilości 0,002%, a jego złoża, które zawierają ok. 86,6 % ołowiu, 0,01-0,3% (w niektórych przypadkach nawet 1%) domieszki srebra, cynku, żelaza, miedzi i antymonu, występują na Wyżynie Śląskiej i Krakowsko-Częstochowskiej. Eksploatacja rud ołowiu rozpoczęła się w Polsce w XI lub XII wieku, a najstarsze dowody pochodzą z wieku XIII i zawarte są w znanym z późniejszych odpisów dokumencie, wydanym przez księcia Bolesława Wstydliviego. Ołów transportowany ze Sławkowa i Olkusza, w tzw. bochnach, trafiał na Rynek Główny w Krakowie, gdzie w pobliżu Sukiennic działała instytucja Wagi Wielkiej, której działalność związana była ściśle z przywilejem zwanym prawem składu, obejmującym m.in. handel miedzią i ołowiem [13]. Czysty ołów tworzy kryształ w strukturze sześcienniej środkowej. W kontakcie z wilgocią połysk ołowiu znika, ponieważ tworzy się powłoka tlenkowa, która chroni metal. Ołów rzadko występuje w czystej postaci, zazwyczaj są to rudy, z których najbardziej wyróżnia się galena (PbS). Ołów tworzy się w wyniku rozpadu promieniotwórczego uranu i toru, a rozpowszechniany w środowisku naturalnym jest poprzez emisję ^{222}Rn . Znane są cztery stabilne izotopy ołowiu, czyli ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb i ^{208}Pb . Związki ołowiu występują zazwyczaj na +II lub +IV stopniu utlenienia, przy czym jego występowanie na +II stopniu jest bardziej rozpowszechnione. Ołów jest metalem powszechnie występującym w środowisku naturalnym. Reaguje z kwasami, zasadami, wodą i powietrzem, tworząc siarczki ołowiu, węglany lub tlenki. Pierwotne metody przetwarzania ołowiu polegały na prażeniu rudy na powietrzu, w wyniku czego siarczki ołowiu przekształcały się w formy tlenku i siarczanu, które następnie przetapiano z wapnem i koksem, aby uzyskać surowy ołów. Obecnie około połowa ołowiu pochodzi z wydobywania, natomiast druga część z recyklingu [13].

1.2. TOKSYCZNOŚĆ OŁOWIU

Ołów, określany terminem „metal toksyczny”, należy do grupy metali i metaloidów wykazujących wysoką toksyczność względem organizmów żywych, nawet w niskich stężeniach na poziomach ppm i charakteryzujących się większą gęstością oraz trującym charakterem w mniejszych stężeniach [14], które obejmują pierwiastki niezbędne (Cu, Zn, Co, Cr, Mn i Fe), zbędne (Ba, Al, Li i Zr), mniej toksyczne (Sn i As) oraz

wysoko toksyczne (Hg, Cd i Pb) [15], który w wyniku wchłaniania, biodostępności, biokoncentracji i biomagnifikacji nie tylko zanieczyszcza środowisko, ale gromadzi się także w organizmie człowieka, zaburzając tym samym jego układ neurologiczny, szkieletowy, rozrodczy, krwiotwórczy, nerkowy i sercowo-naczyniowy. Jest rozprowadzany do mózgu, wątroby, nerek oraz magazynowany w kościach, zębach i włosach w postaci fosforanu ołowiu [16]. Jego stężenie w organizmach osób dorosłych wynosi 10 $\mu\text{g/dl}$, podczas gdy u dzieci wartość ta sięga 1,4 $\mu\text{g/dl}$ [17, 18]. Wytyczna wartość ołowiu wskazana przez Światową Organizację Zdrowia wynosi 0,01 mg/L. Metal ten ma wpływ głównie na układ nerwowy, a długotrwałe narażenie na jego działanie wpływa na normalne funkcjonowanie tego układu. Dłuższe narażenie powoduje również poważne skutki dla nerek i mózgu [19]. Warto nadmienić, że dzieci wchłaniają większe ilości ołowiu niż dorośli, co jest bardzo niebezpieczne dla ich późniejszego rozwoju [20], ponieważ nie jest wchłaniany przez kości tak jak u dorosłych, stąd ryzyko zatrucia jest większe. Jego działanie jest analogiczne do wapnia, stąd jest łatwo wchłaniany u osób z niedoborem tego pierwiastka, jak również niedoborem cynku i żelaza. Ołów wpływa na układ rozrodczy zarówno mężczyzn, prowadząc do zmniejszenia liczby i objętości plemników oraz ich ruchliwości i morfologii [21], jak i kobiet [22], w organizmach których przy większym stężeniu tego metalu obserwuje się samoistne poronienie płodu, poronienia, przedwczesne porody, niską masę urodzeniową dzieci i ich późniejsze problemy rozwojowe. Przenika także przez łożysko do organizmu płodu [23]. Ołów może uszkadzać strukturę komórkową, błonę komórkową oraz zakłócać transkrypcję DNA [24]. Ostre i przewlekłe objawy zatrucia ołowiem obejmują uszkodzenie nerek, mózgu czy narządów rozrodczych. Stężenie ołowiu w układzie nerkowym, które wynosi około 30–60 g/dl może już powodować niewydolność nerek. Metale ciężkie normalnie występujące w środowisku, jednorazowo nie przedostają się do organizmu w dużej ilości, ale przedostają się tam stopniowo, w małych ilościach. Wiele z nich zalega w naszym organizmie, zakłócając jego prawidłowe funkcjonowanie i prowadząc w następstwie tego do powstania chorób, takich jak choroba Alzheimera, stwardnienie rozsiane, choroba Parkinsona, dystrofia mięśniowa [25]. Zatrucie metalami ciężkimi może powodować także skutki przewlekłe (zaburzenia neurologiczne, nieprawidłowości fizyczne, zmiany w mięśniach, problemy genetyczne i dziedziczne lub skutki ostre, takie jak wymioty, odwodnienie, senność, nudności, niewydolność nerek i bóle brzucha) [26,

27]. Aby usunąć je z organizmu wykorzystuje się substancje nazywane chelatorami, które pomagają wyeliminować substancje toksyczne z organizmu. Osoby dorosłe, u których stężenie ołowiu jest większe od 45 g/dl poddawane są chelatacji, natomiast dzieciom podaje się sukcymer, czyli kwas dimerkaptobursztynowy. Każdy organizm ludzki posiada swój własny wewnętrzny system chelatacji. Produkuje on glutation, czyli cząsteczkę antyoksydacyjną, która wychwytuje metale, zanim trafią one do wątroby czy nerek. Jednak przy postępującym zanieczyszczeniu środowiska, czy niskiej jakości produktach spożywczych nasz wewnętrzny system ulega przeciążeniu, dlatego, aby ratować życie przy bardzo poważnych zatruciach, opracowano chelatory w formie leku, które wychwytyją metale ciężkie w celu ich usunięcia. Do najbardziej skutecznych chelatorów należą m. in. EDTA, DMPS (kwas 2,3-dimerkaptio-1-propanosulfonowy), DMSA (kwas 2,3-dimerkaptobursztynowy) i BAL (dimerkaprol), które podaje się w zastrzykach, z wyjątkiem DMSA, który podawany jest doustnie. Metodę leczenia za pomocą chelatorów stosuje się w USA, lecząc nimi choroby przewlekłe, natomiast w Polsce nie przeprowadza się badań na temat korzyści płynących z tej terapii, mimo iż chelatacja przynosi korzyści w leczeniu autyzmu, zaburzeniu uwagi związanemu z nadpobudliwością, w neuropatiach o nieznanym przyczynie, zaburzeniach pamięci, drętwieniu i mrowieniu kończyn, zespole chronicznego zmęczenia, astmie opornej na klasyczne leczenie oraz leczeniu niektórych nowotworów. Przeciwwskazania do jej wykonania wiążą się z niewydolnością nerek i wątroby, nadciśnieniem tętniczym, anemią oraz ciążą. Do naturalnych substancji chelatujących należą chlorella (zielona alga), czosnek, kolendra, N-acetylocysteina (pochodna białka), glutation (antyoksydant wytwarzany przez nasz organizm), kwas alfa-liponowy i selen. Substancje chelatujące dobrze neutralizują metale ciężkie, ale przyłączają również niezbędne w organizmie substancje mineralne i je usuwają, stąd niezwykle istotne jest podawanie osobom poddanym chelatacji witamin i minerałów. Wychwytywane metale usuwane są przez nerki, co powoduje kolejne zagrożenie dla osób z ich niewydolnością, które mogą mieć trudności w procesie ich filtrowania. Wszystkie metale ciężkie są wysoce szkodliwe dla układu nerwowego, dlatego chelatację powinno się stosować przy chorobach nerwowych i neurodegeneracyjnych. Udowodniono także, że źródłem metali ciężkich u noworodka może być łożysko, a dokładnie krew matki zanieczyszczona metalami ciężkimi, takimi jak ołów, antymon, rtęć, cyna czy glin. W wyniku zatrucia ołowiem

powstają reaktywne formy tlenu, takie jak wodoronadtlenek, nadtlenek wodoru i tlen singletowy. Ołów, generując wolne rodniki, prowadzi do stresu oksydacyjnego powodującego uszkodzenie komórek organizmu. Stres oksydacyjny jest to zaburzenie równowagi między produkcją i akumulacją wolnych rodników tlenowych (inaczej zwanych reaktywnymi formami tlenu) w komórkach i tkankach a zdolnością systemu antyoksydacyjnego do ich usuwania. Dochodzi do niego wówczas, gdy w organizmie zaburzona jest równowaga pomiędzy ilością szkodliwych wolnych rodników a przeciwutleniaczy, zadaniem których jest ich neutralizacja. Jest to niezwykle niebezpieczny stan, który z czasem prowadzi do sukcesywnego niszczenia komórek, narządów, a w konsekwencji zaburzania pracy całego organizmu [22]. Ołów zakłóca także aktywność innych enzymów antyoksydacyjnych, w tym dysmutazy ponadtlenkowej i katalazy [28].

Jego plastyczność, odporność na korozję, niska temperatura topnienia i duża dostępność sprawiają, że metal ten jest używany do dziś, mimo, iż jego toksyczność i akumulacja u ludzi to jeden z głównych problemów zdrowotnych. Bezpośrednim źródłem jego nagromadzenia jest spożycie żywności i zanieczyszczonej wody, co prowadzi do dysfunkcji nerek, układu rozrodczego i mózgu. Ołów hamuje także syntezę hemoglobiny. Szczególnie podatne na jego akumulację są kobiety w ciąży, u których stwierdza się niski poziom wapnia, żelaza lub cynku [29]. Typowymi objawami zatrucia ołowiem są zmiany w zachowaniu, obniżone IQ, powolne uczenie się u dzieci, biegunka, anemia, alergie skórne oraz niewydolność nerek [30,31]. Ołów zakłóca również aktywność enzymów, dehydratazy kwasu delta-aminolewulinowego [32], uznawany jest za neurotoksynę, a jego biologiczny okres półtrwania w mózgu wynosi od 2 do 3 lat, natomiast we krwi 30 dni. Wysokie stężenia ołowiu powodują ostrą encefalopatię, apoptozę i prowadzą do dysfunkcji bariery krew-mózg [33]. Tetraetylołów to silna neurotoksyna, stosowana jako dodatek do paliwa. Jony Pb^{2+} mogą również zastąpić jony Ca^{2+} , zwiększając w ten sposób stężenie Pb^{2+} w komórkach, co prowadzi do ich śmierci (apoptozy) [34].

Toksyczność ołowiu u dzieci przebiega przeważnie bezobjawowo, natomiast u dzieci poniżej 5 roku życia występują objawy, takie jak letarg, skurcze brzucha, wymioty, drażliwość i utrata apetytu. Testując inteligencję dzieci stwierdzono, że poziom IQ spadał o 3 punkty wówczas, gdy stężenie ołowiu wzrastało z 10 $\mu\text{g}/\text{dl}$ do 20 $\mu\text{g}/\text{dl}$ [35,

36]. Lanphear i współpracownicy [37] wykazali natomiast, że stężenie ołowiu u dzieci na poziomie 1,8–1,9 $\mu\text{g}/\text{dl}$ powoduje trudności w rozumieniu umiejętności wzrokowo-przestrzennych. Ołów wpływa również na układ sercowo-naczyniowy człowieka. Oprócz zwiększania ciśnienia krwi i nadciśnienia zaobserwowano, że narażenie na duże stężenia ołowiu wiąże się również ze zwiększonym ryzykiem udaru, choroby tętnic obwodowych, choroby niedokrwiennej serca i zaburzeń czynnościowych układu sercowo-naczyniowego, takich jak przerost lewej komory i zmiany w funkcjonowaniu serca [38–40]. Niektóre doniesienia literaturowe wskazują również na obecność ołowiu w gruczołach ślinowych [41], gdzie jego stężenie w zestawieniu z grupą porównawczą było większe w ślinie populacji zamieszkującej obszar silnie skażony ołowiem, chociaż było znacznie mniejsze niż we krwi, co prawdopodobnie wynika z tego, że poziom ołowiu w ślinie jest proporcjonalny do ołowiu dyfuzyjnego obecnego we krwi, a nie ołowiu obecnego w całej krwi. Podobną korelację zaobserwowano również we włosach i paznokciach pracowników zawodowo narażonych na ołów, gdzie stężenie tego metalu jest większe niż we włosach ludzkich [42], ale włosy są nieskutecznym wskaźnikiem biologicznym [43]. Co ciekawe stężenie ołowiu w paznokciach zależy przede wszystkim od wieku osoby badanej [44, 45], natomiast nie jest związane z płcią [46]. Ołów wykazuje również tendencję do akumulacji w zębach, przy czym badania prowadzone w wielu placówkach badawczych wskazały, że proces ten u dzieci następuje jeszcze przed ich wyrzynaniem [47]. Szacuje się, że stężenie ołowiu w zębach próchnicowych jest około 33% większe w stosunku do zębów nie objętych tym procesem, przy czym dużą rolę odgrywa tutaj płeć badanych (większe stężenie ołowiu obserwuje się u chłopców niż u dziewcząt) [48]. Jak wskazano wcześniej najbardziej skuteczną i kluczową metodą leczenia, która zapobiega odkładaniu się ołowiu jest terapia chelatująca, dzięki której w przypadku ostrego narażenia ołów jest usuwany z tkanek wraz z moczem [49 – 52]. Ołów jest pierwiastkiem, który nie pełni roli fizjologicznej w organizmie człowieka, ale jest toksyczny i gromadząc się głównie w kościach, a następnie nerkach prowadzi do zatrucia, powodując uszkodzenia mózgu, nerek, układu pokarmowego, oddechowego, rozrodczego i zaburzenia w pracy enzymów odpowiedzialnych za produkcję hemoglobiny. Głównym zagrożeniem są przede wszystkim rozpuszczalne w wodzie związki ołowiu i połączenia organiczne, które są wchłaniane w większym stopniu, niż metaliczny ołów.

W ciele człowieka ołów odkłada się w mózgu, wątrobie, nerkach oraz kościach, gdzie jest akumulowany i przechowywany. Jego stężenie szacuje się na 10 $\mu\text{g}/\text{dL}$ u osób dorosłych i 1,4 $\mu\text{g}/\text{dL}$ u dzieci [16, 25]. Zgodnie z wytycznymi Światowej Organizacji Zdrowia maksymalne, dopuszczalne narażenie na ołów wynosi 0,01 mg/L [23]. Długotrwałe narażenie na związki ołowiu jest szczególnie szkodliwe dla układu nerwowego [21]. Pierwiastek ten jest wyjątkowo łatwo wchłaniany przez organizm, co jest szczególnie niebezpieczne w przypadku dzieci, gdzie nie odkłada się w kościach tak jak u osób dorosłych, natomiast zwiększa narażenie układu nerwowego. Działanie ołowiu jest analogiczne do wapnia, cynku i żelaza, stąd łatwiej wchłania się on do kości. Wpływa również na układ rozrodczy zarówno kobiet, jak i mężczyzn [24]. Występujące u kobiet poronienia, zmniejszą masę nowonarodzonych dzieci oraz problemy w fazie rozwojowej, w czasie której przechodzi on przez łożysko do organizmu płodu [25]. U mężczyzn natomiast obserwuje się mniejszą ilość nasienia oraz zmiany morfologiczne plemników. Ołów może także uszkadzać strukturę komórki, błonę komórkową oraz ingerować w transkrypcję DNA [53]. Zatrucie ołowiem jest znane od co najmniej 5000 lat, gdy zaczęto przetwarzać ołów [16]. Już w czasach rzymskich przypadki te wiązały się z spożywaniem napojów z tzw. cukrem ołowianym (octanem ołowiu), używaniem pudrów z ołowiem oraz wypłukiwaniem go z rur doprowadzających wodę pitną do mieszkań.

1.3. RADIOTOKSYCZNOŚĆ POLONU

Polon ^{210}Po jako emiter cząstek alfa (o energii 5,304 MeV) jest bardzo radiotoksycznym izotopem, szczególnie w przypadku skażenia wewnętrznego. Transfer energii liniowej ^{210}Po wynosi około 100 $\text{keV}/\mu\text{m}$ w wodzie. Średnia odległość, jaką może pokonać w tkance biologicznej, równa jest około 50 μm , co oznacza, że pierwiastek ten może przenikać do komórek ludzkiego organizmu, które zazwyczaj mają średnicę między 10 a 30 μm . Ciężkie cząstki alfa mają destrukcyjny wpływ na struktury komórek i DNA tkanek, w których osadza się polon, takie jak wątroba, nerki, szpik kostny czy śledziona. Badania toksykologiczne wykazały, że krew zawierająca ^{210}Po może wpływać na każdą

tkankę poprzez uszkodzenie komórek śródbłonka. Przy wysokich dawkach występuje hipoplazja, zanik i krwotoki we wszystkich tkankach ciała, szczególnie w dobrze unaczynionych tkankach, takich jak nerka [54]. Uważa się, że uszkodzenie komórek śródbłonka jest główną przyczyną uszkodzenia nerek wywołanego przez ^{210}Po u psów [55]. Uszkodzenia w wielu tkankach, takie jak włóknienie, martwica, zwiększona przepuszczalność, mikrokrwotok, neowaskularyzacja i przerwanie przepływu krwi do innych tkanek może być wynikiem uszkodzenia komórek śródbłonka.

Z wyjątkiem zatrucia byłego podpułkownika FSB Aleksandra Litwinienki, który na łożu śmierci oskarżył prezydenta Władimira Putina, istnieje bardzo mało informacji, które dotyczą radiotoksyczności polonu względem organizmów żywych. Udokumentowanym źródłem jest rosyjskie zdarzenie, w wyniku którego pracownik otrzymał drogą oddechową dawkę polonu, która wynosiła 530 MBq. Szczególnie wysokie dawki koncentrowały się w płucach (20 Gy po 1 dniu i 50 Gy po 3 dniach), a wśród głównych objawów występowały nudności, wysoka gorączka i spadek liczby czerwonych krwinek [56]. Pacjent zmarł 13 dni od chwili zakażenia. Ogłoszony w styczniu 2016 roku raport ze śledztwa ostatecznie potwierdził, że za morderstwem A. Litwinienki stali Ługowoj i Kowtun, którzy z dużym prawdopodobieństwem działali na zlecenie FSB, na którą zgodę prawdopodobnie wydał Nikołaj Patruszew (ówczesny szef FSB) i prezydent Władimir Putin. Oceniono również, że morderstwo z użyciem radioaktywnej substancji stanowiło bezpośrednie zagrożenie dla zdrowia publicznego i było nieakceptowalnym złamaniem fundamentalnych standardów międzynarodowych. Przypuszcza się jednak, że pierwszą ofiarą śmiertelną polonu był Nobus Yamada, który pracował w zespole badawczym z Ireną Joliot-Curie. W podobnym czasie zmarła również inna badaczka tego zespołu, Sonia Cotellet, której śmierć łatwo było powiązać z tym nuklidem, ponieważ zbiegła się ona z czasem, kiedy kolba z polonem wybuchła przy jej twarzy. Na ostrą niewydolność szpiku kostnego zmarła Maria Skłodowska-Curie, a przyczyną śmierci Ireny Joliot-Curie była białaczka. W rok po jej śmierci zmarł Drod Sadeh, u którego choroba rozwinęła się po wycieku polonu w laboratorium. W kościach Yasserego Arafata, który od działalności terrorystycznej przeszedł na uhonorowaną pokojową Nagrodą Nobla działalność, wykryto izotop ^{210}Po oraz ^{210}Pb i chociaż oficjalnie mówi się, że zmarł on w wyniku niewydolności wielonarządowej, to spekuluje się,

że rosyjscy specjaliści otrzymali precyzyjne wskazówki na temat jego śmierci. Ceną prowadzenia badań i działalności, która pozwoliła rozwijać świat, jest zatem prawdopodobnie śmierć kilku nieświadomych niebezpieczeństw ludzi [57].

Badania prowadzona przez Moroza i Parfenova [57] wykazały natomiast, że stężenie polonu pochodzącego ze źródeł polonowo-berylowych w wątrobie 10 dzieci i 4 nastolatków mieściło się w przedziale od 20 kBq do 4000 kBq. Zaobserwowano tylko przejściowe zmiany w funkcjonowaniu wątroby, a zmniejszona liczba leukocytów i płytek krwi występowała w pierwszych kilku miesiącach po ekspozycji.

1.4. ZASTOSOWANIE POLONU I OŁOWIU

^{210}Po jest szeroko używany w eliminatorach elektrostatycznych o aktywności około $3,7 \cdot 10^9$ Bq, które znajdują zastosowanie w różnych procesach, takich jak nawijanie papieru, produkcja arkuszy plastikowych i wytwarzanie włókien syntetycznych. Jest on nanoszony elektrolitycznie na folię podkładową i umieszczany w szczotkach, rurkach lub innych uchwytach. Szczotki zawierające ^{210}Po są używane do usuwania kurzu z filmów fotograficznych i obiektywów fotograficznych. Ze względu na krótki okres półtrwania tego radioizotopu, urządzenia te zazwyczaj wymagają wymiany co roku. Izotop ten, połączony z berylem w celu uzyskania źródeł neutronów, był wykorzystywany jako inicjator wytwarzający te cząstki subatomowe w pierwszej generacji broni atomowej. Prowadzono również badania wykorzystania tego radioizotopu jako źródła ciepła w urządzeniach zasilanych termoelektrycznie, zwłaszcza w zastosowaniach kosmicznych. ^{210}Po emituje tak wiele cząstek alfa na sekundę, że energia uwolniona z 1 g wynosi 140 watów, a kapsułka zawierająca około pół grama spontanicznie osiągnie temperaturę 500°C. Ze względu na to zjawisko źródła ^{210}Po wykorzystywano jako lekkie źródło ciepła do zasilania termoelektrycznych ogniw w satelitach oraz w łazikach łunochod, czyli bezzałogowych, sterowanych z Ziemi radzieckich pojazdach przeznaczonych do badań Księżyca, które były odpowiedzią ZSRR na sukces załogowych misji amerykańskich na przełomie lat 60. i 70 XX wieku [58].

Ołów jest jednym z pierwszych znanych ludzkości metali, a jego historia sięga już 6400 roku p.n.e., gdy odkryto go w osadzie neolitycznym w obszarze znajdującym się na

terenach dzisiejszej Turcji. Ze względu na powszechne występowanie, tworzenie stopów z innymi metalami, np. miedzią czy antymonem oraz dobrą kowalność ołów był powszechnie stosowany w starożytności jako płachta do zatrzymywania wilgoci w „Wiszących Ogrodach” Babilonu oraz w rurach wodociągowych w Imperium Rzymskim. Ołów odgrywał również istotną rolę podczas Rewolucji Przemysłowej. Występowanie ołowiu w postaci rud przyczyniło się do wielu odkryć w technologicznych, m.in. w 1901 roku J.C. Bose wykrył za pomocą galeny falę elektromagnetyczną, co było kluczem dla rozwoju radia. Detektory bazujące na selenkach i tellurkach ołowiu przyczyniły się do rozwoju wielu technik analitycznych i noktowizji, m.in. stanowiąc podstawę dla urządzeń takich jak ogniwa słoneczne, fotodetektory czy tranzystory. Produkcja ołowiu utrzymywała się na wysokim poziomie aż do XX wieku, stosowano go powszechnie w benzynie, akumulatorach kwasowo-ołowianych, farbach, osłonach radiacyjnych oraz w przemyśle tworzyw sztucznych (poliwinyle) [52].

1.5. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE ^{210}Po

Spośród 42 izotopów polonu w obrębie mas od ^{186}Po do ^{227}Po wyróżnia się 7 naturalnie występujących w środowisku i należą one do następujących szeregów promieniotwórczych: uranowo-radowego, którego macierzystym izotopem jest ^{238}U (^{210}Po , ^{214}Po , ^{218}Po), uranowo-aktynowego, który rozpoczyna izotop ^{235}U (^{211}Po , ^{215}Po) oraz torowego, rozpoczynającego się od ^{232}Th (^{212}Po , ^{216}Po), przy czym żaden z nich nie jest stabilny [59, 60]. Poza naturalnie występującymi izotopami znane są również izotopy pochodzenia sztucznego, m.in. izotop ^{209}Po o najdłuższym czasie połowicznego trwania wynoszącym $T_{1/2}$ 102 lata, który wykorzystywany jest w eksperymentach chemicznych i fizycznych, w tym również jako wskaźnik odzysku [18, 19].

Polon to srebrzystobiały, miękki metal o temperaturze topnienia 527 K. Jego wszystkie izotopy są radioaktywne, a najdłużej żyjącym, naturalnie występującym izotopem, z czasem połowicznego trwania $T_{1/2}$ 138 dni, jest ^{210}Po , który wpływa na procesy biologiczne zachodzące w środowisku naturalnym. W wyniku rozpadu tworzy on cząstki alfa o energii kinetycznej 5,304 MeV, co oznacza, że są one w stanie wchłaniać się

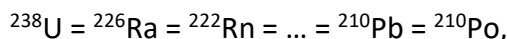
w tkanki biologiczne, powodując ich degradację. Podstawowe właściwości fizyczne ^{210}Po zestawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości fizyczne ^{210}Po [12]

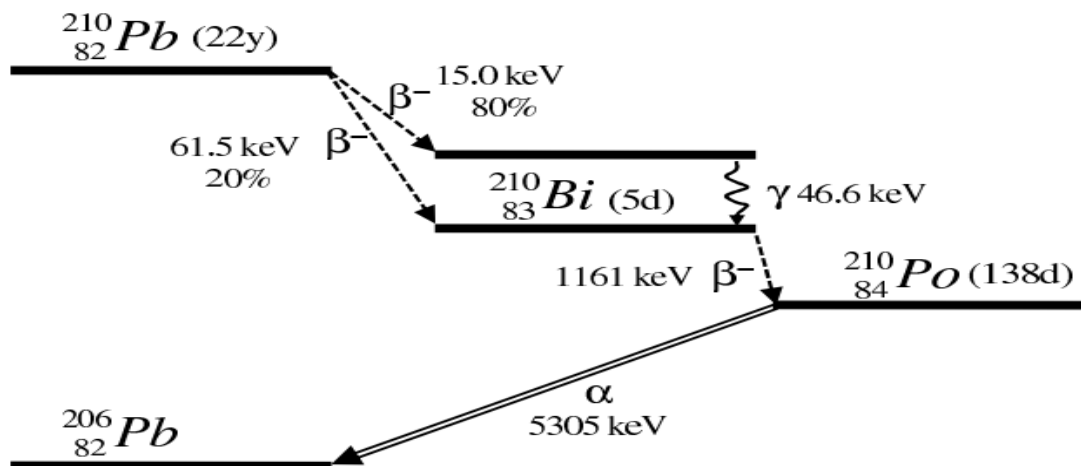
Właściwość	Wartość
Liczba atomowa	84
Stan rzeczywisty	stały w 298K
Kolor	srebrny
Struktura krystaliczna	sześcienna w 298K
Konfiguracja elektronowa	(Xe) $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$
Temperatura topnienia	527 K
Temperatura wrzenia	1235 K
Gęstość	$9,196 \text{ g cm}^{-3}$
Objętość molowa	$22,54 \text{ cm}^3$
Powinowactwo elektronowe	$183,3 \text{ kJ mol}^{-1}$
Eenergia jonizacji	813 kJ mol^{-1}
Długość wiązania (Po - Po)	334.5 pm
Promień atomowy	164 pm
Promień jonowy	94 pm Po(IV) 6-koordynacyjny
	108 pm Po(IV) 8-koordynacyjny
	67 pm Po(VI) 6-koordynacyjny
	228,4 pm Po(II)
Rezystancja	$42 \mu\Omega$
Ciepło parowania	$102,9 \text{ kJ mol}^{-1}$
Entalpia atomizacji	144 kJ mol^{-1}

1.5.1. Właściwości fizyczne i chemiczne polonu

W środowisku naturalnym rozpowszechnienie ^{210}Po jest ściśle związane i kontrolowane przez stężenie jego izotopu macierzystego ^{238}U . W długo izolowanych próbkach materiału biologicznego, gdy aktywności ^{238}U , ^{210}Po , ^{222}Rn , ^{226}Ra i ^{210}Pb były częściowo w równowadze, zauważono zależność, że stężenia molowe ^{210}Po i ^{210}Pb były odwrotnie proporcjonalne do stałych rozpadu, zatem stężenia molowe krótko żyjących izotopów były bardzo małe.



Stężenie aktywności ^{210}Po jest ściśle kontrolowane przez nuklid macierzysty, stąd wszystkie nuklidy w szeregu uranowo-radowym kontrolowane są przez najdłużej żyjący izotop ^{238}U ($4,5 \times 10^9$ lat) (Rysunek 1).



Rysunek 1. Schemat rozpadu ^{210}Bi , ^{210}Pb i ^{210}Po [61]

Aktywność ^{210}Po w pewnych środowiskach jest zauważalnie większa, aczkolwiek jego stężenia molowe zawsze są małe. W ekosystemach wodnych zachowanie ^{210}Po jest zazwyczaj kontrolowane przez adsorpcję na powierzchni materii zawieszanej, jakkolwiek w niektórych przypadkach inkorporacja do koloidów, biowolatilizacja (ulatanianie) oraz sedymentacja w postaci siarczków mogą odgrywać istotną rolę. Na temat chemii polonu i jego zachowania się w środowisku przeprowadzono niewiele badań naukowych [62], a ograniczona dostępność informacji wynika m.in. z bardzo wysokiej aktywności naturalnego izotopu ^{210}Po , która wynosi aż $1,66 \cdot 10^{14}$ Bq/g, co stanowi poważną przeszkodę w bezpośrednim kontakcie z niewielkimi jego ilościami. Porównywalnie duża jest również aktywność właściwa jego sztucznych izotopów, takich jak ^{208}Po i ^{209}Po , co skutkuje dużym wyzwaniem w pozyskiwaniu materiału do badań eksperymentalnych. Pobranie naturalnie występującego ^{210}Po do badań naukowych jest niezwykle kłopotliwe, ponieważ w jednym gramie izotopu ^{238}U zwykle mieści się tylko około 75 pg

^{210}Po . W skałach, w których średnia zawartość ^{238}U wynosi 2,7 ppm, udział ^{210}Po stanowi zaledwie 0,20 ng na tonę, natomiast, w przypadku produkcji izotopów ^{208}Po i ^{209}Po , konieczne jest bombardowanie bizmutu neutronami w reaktorze, co stanowi proste zadanie technologiczno-logistyczne, w przypadku posiadania reaktora atomowego oraz laboratorium radiochemicznego [62].

1.5.2. Związki polonu

Polon jest pierwiastkiem chemicznym znajdującym się w 16 grupie układu okresowego, znanej jako grupa tlenowców, która charakteryzuje się obecnością tlenu będącego pierwiastkiem kluczowym dla organizmów tlenowych oraz siarki, która jest szczególnie ważna dla organizmów beztlenowych. W grupie tej znajdują się również selen i tellur, do właściwości których porównuje się właściwości fizykochemiczne polonu. Powszechnie uważa się, że polon jest półmetalem, podobnie jak inne pierwiastki, takie jak bor, krzem, german, arsenik, antymon, tellur i astat, jednak jego właściwości chemiczne bardziej przypominają właściwości typowe dla metali, takich jak bizmut i ołów [63, 64, 65]. Polon występuje w związkach na różnych stopniach utlenienia, takich jak -2, +2, +4 i +6. W środowisku naturalnym, w wodach słodkich, w warunkach tlenowych, polon jest najstabilniejszy na +4 stopniu utlenienia, podczas gdy w wodach morskich, w środowisku redukującym, występuje na +2 stopniu [14, 15]. Pierwiastek hydrolizuje w środowisku wodnym, tworząc różne związki, w zależności od pH roztworu, takie jak $\text{PoO}(\text{OH})^+$, $\text{PoO}(\text{OH})_2$ i PoO_2 w obszarach o lekko kwasowym do obojętnego oraz PoO_2^{-3} w roztworach zasadowych. Jest bardzo trudno rozpuszczalny w wodzie i łatwo tworzy nierozpuszczalne związki z antymonem, bizmutem, tellurem i pierwiastkami ziem rzadkich. Śladowe ilości polonu można strącić za pomocą H_2S w roztworach kwasowych, tworząc trudno rozpuszczalne siarczki PoS w wodzie [66].

Polon ma właściwości fizykochemiczne podobne do bizmutu oraz telluru. W roku 1926 J. Eschar-Desrivieres udowodnił, że siarczek tego pierwiastka strąca się ilościowo w roztworze kwaśnym, gdzie chlorek polonu jest rozpuszczalny w wodzie i nie adsorbuje się na AgCl , natomiast wodorotlenek, który powinien mieć charakter amfoteryczny, adsorbuje się na osadach wodorotlenków metali ciężkich oraz na węglu aktywnym. Hydrolizę polonu opisał on jako zdolność tworzenia jonów zespolonych, otrzymał także

śladowe ilości polonowodoru H_2Po , który okazał się jeszcze mniej trwały niż bizmutowodor [67].

1.5.3. Tlenki polonu

Tlenki polonu są w większości trwałe, dwutlenek PoO_2 jest ciałem stałym, który występuje w dwóch odmianach polimorficznych, tj.: w postaci czerwonych tetragonalnych kryształków i żółtych sześciątów. Odmiana żółta występuje przy niższych temperaturach i charakteryzuje się zmienną zawartością tlenu w cząsteczce. PoO_2 można otrzymać syntetycznie z pierwiastków w temperaturze 250°C , przy czym w temperaturze około 500°C ulega on rozkładowi [68]. Dwutlenek polonu jest związkiem amfoterycznym z przewagą charakteru zasadowego. Z kwaśnych roztworów soli polonu, stosując ługi i amoniak, można wytrącić białe osady wodorotlenku $\text{Po}(\text{OH})_4$. W roku 1914 śladowe ilości trójtlenku polonu PoO_3 uzyskano na anodzie w procesie elektrolizy kwaśnych roztworów jego soli [69], znane są także: czarny tlenek PoO i ciemnoceglasty wodorotlenek $\text{Po}(\text{OH})_2$, który utlenia się do polonu(IV).

1.5.4. Halogenki polonu

Chlorki, bromki i jodki, czyli sole chlorowcowe polonu, przypominają odpowiednie związki telluru, są lotne i łatwo hydrolizują. Nie otrzymano jak dotąd fluorków polonu, ponieważ silna aktywność promieniotwórcza ^{210}Po wywołuje niebezpieczne natężenie neutronów w reakcji $\text{F}(\alpha, \text{n})^{22}\text{Na}$ [9]. Chlor tworzy z polonem dwa związki: PoCl_2 i PoCl_4 . W procesie powolnego utleniania PoCl_2 tworzy się trójtlenek PoO_3 . PoCl_2 jest ciałem stałym, ciemnoczerwonym, o temperaturze topnienia 355°C , który łatwo sublimuje. Dobrze rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie solnym, dając roztwór o różowym zabarwieniu. Podczas elektrolizy roztworów PoCl_2 polon ulega utlenieniu do PoCl_4 , który jest jasnożółtym ciałem stałym, dobrze rozpuszczalnym w kwasie solnym i stosunkowo dobrze w wodzie. Można go otrzymać na drodze syntezy pierwiastków w temperaturze około 200°C albo w procesie prażenia PoO_2 w atmosferze związków chlorowych. Polon tworzy również chloro-, bromo- i jodopoloniany o wzorze ogólnym Me_2PoCl_6 , z których najlepiej poznane są: seledynowy sześciokloropolonian cezu Cs_2PoCl_6 , sześciobromopolonian cezu Cs_2BrPo_6 oraz czarny sześciójodopolonian

cezu Cs_2PoJ_6 [20, 21, 70, 71]. Brom, w temperaturze 250°C , tworzy bezpośrednio z polonem czterobromek PoBr_4 , ciało stałe, krystaliczne, barwy jasnoczerwonej, który topi się w temperaturze około 300°C , a nagrzewany w próżni w temperaturze około 250°C redukuje się do purpurowego dwubromku PoBr_2 . Czterobromek polonu jest natomiast higroskopijny i ulega hydrolizie. W kwasie bromowodorowym polon tworzy aniony złożone PoBr_4^{2-} . Jod reaguje z polonem w temperaturze 40°C , tworząc czarny czterojodek PoJ_4 , nierozpuszczalny w kwasach i rozpuszczalnikach organicznych, natomiast rozpuszczalny w kwasie jodowodorowym (tworzy wówczas aniony PoJ_5^{2-} i PoJ_6^{2-}) [20, 21].

1.5.5. Pozostałe związki polonu

W temperaturze około $325\text{--}350^\circ\text{C}$ polon tworzy z niektórymi metalami czarne polonki ołowiu i rtęci o krystalicznej strukturze prostych sześciątów. Działając H_2S na roztwory polonu w kwasie solnym, otrzymuje się czarny osad siarczku. Spośród soli kwasów tlenowych najlepiej poznane są siarczany polonu. W stanie uwodnionym $\text{Po}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ma postać białych kryształów, w temperaturze około 200°C traci wodę i różowieje, a w temperaturze 380°C przechodzi w bezwodną postać barwy purpurowej. Polon tworzy również biały siarczan zasadowy o wzorze $(\text{PoO}_3)_2 \cdot \text{SO}_3$, który ulega redukcji pod wpływem hydroksyloaminy do siarczanu PoSO_4 oraz połączenia ze związkami organicznymi, na przykład z acetyloacetone, w wyniku czego powstają kompleksy trój- i czterowartościowe. Otrzymano również polonowe sole kwasu kamforowego oraz dwumetylo-dwubenzoilopolonu [8, 10].

1.5.6. Właściwości fizykochemiczne ołowiu

Znany cywilizacjom starożytnym ołów to pierwiastek o liczbie atomowej 82, względnej masie atomowej 207,2 i konfiguracji elektronowej $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$. Jego gęstość wynosi $11,3 \text{ g/cm}^3$, temperatura topnienia $327,5^\circ\text{C}$, natomiast wrzenia 1749°C . Tworzy 41 izotopów o liczbach masowych od 184 do 214, z których najważniejsze to ^{204}Pb , ^{205}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , ^{210}Pb czy ^{214}Pb . W stosunku do innych metali

charakteryzuje się stosunkowo wysokim oporem właściwym, który wynosi $20,8 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ i w temperaturze 20°C wobec $1,68 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ dla miedzi oraz $9,61 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ dla żelaza [72]. Jest nadprzewodnikiem pierwszego rodzaju o temperaturze krytycznej $7,2 \text{ K}$ oraz pierwiastkiem o największej liczbie atomowej, który pozostaje stabilny radioaktywnie, co sprawia, że jest produktem końcowym wielu takich przemian. Wykazuje właściwości amfoteryczne, ale jest mało reaktywny, przyjmując drugi lub czwarty stopień utlenienia. Jego stosunkowo wysoka odporność na korozję jest wynikiem tworzenia wielu nierozpuszczalnych związków, które pokrywają metal cienką warstwą ograniczającą dalsze utlenianie [72]. Metal ten wykazuje dobrą odporność na korozję atmosferyczną, w wilgotnym powietrzu pokrywa się warstwą węglanu(IV) ołowiu(II), a w warstewce korozyjnej pojawiają się także chlorki i siarczany, co związane jest ze środowiskiem tej warstwy. W obecności wody destylowanej ze względu na obecność rozpuszczonego tlenu ulega powolnej, ale istotnej korozji. W wodzie naturalnej zawartość siarczanów i węglanów jest zwykle wystarczająca, by wytworzyć warstwę ochronną na ołowiu. Rozpuszcza się w kwasach tworzących z nim rozpuszczalne sole lub sole w postaci słabo przylegającej warstwy pod wpływem kwasu azotowego(V) oraz stężonego kwasu solnego. Również kwasy organiczne, jak kwas octowy czy mrówkowy, rozpuszczają ten metal, zwłaszcza w obecności tlenu. Ulega działaniom stężonych, mocnych zasad, przy czym procesy te są mniej silne niż w przypadku agresywnych kwasów [72]. W przyrodzie występuje najczęściej jako galena (PbS), rzadziej spotykanymi minerałami są natomiast cerusyt (PbCO_3), anglezyt (PbSO_4), piromorfit ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$), mimetezyt ($\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$) czy krokoit (PbCrO_4) [73]. Otrzymuje się go metodą prażenia i redukcji, która polega na przeprowadzeniu siarczku w tlenek przy prażeniu go obfitym dostępem powietrza, a następnie redukcji tlenkiem węgla(II). Tworzy tylko jedną odmianę, której sieć przestrzenna jest regularna płasko centrowana. Ma barwę szarą, a jego świeża powierzchnia wykazuje połysk metaliczny. W zetknięciu z powietrzem ulega zmatowieniu. Jest miękki, ciągliwy, a jego gęstość wynosi $11,4 \text{ g/cm}^3$ [74]. Ołów ulega działaniu stężonego gorącego kwasu siarkowego, pod wpływem, którego powstaje trudno rozpuszczalny PbSO_4 , który przechodzi w wodorosiarczan ołowiu $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$. Pod wpływem kwasu azotowego powstaje azotan ołowiu(II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Z wodorem tworzy czterowodorek ołowiu PbH_4 (ołowiowodór), który powstaje w procesie wydzielania wodoru na katodzie ze sproszkowanego ołowiu, natomiast z fluorowcami tworzy dwa

szeregi połączeń MX_4 i MX_2 . Dwuhalogenki ołowiu są ciałami stałymi, które wykazują wyższe temperatury topnienia niż odpowiednie cztero- i trójhaleogenki, co wynika z ich bardziej skomplikowanej struktury sieci przestrzennych oraz zwiększonego udziału charakteru jonowego obecnego w tych wiązaniach. Rozpuszczalność PbCl_2 , PbBr_2 i PbI_2 zależy od temperatury. Trudno rozpuszczają się one w temperaturze pokojowej, natomiast dobrze na gorąco. PbCl_2 i PbBr_2 są bezbarwne, natomiast PbI_2 ma odcień żółty. Z tlenem ołów tworzy tlenki i dwutlenki oraz Pb_3O_4 . Tlenek ołowiu(II) PbO znany jest w dwóch odmianach: rombowej o barwie żółtej i tetragonalnej o barwie czerwonej. Pierwsza odmiana jest trwała powyżej 761 K, druga natomiast w temperaturze niższej. Odmiana żółta jest produktem rozkładu azotanu i węglanu w temperaturze 570-620 K. Szybkość przemiany w czerwoną jest niska, a po oziębieniu otrzymuje się proszek o nazwie handlowej massicot. Tlenek ołowiu(II) PbO nie ulega utlenianiu, a czarnobrunatny PbO_2 ulega rozkładowi z utworzeniem PbO . Wykazuje on działanie utleniające. Minię, czyli Pb_3O_4 , otrzymuje się w wyniku utleniania PbO za pomocą tlenu atmosferycznego. Ma ona barwę czerwoną i znajduje zastosowanie do wyrobu farby używanej do malowania konstrukcji żelaznych w celu ich ochrony przed korozją. Siarczek ołowiu PbS występuje w przyrodzie jako minerał, tworzący regularne kształty. W laboratorium wytrąca się w postaci brunatnoczarnego osadu jako produkt reakcji H_2S z roztworami soli ołowiu(II). Kwas azotowy utlenia go do PbSO_4 , natomiast kwas solny przeprowadza go do PbCl_2 . Większość soli ołowiu jest trudno rozpuszczalna w wodzie. Dobrze rozpuszcza się tylko azotan $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (jego rozpuszczalność silnie wzrasta wraz z temperaturą) i octan $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, charakteryzujący się słodkim smakiem i toksycznym działaniem. Siarczan ołowiu PbSO_4 występuje w przyrodzie w postaci anglezytu. W obecności nadmiaru amoniaku rozpuszcza się w kasie winowym, tworząc związki kompleksowe, natomiast w stężonym roztworze wodorotlenku potasu tworzy jon hydroksyołowianowy(II). Węglan tego metalu występuje w przyrodzie jako minerał cerusytu, natomiast w laboratorium można go otrzymać działając na roztwór octanu ołowiu wodorowęglanem amonowym. Zasadowy węglan ołowiu $2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$ znajduje zastosowanie jako dobrze kryjąca farba malarska (biel ołowiana), która czernieje pod wpływem siarkowodoru. Chromian ołowiu PbCrO_4 wytrąca się z roztworów soli ołowiu(II) po dodaniu chromianu lub dwuchromianu litowca. Podobnie jak siarczan stosowany jest jako farba malarska [74]. Ołów używany jest do produkcji ogni,

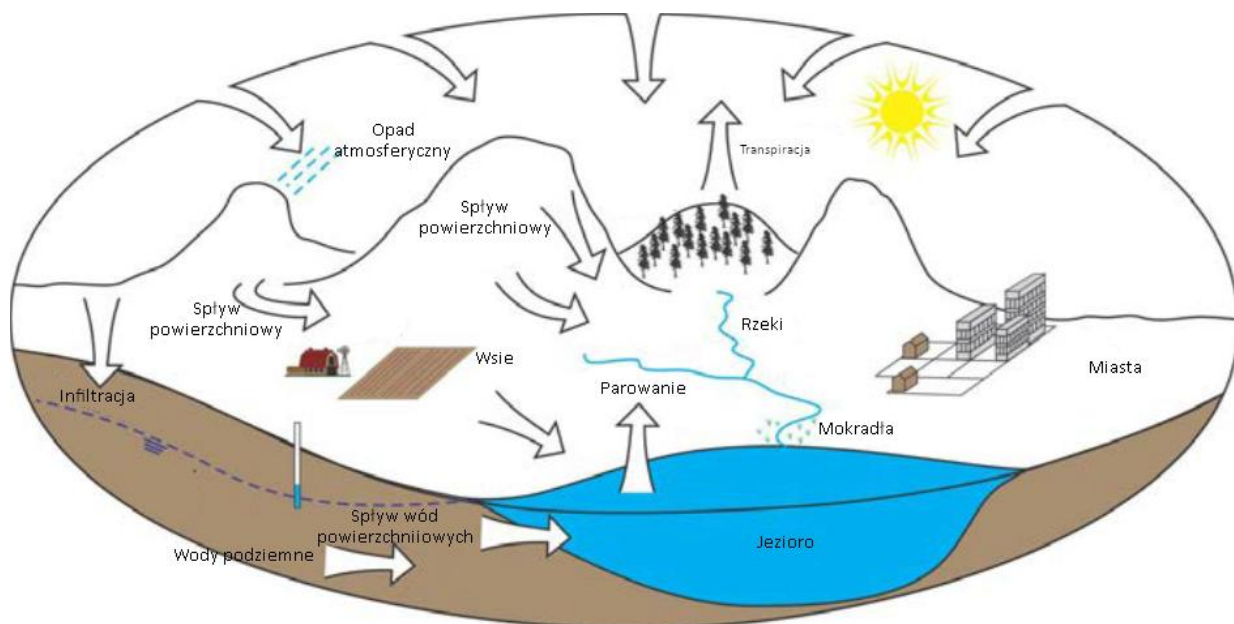
przewodów, farb (kolor biały uzyskiwano stosując PbSO_4 , żółty - PbCrO_4 , podczas gdy czerwony – Pb_3O_4 , jednak ze względu na toksyczność barwniki te są obecnie używane w dużo mniejszym stopniu), stopów lutowniczych i osłon radiacyjnych, łożdzi, łożysk, budynków, akumulatorów ołowiowych, samochodów, benzyny, rur, ceramiki, tworzyw sztucznych, a także w hutnictwie, procesach wydobywczych i przemyśle zbrojeniowym [52].

Akumulacja ołowiu w organizmach żywych ma miejsce, gdy ołów i inne metale toksyczne są pobierane i magazynowane w większym tempie [75]. Szacuje się, że toksyczność ołowiu sięga co najmniej 5000 lat temu, kiedy człowiek zaczął przetwarzać ten pierwiastek [76]. Ołów jest metalem występującym w środowisku naturalnym, który zazwyczaj tworzy związki ołowiu poprzez połączenie z dwoma lub większą liczbą pierwiastków. Reaguje z powietrzem i wodą, tworząc siarczan ołowiu, węglany ołowiu lub tlenek ołowiu, które działają jak bariera ochronna zapobiegająca korozji [14]. Może również oddziaływać zarówno z kwasem, jak i zasadą. Ma niską temperaturę topnienia i znajduje się powyżej wodoru w szeregu aktywności metali. Usuwany z atmosfery za pośrednictwem deszczy przenika do gleby lub wód powierzchniowych. Bardzo silnie wiąże się z cząsteczkami gleby i występuje najczęściej w wierzchniej jej warstwie [77]. Do zbiorników wodnych lub jezior przedostaje się wówczas, gdy cząstki gleby są wymywane przez wodę deszczową i w ten sposób jest przenoszony do zwierząt. Jego występowanie w skorupie ziemskiej na ogół jest mniejsze niż 50 mg/kg [78], natomiast jego stężenie w organizmach żywych zależy również od sezonowości (jest niższe wiosną, a wyższe w okresie spadku pH i zasolenia gleby). Istotny wpływ na jego zawartość w środowisku naturalnym odgrywa również temperatura, wilgotność, biodostępność, mobilność, zakwaszenie środowiska oraz promieniowanie słoneczne [79].

2. POLON ^{210}Po I OŁÓW ^{210}Pb W ŚRODOWISKU WODNYM

2.1. CYKL HYDROLOGICZNY

Ciągły ruch wody na powierzchni Ziemi, zarówno nad nią, jak i pod nią jest nazywany cyklem hydrologicznym. W ciągu tego cyklu woda zmienia się z jednej fazy do drugiej, czyli od lodu przez fazę ciekłą do pary wodnej (Rysunek 2).

Rysunek 2. Cykl hydrologiczny ^{210}Po w środowisku [80]

Opady spływają po powierzchni ziemi do strumieni i rzek, aby zasilić stojące zbiorniki wodne, takie jak naturalne jeziora i sztuczne zbiorniki retencyjne. W drodze do morza stykają się z osadami rzecznyymi i jeziornymi. Część opadów paruje, ale duża ich część wnika również w glebę, gdzie oddziałuje wraz z nią i skałami. Następnie wody infiltrowane uzupełniają podłoża systemów wodonośnych. Wody gruntowe uwalniają się do wód powierzchniowych, takich jak jeziora, rzeki i tereny podmokłe, a także do wód przybrzeżnych. Środowisko wody powierzchniowej obejmuje strumienie, rzeki, jeziora, torfowiska, moczary oraz tereny podmokłe wraz z osadami, które występują w każdym z tych zbiorników wodnych. Polon w wodzie powierzchniowej może być bezpośrednio przenoszony do innych zbiorników wodnych lub może się osadzać i przenosić w osadach dennych. Może również być pobierany przez organizmy słodkowodne, wchodząc tym samym do łańcucha pokarmowego. Jego przenoszenie w wodzie powierzchniowej jest następstwem wielu różnych procesów [81], takich jak: dyfuzja i dyspersja spowodowana gradientami stężenia i turbulentnym ruchem wody, transport spowodowany prądem wody, wymiana zanieczyszczeń między fazą rozpuszczoną a stałą (cząstki zawieszone), osadzanie i remobilizacja po interakcji z materią zawieszoną i osadami dennymi. Hydrologiczne procesy odpowiedzialne za przenoszenie radionuklidów przez wodę nie zależą od właściwości radionuklidów. Wymiana radionuklidów między fazą rozpuszczoną a stałą, jak również interakcje z nieożywioną materią zawieszoną i osadami dennymi, są silnie zależne od danego

radionuklidu. Dokładna ilościowa ocena redystrybucji radionuklidów w ekosystemach śródkowodnych wymaga oceny właściwości fizykochemicznych radionuklidów w wodzie i osadach [82]. Polon w wodzie może przenikać do organizmów, takich jak rośliny, fitoplankton, zooplankton, czy innych bezkręgowców (tj. mięczaki i skorupiaki), ryb i płazów wodnych, a także do gadów, ssaków, w tym ludzi i ptaków, które pozyskują składniki diety ze środowiska wodnego [82].

2.2. POLON ^{210}Po I OŁÓW ^{210}Pb W ŚRODOWISKU MORSKIM

W większości naturalnych środowisk polon silnie oddziałuje powierzchniowo, łatwo adsorbuje się na powierzchniach mineralnych, cząstkach oraz w roztworach z koloidami. Modele opisu sorpcji radionuklidów opierają się głównie na prostych empirycznych współczynnikach rozdziału między fazą stałą a cieczą, stąd dane ilościowe są ograniczone, a znane są tylko dane doświadczalne dotyczące adsorpcji polonu na homogenicznych materiałach mineralnych. W eksperymentach na glince montmorylonitowej wykazano, że wartości współczynnika adsorpcji wynoszą około $1,5 \cdot 10^3$ L/kg dla ^{210}Po [83], $8,4 \cdot 10^4$ L/kg dla bentonitu, $3,7 \cdot 10^4$ L/kg dla tufu oraz $2,5 \cdot 10^4$ L/kg przy pH 10,1 [84]. Polon adsorbowany z roztworu nie jest łatwo desorbowany, zdecydowanie większa jego część pozostaje zaadsorbowana na minerałach. Zauważono również, że ^{210}Po pochodzący z zaadsorbowanego ^{210}Pb może być łatwiej desorbowany. Badania terenowe wykazują zdolność do adsorpcji lub wchłaniania znacznych ilości polonu [85–87]. W eksperymentach z kolumnami piroluzytu (MnO_2) wykazano bardzo wysoką skuteczność adsorpcji [88]. Wcześniejsze badanie [3] stanowi wciąż podstawę dla większości szacunków adsorpcji polonu w glebie i jest założeniem dla ostatnio zalecanych wartości [28, 29, 89]. Wartości współczynnika podziału K_d polonu w systemach wodnych, w tym w rzekach, estuariach, morzach przybrzeżnych i otwartym oceanie wynoszą około 10^5 i są zwykle nieco większe niż K_d ^{210}Pb [29, 30]. Wartości współczynników podziału dla poszczególnych środowisk zestawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Współczynniki podziału ^{210}Po i ^{210}Pb w różnych środowiskach wodnych

Środowisko	$^{210}\text{Po } K_d$	$^{210}\text{Pb } K_d$	Ref.
Rzeki	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^5$	$(3 \pm 1) \cdot 10^4$	[32]
Estuaria	$(3,3 \pm 1,5) \cdot 10^5$	$(2,4 \pm 1,9) \cdot 10^5$	[30]
Morza	$(2,8 \pm 0,9) \cdot 10^5$	$(1,7 \pm 1,0) \cdot 10^5$	[30]
Oceany	$(1-4) \cdot 10^4$	$(1-4) \cdot 10^4$	[31]

W rzekach ^{210}Po jest zwykle związany z zawieszonymi cząstkami organicznymi i osadami dennymi. W wodach stojących rozdzielanie ^{210}Po i ołowiu ^{210}Pb może być kontrolowane przez stężenie rozpuszczonej materii organicznej i innych ligandów, a także naturę i stężenie materii cząstkowej oraz zmiany w zawartości soli [90 - 92]. W wodach przybrzeżnych ^{210}Po związany jest głównie z frakcją biologiczną, tzn. bakteriami i planktonem, podczas gdy ^{210}Pb z nieorganiczną frakcją mineralną. Włączenie ^{210}Po do materiału organicznego oraz pierwszych poziomów troficznych łańcuchów morskich może być związane z procesami metabolicznymi oraz wiązaniem ^{210}Po z białkami [93 - 95]. Podobną sytuację obserwuje się w otwartych wodach oceanicznych [34, 35, 96, 97].

2.2.1. Woda morska i oceaniczna

Związki organiczne polonu mogą stanowić znaczną część tego pierwiastka w środowisku naturalnym [98], co stwierdzono na podstawie eksperymentów, w których do ~50% polonu zniknęło z wód podziemnych o wysokiej jego zawartości na Florydzie na skutek napowietrzania azotem, a efekt był znacząco mniejszy, gdy do próbki dodawano utleniacze, co sugeruje, że lotne związki organiczne ulegają rozpadowi, na podstawie analogii do zachowania telluru, który w środowisku naturalnym występuje jako metabolit grzybów *Penicillium brevicaulis*, *P. chrysogenum*, i *P. notatum* oraz bakterii *Pseudomonas fluorescens* pod postacią dimetylo-telluru [99]. Z uwagi na podobieństwo telluru oraz polonu autorzy publikacji sugerowali, że mógł być to polon w postaci dimetylopolonu [98]. Podobny eksperyment z wodami podziemnymi z Nevady nie wykazał znaczącego uwalniania polonu, co wskazuje, że stopień skompleksowania organicznego polonu może się różnić [87]. Oprócz skutków lotnej utraty polonu do

atmosfery, wyniki te sugerują, że istnieją ligandy organiczne, które kontrolują zachowanie adsorpcji polonu w glebie i wodach podziemnych. Proces biouwalniania polonu wskazuje, że znaczny wzrost mikroorganizmów w wodzie morskiej i osadach przybrzeżnych powoduje metylację polonu i w takiej postaci pierwiastek jest uwalniany do atmosfery (dimetylotellur jest dość lotnym związkiem organicznym, jego temperatura wrzenia wynosi 82°C , stąd prawdopodobnie dimetylopolon także może być bardzo lotny, ale dokładnych danych na ten temat nadal brakuje) [100]. Inne badania procesów biouwalniania polonu wskazują także, że dodatek witaminy B12, która bierze udział w organicznej metylacji, również przyspiesza ulatnianie polonu. Zbliżone wyniki otrzymano w analogicznych eksperymentach prowadzonych dla wody słodkiej, w której kontrolowano ilości bakterii/grzybów odpowiedzialnych za metylację polonu i otrzymano podobne wyniki jak dla wód słonych [40, 41].

Około dwie trzecie powierzchni Ziemi jest pokryta wodą. W pobliżu kontynentów, między linią brzegową a krawędzią szelfu lub kontynentalnym marginesem, wody te nazywane są morzami i stanowią obrzeża oceanów, które rozciągają się na każdej szerokości i długości geograficznej, a ich głębokości sięgają do około 11 000 m w kilku rowach oceanicznych. Średnia głębokość Atlantyku Północnego wynosi około 4500 m. Warunki panujące w wodach oceanicznych są złożonym i dynamicznym zespołem procesów, które kształtują także zróżnicowane środowiska morskie. Wielkość obszarów, na których występują odmienne warunki wodne, jest zależna od wzajemnego wpływu różnych czynników, w tym temperatury wody, zasolenia, poziomu nasłonecznienia, a także zawartości rozpuszczonych składników biogennych, takich jak sole chlorkowe, siarczanowe, azotanowe i wiele innych. Czynniki te wpływają na rozmieszczenie organizmów morskich i kształtują różnorodność biotopów, będących siedliskiem dla wielu gatunków [90, 91].

Źródłem ^{210}Po polonu i ołowiu ^{210}Pb w wodach morskich jest opad radonu atmosferycznego ^{222}Rn , za pośrednictwem, którego izotopy te osiadają na powierzchni mórz. Rozpuszczone jony polonu adsorbują się szybko na cząstkach zawieszonych i są gromadzone przez organizmy morskie. Ruch opadający cząstek i wydzielin (kału) powoduje spadek stężenia polonu w wodach powierzchniowych, zwłaszcza w obszarach o zwiększonej produkcji pierwotnej i wtórnej. Stężenie ^{210}Po w powietrzu i pyłach

atmosferycznych jest niskie i zazwyczaj wynosi około 0,1-krotności stężeń ^{210}Pb . Średnie stężenia ^{210}Pb i ^{210}Po w powietrzu różnią się w zależności od szerokości geograficznej, kontrolowane są zawartością radonu i zależą od przepływu mas powietrznych nad lądem, a modyfikowane są także przez globalną cyrkulację atmosferyczną. Nagromadzanie ^{210}Po pochodzącego z rozpadu promieniotwórczego ^{210}Pb w wodach morskich zachodzi w całym oceanie i zależy od stężenia ^{222}Rn w wodzie morskiej, będącego sumą ^{222}Rn pochodzącego z rozpadu rozpuszczonego ^{226}Ra i ^{222}Rn dyfundującego z dna morskiego w wyniku rozpadu ^{226}Ra z osadu morskiego [42 - 44]. Stężenia ^{210}Po w wodzie morskiej zależą również od sposobu wiązania ^{210}Po z materią zawieszoną. Dodatkowo ^{210}Po dostaje się do obszarów przybrzeżnych wraz z wpływami rzek, które wprowadzają do mórz pierwiastki chemiczne, w tym promieniotwórcze izotopy w fazach rozpuszczonych i stałych. Większość polonu, który wypływa z rzek, związana jest z materią zawieszoną i osadami dennymi, ze względu na małą rozpuszczalność w wodzie i wysokie powinowactwo do fazy stałej [92].

Polon i ołów w środowisku morskim pochodzi również ze źródeł antropogenicznych. Do najważniejszych źródeł antropogenicznych ^{210}Pb i ^{210}Po w morzu należą przetwarzanie rudy fosforanowej, eksploatacja ropy i gazu oraz wydobywanie ciężkich piasków mineralnych, natomiast emisja tych nuklidów związana z energetyką jądrową jest bardzo mała [101, 102]. Spośród tych źródeł najlepiej zbadanymi przypadkami są procesy przetwarzania rudy fosforanowej na kwas fosforowy i produkcję nawozów [102-113]. Badania przeprowadzone w kilku krajach wykazały, że naturalnie występujące stężenia ^{210}Po w ujściach rzek i wodach przybrzeżnych, do których odprowadzano zrzuty z produkcji nawozów fosforanowych i kwasu, były miejscowo podwyższone [41, 44–48]. Obok tych źródeł wspomnieć należy jeszcze o składowanych w przeszłości w morzu odpadach promieniotwórczych zawierających znaczne ilości ^{210}Po i ^{226}Ra [49, 50].

W oceanach występuje nierównomierne rozłożenie gatunków bioty i biomasy. Na dnie morskim biomasa organizmów bentonicznych zmniejsza się wraz ze wzrostem głębokości, od wód przybrzeżnych do regionów abysalnych i hadalnych. W rejonie pelagialnym, na szelfie kontynentalnym, biomasa jest znacznie większa niż na otwartym oceanie. W niektórych obszarach marginesu kontynentalnego napływająca z głębi woda,

bogata w składniki odżywcze, przyczynia się do wzrostu produktywności pierwotnej fitoplanktonu oraz zwiększenia zasobów rybnych. ^{210}Po jest głównie związany z zawieszonym materiałem organicznym w wodach przybrzeżnych, gdzie intensywne mieszanie wody i większe ilości zawiesin sprzyjają temu procesowi. ^{210}Pb również jest związany z materiałem organicznym, ale w mniejszym stopniu niż ^{210}Po . W otwartych wodach oceanicznych mieszanie pionowe jest ograniczone, a stężenia ^{210}Po są zwykle małe w wodzie powierzchniowej. Opad z atmosfery zwiększa nadmiar ^{210}Pb w stosunku do ^{226}Ra w warstwie powierzchniowej oceanu. Pochłanianie ^{210}Pb i ^{210}Po przez cząstki stałe oraz pobieranie ich przez fitoplankton i zooplankton powoduje spływ aktywności związanej z cząstkami stałymi w dół, co przyczynia się do dysproporcji między ilością ^{226}Ra a jego produktami rozpadu. Niektóre materiały biogenne z górnej warstwy oceanu mogą dotrzeć do dna głębokiego morza (abysalnego) i dostarczać ^{210}Pb i ^{210}Po do górnej warstwy osadów. Średnie czasy przebywania ^{210}Po w warstwach wody oceanicznej wynoszą około 6-12 miesięcy w warstwie górnej i około 2 lata w warstwach głębokomorskich. Rozkład radonu zależy głównie od dyfuzji w kolumnie wodnej i prądów morskich, a jego stężenia w kolumnie wodnej wzrastają od minimum w warstwie powierzchniowej do maksimum w wodzie głębinowej, co skutkuje powstawaniem ^{210}Po w kolumnie wodnej. Jednak stężenia ^{210}Po w wodzie powierzchniowej na otwartym oceanie są zwykle niskie ze względu na ograniczone mieszanie pionowe i warstwowość wody [30, 51].

Stężenia polonu ^{210}Po w fazach rozpuszczonej i związanej z cząstkami dla wód przybrzeżnych i otwartego oceanu wskazują, że izotop ten jest głównie związany z zawieszonymi cząstkami i z mniejszą frakcją w fazie rozpuszczonej (<35%) [54 - 56]. Prawdopodobnie dzieje się tak ze względu na większe obciążenie cząstkami zawieszonymi i intensywniejsze mieszanie niż w wodach otwartego oceanu, gdzie polon znajduje się głównie w fazie rozpuszczonej. W przybrzeżnej wodzie morskiej ^{210}Pb jest również głównie związany z materią zawieszoną, chociaż w mniejszym stopniu niż ^{210}Po . Żadne ze stężeń nie wykazuje znaczących sezonowych zmian, co oznacza, że depozycje atmosferyczne nie wydają się znacząco modyfikować ich stężeń w wodzie morskiej przez cały rok [54 - 56].

W wodach przybrzeżnych stężenia rozpuszczonego ^{210}Po wynoszą około $0,5 \text{ Bq/m}^3$, a stosunek ^{210}Po do ^{210}Pb jest zazwyczaj bliski jedności w fazie rozpuszczonej, natomiast w zawiesinach stężenia ^{210}Po są większe niż ^{210}Pb . Współczynniki podziału K_d dla ^{210}Pb i ^{210}Po między zawiesinami a wodą (frakcja rozpuszczalna) opisane dla kilku środowisk wskazują na jego duże wartości ^{210}Po w zakresie $(2-7) \cdot 10^5$ i są one średnio pięciokrotnie większe niż wartości K_d dla ^{210}Pb . Silne powinowactwo tych dwóch izotopów promieniotwórczych do fazy cząsteczkowej, większe dla ^{210}Po niż ^{210}Pb , przyczynia się do kształtowania rozmieszczenia ^{210}Po w środowisku morskim. W otwartym oceanie kolumna wodna jest warstwowana, natomiast mieszanie pionowe jest ograniczone i głównie występuje w warstwie epipelagialnej (do 200 m). Warstwowość wody umożliwia tworzenie się gradientów rozpuszczonych soli i stosunkowo stabilnych pionowych profili ich stężeń. W kolumnie wodnej oceanu ^{210}Po powstaje z rozpadu radonu ^{222}Rn w atmosferze, następnie rozpuszczonego w wodzie lub wydychanego z dna oceanu. Stężenia radonu w kolumnie wodnej są najmniejsze w warstwie powierzchniowej i największe w warstwie wód głębinowych. Rozkład stężeń radonu zależy głównie od dyfuzji w kolumnie wodnej i prądów morskich [3].

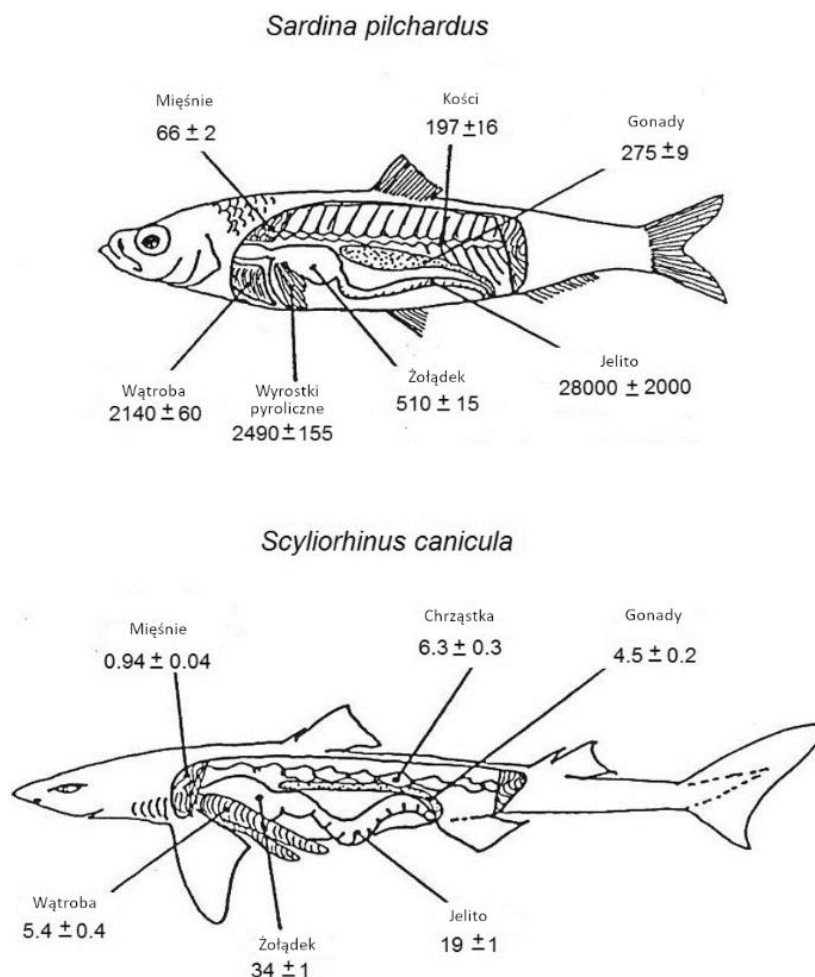
Jak wspomniano wyżej izotopy ^{210}Pb i ^{210}Po są wprowadzane do oceanu na skutek opadów atmosferycznych, a ich mierzalny nadmiar w stosunku do stężenia rozpuszczonego ^{226}Ra występuje w górnej warstwie oceanu [55, 56]. Adsorpcja ^{210}Pb i ^{210}Po na cząstkach stałych, a następnie pobieranie ich przez fitoplankton i zooplankton, pozwala na usunięcie tych radionuklidów z warstwy epipelagicznej wraz z opadaniem cząstek biogenych. Niektóre z cząstek opadających z górnej warstwy oceanu są konsumowane w warstwach pośrednich, a pierwiastki chemiczne są wtórnie wydalone do oceanu, przyczyniając się do podtrzymywania bogatego życia morskiego w mezopelagicznej (od 200 m do 1000 m głębokości) warstwie oceanu. Cząstki, w swojej drodze opadania przez głębsze warstwy oceanu, mogą dalej adsorbować i usuwać rozpuszczone aktywności ^{210}Pb i ^{210}Po z kolumny wodnej, tworząc nierównowagę promieniotwórczą między ^{226}Ra (który nie jest adsorbowany na cząstkach) oraz jego cząstkowo-reaktywnymi izotopami potomnymi i tym samym zapobiegać powstawaniu równowagi promieniotwórczej. W rezultacie w głębokich warstwach oceanu stężenia ^{210}Pb i ^{210}Po są nierównowagowe w porównaniu ze stężeniem aktywności ^{226}Ra we

wszystkich oceanach [114 – 117], chociaż bardzo drobne cząstki (tzw. cząstki Stokesa) mogą opadać z bardzo niskimi prędkościami około 900 m/rok [118 - 120]. Biogenne materiały cząstkowe generowane w górnej warstwie oceanu, zwłaszcza większe cząstki kałowe (wydaliny) i szczątki organizmów zooplanktonowych, toną szybko i mogą dotrzeć do abysalnego dna morskiego w ciągu dni lub tygodni, wprowadzając tym samym ^{210}Pb i ^{210}Po do górnej warstwy osadów [55, 61 – 63].

Charakterystyka stężeń ^{210}Po , ^{210}Pb i ^{226}Ra w wodnej kolumnie oceanicznej wskazuje na brak równowagi izotopowej między ^{226}Ra , który nie adsorbuje się na cząstkach stałych w osadach dennych, a ^{210}Pb i ^{210}Po wraz z cząstkami zawieszonymi odpadają na dno [121 – 123]. Stężenie rozpuszczonego ^{210}Pb może osiągnąć wartość około $2,5 \text{ Bq/m}^3$ w górnej warstwie oceanu, podczas gdy stężenie rozpuszczalnego ^{210}Pb w głębszych warstwach dochodzi do 1 Bq/m^3 . Zawartość rozpuszczalnego ^{210}Po w górnej warstwie oceanu wynosi około 1 Bq/m^3 ; zwiększa się w warstwie mezopelagicznej, a następnie maleje, pozostając na poziomie znacznie niższym niż stężenie ^{210}Pb aż do dna oceanicznego w strefie abysalnej. W materii zawieszony stosunek aktywności ^{210}Po do ^{210}Pb jest zwykle większy niż 1 [3]. Średni czas przebywania ^{210}Po w warstwach wody oceanicznej wynosi odpowiednio około 0,5-1 roku w warstwie górnej i około 2 lat w fazie rozpuszczalnej w głębszych warstwach wodnych [61, 62]. Stopień akumulacji ^{210}Po w osadach morskich na dnie oceanicznym nie jest dokładnie znany, bo większość dostępnych prac naukowych skupia się na pomiarach ^{210}Pb [124]. Przepływ ^{210}Po docierającego na dno morskie w strefie abysalnej na północno-wschodnim Atlantyku oszacowano na dwa razy większy niż przepływ ^{210}Pb , a przepływ opadającego ^{210}Pb na dnie morskim jest dwa razy większy niż przepływ ^{210}Pb atmosferycznego. Ponadto, podczas gdy stosunek aktywności ^{210}Po do ^{210}Pb w osadach cząstek atmosferycznych na powierzchni oceanu wynosi około 0,1, to w osadach na dnie morskim w strefie abysalnej na północno-wschodnim Atlantyku wynosi około 2 [3].

2.2.2. ^{210}Po i ^{210}Pb w organizmach morskich

Izotopy ^{210}Pb i ^{210}Po w faunie morskiej charakteryzują się stosunkowo wysokimi stężeniami w porównaniu z organizmami lądowymi. Aktualnie znane stężenia aktywności ^{210}Pb i ^{210}Po w organizmach morskich są w równowadze, z kilkoma wyjątkami w przypadku fauny abysalnej (głębokowodnej), gdzie stężenie ^{210}Po jest większe w stosunku do stężenia ^{210}Pb . Wartości stosunku aktywności $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ mieszczą się w szerokim zakresie od 1 do 100. Organizmy zajmujące wyższe poziomy troficzne (mięsożerne i drapieżniki szczytowe) (Rysunek 3) zwykle charakteryzują się mniejszymi stężeniami ^{210}Po niż organizmy planktonożerne (pierwotniaki).



Rysunek 3. Stężenia ^{210}Po w różnych częściach ciała przedstawicieli niższego (sardynka) i wyższego (rekin) poziomu troficznego [Bq/kg] [125]

Gatunki pokrewne, zajmujące równoważne nisze ekologiczne w różnych ekosystemach (np. małże filtrujące w strefie pływów i na dnie morskim abysalnym), wykazują podobne stężenia aktywności ^{210}Po i wartości stosunku aktywności $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$.

U organizmów wyższych poziomów troficznych, takich jak krewetki, mięczaki i ryby, podstawowym źródłem ^{210}Po jest pokarm, a pobieranie z wody jest stosunkowo małe. Wewnątrz tych organizmów rozkład ^{210}Po nie jest jednorodny, a tkanki i narządy, gdzie obserwuje się większe stężenia są związane z układem trawiennym. Stężenia ^{210}Pb nie wzrastają znacząco poczynając od fitoplanktonu do kopepod (małe skorupiaki), jak stężenia ^{210}Po , a przenoszenie ^{210}Pb do ryb planktonożernych, takich jak sardynki, jest mniej efektywne niż przenoszenie ^{210}Po . W rezultacie wartości stosunku aktywności $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ w łańcuchach pokarmowych wydają się wzrastać wraz z poziomem troficznym, od około 10 dla fitoplanktonu i zooplanktonu, pomiędzy 3 a 10 dla ryb roślinożernych, 50-100 dla ryb drapieżnych (mięsożernych) do 200 w mięśniach ssaków morskich (drapieżników szczytowych) [80].

Badania dotyczące dystrybucji polonu u skorupiaków morskich wykazały większe stężenia w wątrobowo-trzustkowym układzie trawienia, co wskazuje, że pożywienie jest głównym źródłem polonu u bezkręgowców [126 – 131]. Większe stężenia ^{210}Pb charakteryzują miękkie tkanki mięczaków i muszle małży żyjących w wodach morskich, przy czym stężenia ^{210}Pb w muszlach są większe, niż w tkankach miękkich. Muszla mięczaka składa się głównie z substancji nieorganicznych, takich jak węglan wapnia, podczas gdy egzoszkielet krewetki składa się z substancji organicznych. Ponieważ ^{210}Po ma powinowactwo do składników organicznych, tłumaczy to względnie wyższe stężenie ^{210}Po w egzoszkieletach krewetek [132].

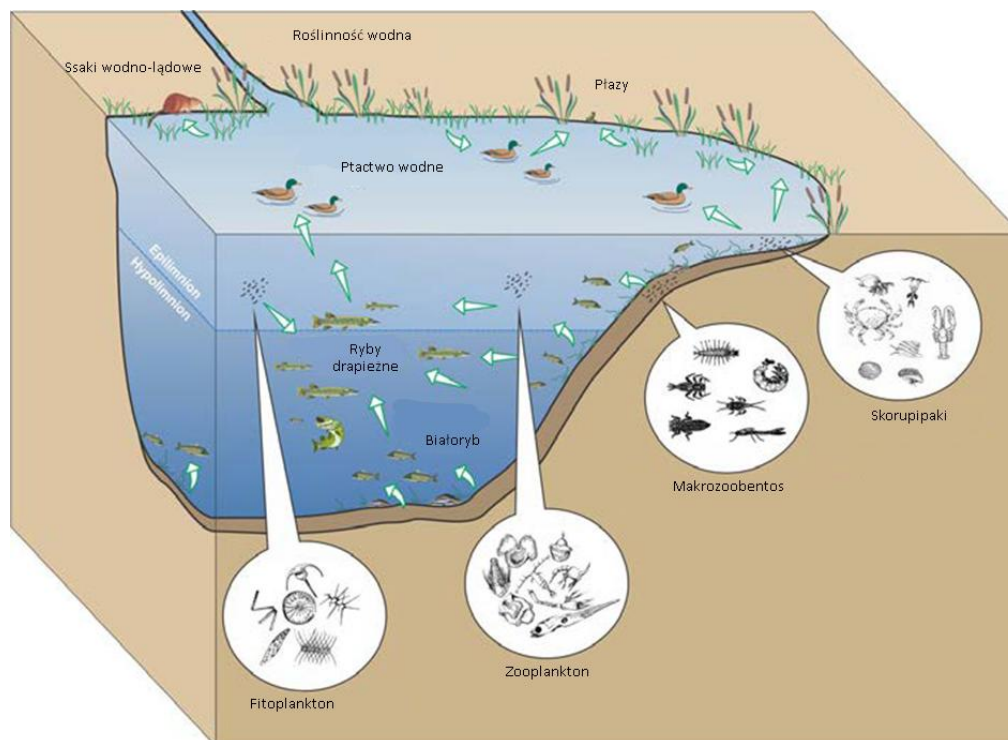
Zrozumienie mechanizmów akumulacji i biokinetyki wielu radionuklidów w środowisku morskim było celem obszernej pracy doświadczalnej prowadzonej przez dziesięciolecia w wielu laboratoriach radioekologicznych. Jednak w przeciwieństwie do produktów rozszczepienia ^{235}U i pierwiastków transuranowych (Pu, Am), wykonano jak dotąd niewiele eksperymentalnych prac na temat biokinetyki polonu u gatunków morskich i organizmów wodnych [30, 73].

Dzięki rozwojowi spektrometrii alfa oraz produkcji sztucznych izotopów polonu możliwe stało się zastosowanie podwójnej techniki znakowanej w badaniach dotyczących mechanizmów pobierania pokarmu. Technika ta wykorzystuje trzy izotopy polonu (znakowanie pokarmu ^{208}Po) oraz wody morskiej (znakowanej naturalnie występującym i dodanym ^{210}Po) oraz cechuje się wykorzystaniem ^{209}Po jako znacznika izotopowego do określania wydajności radiochemicznej i kontroli jakości analitycznej [92]. Dzięki podwójnej technice znakowanej wskazano pokarm i wodę jako główne źródła polonu, oszacowano jego stopień wydalania, co pozwala na matematyczne opisanie kinetyki pobierania i wydalania polonu w organizmach morskich [92].

2.3. POLON ^{210}Po I OŁÓW ^{210}Pb W WODACH SŁODKICH

2.3.1. Powierzchniowe wody słodkie

Środowisko słodkowodne obejmuje wody lotyczne (ruchome), takie jak rzeki i strumienie oraz wody stojące, czyli jeziora i stawy. Stężenia ^{210}Po w wodzie lotycznej zależą od warunków środowiskowych w zlewni i odzwierciedlają zarówno naturalne, jak i antropogeniczne źródła. Oczekuje się, że stężenia będą się różnić w ciągu roku, ponieważ opady przenoszą cząstki z otaczających obszarów do zbiornika wodnego. Polon w wodzie może przenikać do bioty, takiej jak rośliny, fitoplankton, zooplankton, bezkręgowce, ryby, płazy wodne, skorupiaki, ssaki i ptaki za pomocą składników pokarmowych związanych z środowiskiem wodnym [133] (Rysunek 4).



Rysunek 4. Ekosystem jeziora z możliwym obiegiem ^{210}Po między gatunkami wodnymi [3]

Interakcje między różnymi środowiskami abiotycznymi i biotycznymi zależą od miejsca. Każde środowisko ma swoje własne unikalne cechy chemiczne, fizyczne i biologiczne. Na podstawie danych IUR (Międzynarodowej Unii Radioekologii) [134] można przewidzieć stężenia ^{210}Po i ^{210}Pb w środowisku wodnym, które charakteryzuje się odpowiednimi warunkami przepływu, jakością wody i osadów oraz lokalnymi gatunkami, w tym producentami pierwotnymi oraz pierwotnymi i wtórnymi konsumentami. Zidentyfikowano następujące składniki wprowadzania radionuklidów dla środowiska wodnego: atmosferę (obszar powyżej powierzchni), wodę, w tym zbiorniki wody powierzchniowej (np. rzeki, strumienie i jeziora), nieorganiczną zawiesinę ($>0,45\ \mu\text{m}$) utrzymującą się w wodzie, osady (nieorganiczne i organiczne) odkładane na dnie rzek, strumieni i jezior, w tym także wodę między ziarnami, producentów pierwotnych, czyli organizmy autotroficzne, takie jak fitoplankton, makrofity i rośliny wodne, pierwszych konsumentów, czyli zwierzęta, które żywią się producentami pierwotnymi (np. zooplankton i makrobentos), wtórnych konsumentów, czyli zwierzęta, które żywią się pierwotnymi konsumentami oraz rozkładaczy, które obejmują mikroflorę i pierwotniaki.

Stężenia ^{210}Po w tkankach miękkich organizmów słodkowodnych są większe niż w kościach i stanowią większość jadalnych tkanek gatunków słodkowodnych, dlatego zestawione w Tabeli 3 wartości stosunku stężenia ^{210}Po i ^{210}Pb mogą być również użyteczne do oceny stężeń ^{210}Po i ^{210}Pb w produktach spożywczych dla ludzi. Dla polonu stosunek masy całego ciała do tkanki wynosi około 1,1 dla ryb słodkowodnych i 2 dla ssaków [135]. W przypadku większości gatunków brakuje takich danych, stąd użycie wskaźników stężenia CR, czyli wskaźnika transferu do zwierząt z gleby, wody lub w ramach łańcucha pokarmowego stanowi ostrożne podejście do oszacowania zanieczyszczenia jadalnych tkanek. Za użyciem wskaźników CR ^{210}Po do oceny zanieczyszczenia produktów spożywczych dla ludzi przemawiają także następujące aspekty:

- w przypadku ekosystemów wodnych wartości CR dla organizmów, które dotyczą mięczaków dwułuskowych, dużych skorupiaków i morskich ślimaków, nie obejmują muszli,
- w przypadku grup zwierząt kręgowych wartości CR dla całego organizmu zwykle nie obejmują zawartości przewodu pokarmowego, chociaż mogą istnieć pewne wyjątki, np. gdy zwierzęta są monitorowane na żywo, jak ma to miejsce w przypadku małych ryb.

Tabela 3. Wartości współczynnika stężeń ^{210}Pb i ^{210}Po (CR) dla grup zwierząt w ekosystemach słodkowodnych [136–139]

Współczynnik stężenia CR organizm-woda			
Wyszczególnienie		Ilość próbek	Wartość średnia
^{210}Po			
Skorupiaki		12	$8,3 \cdot 10^3$
Ryby	Razem	203	$2,0 \cdot 10^3$
	Ryby bentosowe	90	$1,6 \cdot 10^3$
	Ryby pastewne	18	$7,6 \cdot 10^3$
	Ryby drapieżne	95	$1,3 \cdot 10^3$
Ślimaki		147	$1,2 \cdot 10^5$
Małże		147	$1,3 \cdot 10^5$
Wyszczególnienie		Ilość próbek	Wartość średnia
^{210}Pb			
Skorupiaki		5	$3,9 \cdot 10^1$
Ryby	Razem	379	$2,5 \cdot 10^2$
	Ryby bentosowe	148	$1,8 \cdot 10^2$
	Ryby pastewne	30	$2,6 \cdot 10^1$
	Ryby drapieżne	201	$3,5 \cdot 10^2$
Małże		32	$6,0 \cdot 10^3$

Wartości wskaźników stężenia CR dla ^{210}Po są o jeden do dwóch rzędów wielkości większe niż dla ^{210}Pb , co świadczy o większej mobilności polonu w ekosystemach słodkowodnych. Największe wartości CR dla ^{210}Po charakteryzują mięczaki, a następnie skorupiaki i niektóre gatunki na nich żerujące [3].

Obecność ^{210}Po w wodzie powierzchniowej zbiorników słodkowodnych jest wynikiem rozpadu *in situ*, spływów powierzchniowych, dopływów rzecznych i depozycji atmosferycznej. W stojących zbiornikach wodnych ^{210}Po jest usuwany do osadów wraz z osadzaniem cząstek, a jego zachowanie w osadzie jest związane z obecnością tlenków

żelaza i manganu (na które mają wpływ warunki redoks). Jest to szczególnie ważny proces, jeśli w zbiorniku wodnym występują sezonowe strefy beztlenowe.

Źródłami ołowiu i polonu w słodkowodnych wodach powierzchniowych są:

- opad atmosferyczny pyłów i aerozoli,
- dopływy rzeczne,
- rozpad *in situ* od nuklidów macierzystych,
- spływy z otaczających terenów,
- antropogeniczne źródła (np. przetwarzanie fosforanów i wydobywanie uranu).

Długotrwałym źródłem radionuklidów w ekosystemach słodkowodnych, również w skażonym regionie, są rozproszone w środowisku radionuklidy, które mogą osadzać się w wodzie powierzchniowej lub na powierzchniach w dorzeczu. Stężenie ^{210}Po w wodach tlenowych wynosi zwykle od 1 do 5 mBq/L, a w sezonowo beztlenowych stawach dochodzi do 17 mBq/L [140].

2.3.2. Zbiorniki wody stojącej

Zachowanie się ^{210}Po w zbiorniku wodnym zależy od zachodzących w nim procesów fizycznych i chemicznych. Wewnątrz zbiornika wody stojącej (np. jeziora) dochodzi do akumulacji ^{210}Pb i ^{210}Po przez cząstki stałe (szczególnie biomasę) bytujące w kolumnie wodnej. Kiedy cząstki opadają na dno osadu, polon jest usuwany z kolumny wodnej. W ciągu kilku miesięcy może zostać ustalona równowaga promieniotwórcza między ^{210}Pb a ^{210}Po w osadzie. Pod wpływem zmieniających się warunków redoks w osadzie (ilość siarczków) i kolumnie wodnej zmienia się zachowanie polonu i ołowiu. Na cykl polonu w osadzie ma również wpływ aktywność mikroorganizmów, ponieważ uwalnianie polonu jest możliwe za pośrednictwem bakterii beztlenowych w obszarze bogatszym w siarkę [91]. Wykazano również, że polon może tworzyć lotne formy zarówno w wodach słodkich, jak i morskich w wyniku działania mikroorganizmów [37, 38]. Dodatkowo, w zależności od charakterystyki jeziora, mogą wystąpić strefy w kolumnie wodnej, które stają się beztlenowe w poszczególnych okresach roku, co z kolei również wpływa na zachowanie polonu w kolumnie wodnej. Polon występuje

na kilku stopniach utlenienia (-2, +2, +4 i +6), z których nierozpuszczalny, czterowartościowy Po(IV) , jest najstabilniejszy w tlenowych wodnych roztworach [33], gdzie ulega hydrolizie [43]. Na stężenie polonu, jak wspomniano wyżej ma wpływ cykl żelaza i manganu [24, 75, 86], bowiem wraz ze spadkiem poziomu tlenu, żelazo i mangan ulegają redukcji i rozpuszczają się, wprowadzając jednocześnie metale przejściowe, w tym ^{210}Pb i ^{210}Po , które są adsorbowane na tlenkach. Nierozpuszczalny Po(IV) ulega także redukcji do Po(II) przy podobnym potencjale redoks, przy którym Mn(IV) ulega redukcji do Mn(II) [24, 86]. Rozpuszczone jony dyfundują w górę ku powierzchni i w miarę ich ponownego utleniania, tworzą się osady. Dlatego zmieniające się warunki redoks mogą mieć znaczący wpływ na poziomy polonu w wodzie. W wyniku tego, w strefie hipolimnionu (dolna warstwa), stwierdza się znacznie większe stężenia ^{210}Po w porównaniu z epilimnionem (górna warstwa), obserwuje się zatem wzbogacenie ^{210}Po w porównaniu z ^{210}Pb [24, 75, 86]. W pewnych warunkach polon może także dyfundować i powracać do warstwy wodnej.

2.3.3. Organizmy słodkowodne

Stężenia ^{210}Po i ^{210}Pb wśród organizmów żyjących w wodach słodkich są szeroko publikowane, ale dostępna na ten temat wiedza jest fragmentaryczna w porównaniu z środowiskiem morskim [104]. Podobnie, jak dla organizmów morskich, obserwuje się podobny proces nagromadzania radionuklidów w organizmach żyjących w wodach słodkich: większe stężenia występują w planktonie, a niższe w organizmach o wyższych poziomach troficznych. Rozkład ^{210}Po w organizmie wykazuje większe stężenia w nerkach, wątrobie i narządach układu trawiennego. Wyższe nagromadzenie ^{210}Po występuje w tkankach miękkich mięczaków niż w muszlach, podczas gdy stężenie ^{210}Pb w muszlach jest większe. W tkankach miękkich organizmu ^{210}Po zwykle występuje w stężeniach większych niż ^{210}Pb [141]. Całkowita zawartość promieniotwórcza organizmu dla ołowiu ^{210}Pb wynosi od około 5 (dla płazów) [135] do nawet 6000 (dla mięczaków) [142-144]; dla polonu wartości współczynnika CR zwykle są większe i mieszczą się w przedziale od 2000 (ryby i rośliny naczyniowe) do $1,3 \cdot 10^5$ (mięczaki) [89, 90].

Środowisko słodkowodne obejmuje ruchome wody, tj. rzeki i strumienie oraz wody stojące, takie jak jeziora, stawy, mokradła i torfowiska. Stężenia ^{210}Po w ruchomych wodach (np. rzeka) powinny odzwierciedlać warunki środowiskowe w obszarze zlewni, a także źródła naturalne i antropogeniczne. Będą one różniły się w ciągu roku w zależności od wielkości opadów, które wnoszą cząstki z okolicznych obszarów do zbiornika wodnego. Wartości aktywności ^{210}Po w wodzie powierzchniowej w systemach słodkowodnych są kształtowane przez wspomniane już wcześniej procesy (rozpad *in situ*, wpływy rzeczne oraz depozycja atmosferyczną). Na poziomie lokalnym mogą występować duże różnice w typowych wartościach stężeń analizowanych nuklidów [140].

2.4. POLON ^{210}Po I OŁÓW ^{210}Pb W WODACH PODZIEMNYCH

Wody podziemne są ważną składową cyklu hydrologicznego i źródłem wody pitnej dla ludzi. Stężenie ^{210}Po w głębszych warstwach wodonośnych jest kontrolowane przez lokalne procesy. Źródłami polonu w wodach podziemnych są opady wody deszczowej, mokre lub suche opady atmosferyczne, gleby, nuklidy macierzyste z szeregu uranoworadowego (^{238}U) oraz zanieczyszczenia antropogeniczne. Z uwagi na krótki okresu połowicznego rozpadu ^{210}Po nie jest w stanie migrować na dalekie odległości, podczas gdy woda oddziałuje z otaczającymi minerałami, zarówno w strefie wodonośnej, jak i w głębszych warstwach podziemnych. Wody podziemne stanowią istotne źródło radionuklidów dla wód powierzchniowych i wód przybrzeżnych. Przepływy tych wód są prawdopodobnie modyfikowane przez interakcje z osadami na granicy między osadem a wodą. Pomimo, że badania dotyczące zachowania polonu w wodzie gruntowej prowadzone są rzadziej w porównaniu z innymi izotopami promieniotwórczymi, okazuje się, że pierwiastek ten ma istotny wpływ na całkowitą aktywność alfa w wodzie gruntowej [3]. Ważnym źródłem ^{210}Po jest także rozpad izotopów rozpuszczonych w wodzie podziemnej lub adsorbowanych na powierzchni wodonośnej, dlatego istotne jest zrozumienie rozmieszczania atomów o długim okresie półtrwania, dla ^{230}Th , który zależy od ^{226}Ra , a to z kolei wpływa na uwolnienie ^{222}Rn . Dominującym źródłem wielu składników w wodzie podziemnej jest również wietrzenie skał na granicach stref wodonośnych i tym samym uwalnianie związków chemicznych z minerałów [145]. Jest

to szczególnie ważne dla długożyjących nuklidów promieniotwórczych, takich jak: uran, tor i rad [146 - 148].

Najważniejszym mechanizmem uwalniania krótkożyjących nuklidów promieniotwórczych z minerałów jest odrzut cząstki alfa w trakcie rozpadu. Za każdym razem, gdy atom podlega rozpadowi alfa, tworzący się atom potomny zostaje odrzucony w losowym kierunku, zawsze jednak w przeciwnym niż cząstka alfa na odległość około 20 nm w większości struktur mineralnych [145]. Jeśli ścieżka odrzutu przetnie granicę powierzchni mineralnej, powstający izotop może zostać uwolniony do wody podziemnej [80, 81]. Produkty rozpadu mogą przechodzić przez pory i ulegać implantacji w sąsiadujących ziarnach, skąd jon może wrócić do roztworu [145], ponieważ siła hamowania wody jest znacznie mniejsza niż w przypadku sieci minerałów. Ta odległość zależy w pewnym stopniu od charakterystyki sieci krystalicznej, jak i od energii rozpadu [146]. Stężenia ^{210}Po w wodach gruntowych mieszczą się w szerokim zakresie, a wskaźniki adsorpcji są trudne do przewidzenia z powodu znacznych różnic w wielkości ziaren, dlatego każdy zbiornik wodny musi być charakteryzowany indywidualnie.

2.5. ANTROPOGENICZNE ŹRÓDŁA ^{210}Po I ^{210}Pb W PRZYRODZIE

Głównym źródłem ^{210}Pb i ^{210}Po w atmosferze jest emisja ^{222}Rn z powierzchni Ziemi (głównie z gleby), istotne są także procesy aktywności wulkanicznej, pożary lasów i sawann oraz antropogeniczne źródła np. spalanie paliw kopalnych, produkcja nawozów fosforowych, czy hutnictwo. Stanowią one jednak mniej niż 5% całkowitej ilości ^{210}Po i ^{210}Pb , chociaż inne źródła wskazują, że zanieczyszczenia mogą stanowić do 7% całkowitej ilości ^{210}Po i ^{210}Pb w atmosferze [149]. Ogólnie szacuje się, że globalna emisja ^{210}Pb i ^{210}Po wynosi około $3,64 \cdot 10^{16}$ Bq/rok dla ^{210}Pb i $3,82 \cdot 10^{15}$ Bq/rok dla ^{210}Po [150].

Bogate w fosfor skały są powszechnie wydobywane głównie w celu produkcji nawozu fosforowego. Skały te, zwłaszcza pochodzenia osadowego, mogą zawierać duże stężenia uranu i ^{210}Po . Zarówno produkty, jak i odpady z ich przetwarzania, mogą uwalniać radionuklidy do środowiska [96, 97, 151]. Skały fosforanowe zawierają do 3700 Bq/kg uranu [152], a jego wysoka zawartość zwykle koreluje z wysoką zawartością

fosforu. Mielenie i kruszenie rudy może zwiększyć stężenia radionuklidów nawet o 300% [153]. W trakcie przetwarzania chemicznego skała fosforanowa reaguje z kwasem siarkowym i przekształcana jest w kwas fosforowy, służący do produkcji nawozu, a fosfogips stanowi produkt uboczny tego procesu [154, 155]. Podczas gdy uran i ^{210}Pb przechodzą przede wszystkim do kwasu fosforowego, większa część ^{226}Ra i aż do 99% ^{210}Po przechodzi do fosfogipsu [93, 96]. Większość fosfogipsu jest składowana w hałdach, a część usuwana jest do wód powierzchniowych. Badania przeprowadzone w Holandii, które dotyczyły wpływu fosfogipsu uwalnianego podczas produkcji nawozów sztucznych do rzeki Ren, a następnie wraz z zawiesiną transportowanego do Morza Północnego wykazały, że roczne jego wydzielanie wynosiło około 1,6 TBq [102, 103]. Radionuklidy mogą również uwalniać się z zakładów przetwarzających hałdy fosfogipsu. Badania prowadzone wokół fabryki nawozów w Syryjskiej Republice Arabskiej wykazały podwyższone stężenia ^{210}Po w otaczającej glebie, wodzie i roślinach [156], a zakład produkujący nawozy blisko estuarium Tag w Portugalii uznano za źródło radionuklidów w osadach pobliskiego wybrzeża, gdzie przedostawały się one za pośrednictwem uwalnianych wód poprocesowych [157].

Paliwa kopalne są wzbogacone w radionuklidy szeregu uranowego-radowego, ponieważ materiał organiczny gromadzi się w warunkach redukcyjnych sprzyjających włączeniu uranu. Ropa naftowa w Stanach Zjednoczonych zawiera od 0,1 do 40 Bq/kg ^{226}Ra [111]. Odpady produkcyjne zawierające duże stężenia radu (stężenie w osadzie wynosi około 18 000 Bq/kg, podczas gdy w szlamie wartość tę szacuje się na 2800 Bq/kg) są znaczącym źródłem ^{210}Pb i ^{210}Po podczas składowania na wysypiskach lub utylizacji poprzez rozrzucanie na ziemię [158]. Wysokie stężenia ^{226}Ra występują także w wodach wypuszczanych z odwiertów produkcyjnych, przy czym zawierają one nieznaczne ilości ^{210}Po . Przykładowo zawartość ^{226}Ra w wodach z norweskich studni wynosi do 16 Bq/L, natomiast stężenie ^{210}Po waha się pomiędzy 0,2 a 6 mBq/L [159]. Migracja ^{210}Po w elektrowniach opalanych węglem, która była podmiotem badania opisanego przez Morę i współpracowników wykazała, że stężenie ^{210}Po w węglu, skąd ulatnia się on w czasie spalania, szacuje się pomiędzy 16 a 52 Bq/kg [105, 106]. Więcej niż połowa tej zawartości wiąże się z frakcją popiołu lotnego, część pozostaje w instalacjach, a niewielka frakcja przechodzi do dennego popiołu fluidalnego. Warto

zaznaczyć również, że chociaż większość pozostałości procesowych jest składowana na hałdach w otwartym terenie, to niektóre frakcje popiołów są wykorzystywane w materiałach budowlanych [160 - 161].

Jednym z potencjalnych źródeł izotopów szeregu uranowo-radowego są odpady powstające podczas wydobywania uranu i radu, które za pośrednictwem procesów wymywania i spływu wód mogą rozprzestrzeniać się w środowisku przyrodniczym. Ołów i polon są stosunkowo mało mobilne, z wyjątkiem warunków przy pH silnie kwasowym. Mało mobilny jest także rad [146]. Rozprzestrzenianie się ^{210}Po , a także ^{210}Pb , często odbywa się za pośrednictwem wód kwasowych wydzielanych z odpadów lub cząstek unoszących się w powietrzu i zawieszonych osadów. Uwalnianie ^{222}Rn i jego nuklidów potomnych do atmosfery jest również ważnym źródłem rozprzestrzeniania się ^{210}Po i ^{210}Pb . Udokumentowane są także wycieki odpadów powstających podczas wydobywania metali, w szczególności awarie struktur zabezpieczających [144]. Surowce wykorzystywane w hutnictwie cyny zawierają do $2 \cdot 10^3 \text{ Bq/kg } ^{210}\text{Po}$ [162], a znaczny jego udział obserwuje się także w odpadach otrzymywanych z przemysłu przetwarzania innych metali oraz cyrkonu [163].

Obok ołowiu naturalnie występującego w przyrodzie, ważnym jego źródłem jest również działalność człowieka [17], w wyniku której pierwiastek ten przedostaje się do środowiska za pośrednictwem fabryk wykorzystujących związki ołowiu, za pośrednictwem spalin generowanych z pojazdów, w wyniku spalania paliw kopalnych [18], w postaci składowanych odpadów (np. zużyte baterie, farby ołowiane) lub stosowania pestycydów w uprawach rolnych [19]. Z atmosfery izotop ten jest usuwany poprzez opad atmosferyczny, przenoszony wraz z deszczem do gleb. Wykazuje wysokie powinowactwo do jej cząstek i występuje w wierzchniej warstwie gleby [20], skąd wraz z deszczem przedostaje się do wód powierzchniowych, a następnie do organizmów wodnych [21]. Antropogeniczne źródła ołowiu w środowisku naturalnym kumulują się w glebach, wodach oraz atmosferze i mogą mieć wpływ na zdrowie człowieka [164]. Jak wskazują doniesienia literaturowe narażenie na ołów pochodzący z tych źródeł ma najbardziej istotny wpływ na zdrowie ludzi [27, 165, 166]. Dowodzą tego również wartości stosunków izotopowych pomiędzy nuklidami ołowiu ^{208}Pb , ^{207}Pb i ^{206}Pb , które oznaczano za pomocą różnych technik pomiarowych spektrometrii mas np. TIMS, ICP-

QMS i ICP-SFMS oraz przy pomocy metod chemometrycznych, czyli analizy głównych składowych (PCA) i analizy skupień (CA) [167]. Do typowych źródeł antropogenicznych ołowiu należą benzyna, akumulatory samochodowe, osady ściekowe, nawozy, górnictwo, złoża siarczków zawierających ołów, stosowanie rurociągów ołowianych (w których jego stężenie sięga 29 mg/L [25]) czy ołów dodawany do farb [17]. Główną przyczyną większego stężenia ołowiu w środowisku naturalnym jest działalność człowieka, praca fabryk wykorzystujących związki i stopy ołowiu, spaliny samochodowe oraz spalanie paliw kopalnych [168]. Nie bez znaczenia pozostają również składowiska odpadów, procesy galwanizacyjne, czy wydobycie złota, srebra i cynku [53,169]. Ołów stosowany jest także jako pestycyd w uprawie warzyw i owoców [170]. Utylizacja produktów odpadowych zawierających ołów, usuwanie farb na jego bazie z mostów, budynków i uszkodzonych akumulatorów z zakładów przemysłowych powoduje jego dalsze gromadzenie się na składowiskach komunalnych. Największą jego część używa się do produkcji akumulatorów kwasowo-ołowiowych (86% całkowitej konsumpcji ołowiu stanowiły takie akumulatory w Stanach Zjednoczonych), znajduje też zastosowanie w lutowaniu oraz podczas produkcji pocisków i osłon przed promieniowaniem. Z uwagi na odporność na korozję stosuje się go w budownictwie, do produkcji anod do procesów galwanicznych, osłon kabli oraz w hydraulice, natomiast do lat 90-tych XX w. stosowano go także w postaci tetraetyloołowiu jako środka przeciwstukowego w benzynie. Obecnie stosuje się inne środki, jak toluen, ferrocen, pentakarbonyl żelaza czy MMT (trikarbonyl (metylocyklopentadienylo)manganowy) [72].

3. ^{210}Po i ^{210}Pb W POŻYWIENIU

3.1. POCHODZENIE POLONU ^{210}Po I OŁOWIU ^{210}Pb W POŻYWIENIU

Najważniejszym źródłem narażenia na ^{210}Pb i ^{210}Po wśród ludzi jest spożycie żywności i wody pitnej. Średnie stężenie ^{210}Po w wodzie pitnej mieści się w zakresie od 0,04 do 7600 mBq/L, przy czym dla większości regionów średnia jego zawartość kształtuje się na poziomie mniejszym niż 4 mBq/L. Stężenie ^{210}Po w żywności może różnić się o ponad cztery rzędy wielkości, co wynika z warunków życia, np. wysokie

stężenia radionuklidów występują na obszarach o wysokim tle promieniowania naturalnego w Finlandii (do 7600 mBq/L), podczas gdy mniejsze wartości są typowe dla systemów publicznych zaopatrzenia w wodę w krajach, w których prowadzone są efektywne systemy kontroli jakości wody (np. Włochy), gdzie jego zawartość w wodzie kranowej waha się od 0,1 do 5,9 mBq/L. Stężenia ^{210}Pb w wodzie pitnej są zazwyczaj od dwóch do pięciu razy większe niż wartości mierzone dla ^{210}Po . Średnie stężenie tego nuklidu dla większości krajów wynosi od 1,5 do 26,9 mBq/L [3]. Stężenia ^{210}Pb i ^{210}Po w wodzie pitnej zmieniają się w szerokim zakresie z uwagi na zmienność stężeń uranu i jego długowiecznych produktów rozpadu, takich jak ^{226}Ra i ^{230}Th w sąsiednich skałach, glebie, atmosferze i wodzie gruntowej. Wysokie stężenia ^{210}Pb i ^{210}Po stwierdzono również w rejonach złóż uranu lub toru oraz w pobliżu źródeł geotermalnych.

Stężenia ^{210}Pb i ^{210}Po w żywności zmieniają się także w wyniku różnorodnych praktyk rolniczych i cech, które towarzyszą przetwarzaniu żywności. Stężenia ^{210}Pb i ^{210}Po w produktach spożywczych pochodzących z morza są zazwyczaj większe niż w produktach pochodzących z wody słodkiej, a wartości stosunku aktywności izotopów pomiędzy tymi radionuklidami wahają się od 2 do 100 [1, 106, 107].

W wielu krajów przybrzeżnych, takich jak Japonia, Wyspy Marshalla, Portugalia i Republika Południowej Afryki, które cechuje dieta bogata w ryby i produkty rybne, dawki pochodzące od spożycia ^{210}Po stanowią znaczną część rocznej dawki efektywnej [2, 171, 172]. Szacuje się, że stężenia ^{210}Po w produktach morskich wynoszą 2,4 Bq/kg dla ryb, 6,0 Bq/kg dla skorupiaków i 15,0 Bq/kg dla mięczaków [173]. Spożycie produktów morskich różni się znacznie zarówno między krajami, jak i wewnątrz jednego kraju. Ponadto stężenia ^{210}Pb i ^{210}Po w gatunkach morskich zmieniają się w obrębie trzech rzędów wielkości [2]. Jeśli występują opóźnienia w obróbce lub dystrybucji produktów rybnych między połowem a spożyciem, pochłonięta dawka ulegnie zmniejszeniu ze względu na promieniotwórczy rozpad ^{210}Po . Normy spożycia wskazują, że 30% produktów rybnych spożywać należy w postaci świeżej, 30% stanowić powinny produkty zamrożone, 20% wędzone, a 20% produkty w puszkach [111].

3.2. PRODUKTY RYBNE, MIĘCZAKI I SKORUPIAKI

Ryby będące istotnym źródłem pożywienia są od ponad 100 lat konserwowane w puszkach na skalę komercyjną [174]. Rybacy pozyskują je ze środowiska naturalnego lub hodują w stawach i klatkach na obszarze oceanu (tzw. akwakultura). Konserwy rybne to przetworzone, zapieczętowane w hermetycznych pojemnikach, takich jak puszki, ryby, które są poddawane obróbce cieplnej. Jedną z głównych zalet ryb w puszkach jest stosunkowo długi okres przydatności do spożycia, który zazwyczaj wynosi od 1 do 5 lat. Ryby charakteryzują się zwykle obojętnym pH, wynoszącym od 6 do 7, co oznacza, że są to produkty o niskiej kwasowości, w których mogą rozwijać się mikroorganizmy, w tym *Clostridium botulinum* (laseczka jadu kiełbasianego), wywołujący zatrucie toksyną botulinową oraz inne bakterie, odpowiedzialne za nieprzyjemne zapachy i smaki towarzyszące zepsutym rybom. Z punktu widzenia bezpieczeństwa publicznego produkty o niskiej kwasowości ($\text{pH} > 4,6$) wymagają poddania ryb wysokim temperaturom w celu osiągnięcia komercyjnej sterylności ($114\text{--}130^\circ\text{C}$) [175], jednak wraz z postępem technologii zamrażania, transportu, marketingu i magazynowania, odsetek produktów rybnych w puszkach (Rysunek 5) zmniejsza się. Jednocześnie ryby w puszkach różnią się znacząco od świeżych i mrożonych ryb [174 – 177].



Rysunek 5. Ryby i owoce morza w puszkach [178]

Skorupiaki, szeroko wykorzystywane jako źródło pożywienia, są grupą stworzeń wodnych charakteryzujących się obecnością zewnętrznego szkieletu i obejmują różne gatunki skorupiaków i jeżowców. Choć większość skorupiaków jest pozyskiwana z wód słonych, niektóre gatunki występują również w środowiskach słodkowodnych. Do popularnych skorupiaków spożywanych na całym świecie należą również krewetki, homary, rakowce i kraby.

Wśród mięczaków, które są powszechnie spożywane przez ludzi, znajdują się liczne gatunki małży, omułków, ostryg, ślimaków i przegrzebków. W odróżnieniu od skorupiaków i mięczaków, jeżowce nie są powszechnie wykorzystywane jako źródło pożywienia, choć ich ikra cieszy się popularnością w wielu regionach świata. Ikra jest dojrzałym wewnętrznym skupiskiem mas jajnikowych lub uwolnionym zewnętrznym skupiskiem mas jaj ryb i niektórych zwierząt morskich [174 – 177, 179].

3.3. RYBY ŁOSOSIOWATE

Konserwowany w puszkach łosoś (Rysunek 6) może być pozyskany prosto ze środowiska naturalnego, z dziko żyjących stad lub hodowlany (akwakultura). Fabryka konserw, która jest przeznaczona do konserwowania dzikiego łososa, jest nietypowa, ponieważ buduje się ją w celu złapania ryb podczas ich wędrówki w górę rzek do tarlisk, a okres jej działalności trwa do chwili, gdy ryby opuszczają morze i wędrują w górę rzek. Gatunki łososa najczęściej spożywanego przez ludzi zestawiono w Tabeli 4 [177]. Niektóre z nich są poławiane w rybołówstwie komercyjnym, inne natomiast hodowane w akwakulturze. Z danych Amerykańskiego Departamentu Rolnictwa wynika, że ryby świeże i w puszcze mają podobną zawartość kwasów omega-3, które pomagają obniżyć ryzyko chorób układu krążenia, a w łososiu czerwonym i różowym z puszki ich zawartość jest większa niż w świeżej rybie. Około stugramowa porcja łososa zawiera prawie tyle samo wapnia, co szklanka odtłuszczonego mleka pod warunkiem, że zjada się miękkie, małe ości, a powszechnie wiadomo, że pod wpływem specjalnej obróbki ości ryb w puszkach miękną i są niemal niewyczuwalne [177].

Tabela 4. Gatunki ryb łososiowatych [177]

Nazwa gatunkowa	Nazwa zwyczajowa	Charakterystyka
<i>Oncorhynchus nerka</i>	nerka	ryba dorastająca do 3,8 kg, mięso której jest mocno czerwone
<i>Oncorhynchus tshawytscha</i>	czawycza	gatunek łososa dorastający do 10 kg; najczęściej przetwarzana ryba łososiowata w puszkach o dużej ilości tłuszczu
<i>Oncorhynchus kisutch</i>	kiżucz	mała odmiana łososa dorastającego do 2,7 kg o dużej zawartości tłuszczu
<i>Oncorhynchus gorbuscha</i>	gorbusza	mały łosoś dorastający do 1,8 kg
<i>Oncorhynchus keta</i>	keta	średniej wielkości mały łosoś dorastający do 3,6 kg, którego mięso jest żółte
<i>Oncorhynchus masou</i>	łosoś japoński	mała odmiana łososa dorastająca do 2,5 kg
<i>Salmo salar</i>	łosoś atlantycki	łosoś dorastający do 10 kg

Czerwone mięso hodowlanego łososa jest bardziej pożądane przez konsumentów, chociaż jaśniejszy kolor z odpowiednią ilością tłuszczu może być lepszym wyborem pod względem jakości smakowej. Łososie są dostarczane do fabryki konserw jak najszybciej po złapaniu, a podczas rozładunku dokładnie myje się je pod strumieniami wody. Pracownicy wykonujący pakowanie lub opakowywanie wyrobu, zabezpieczające go i przygotowujące do transportu (tzw. pakowacze) zazwyczaj preferują, aby dostarczane ryby były poza wodą od 12 do 24 godzin, aby się minimalnie skurczyły. Dłuższy okres przechowywania ryb poza wodą jest niebezpieczny, chyba że surowiec jest chłodzony, co jest obecnie powszechną praktyką. Następnie ryby przenosi się do działu rzeźniczego, gdzie są rozbierane (usuwa się głowę, rozcina brzuch i usuwa wnętrzności, odcina płetwy i ogon oraz oczyszcza łososa z łusek i śluzu w jednej operacji). Tak przygotowane ryby są dostarczane do mycia, które odbywa się w zbiornikach, gdzie jednocześnie sprawdza się je tak, aby usunąć pozostałości, takie jak strzępy, nieusunięte odpady, które powstają na skutek wadliwego obcinania. Umyte ryby przechodzą następnie do maszyny do krojenia. Napełnianie puszek, które może odbywać się ręcznie lub za pomocą maszyny,

sprawdza się na podstawie wagi. Puszki są ważone na automatycznych wagach, które odrzucają zarówno produkt z nadmierną, jak i z niedostateczną wagą, aby można było go skorygować. Łososie są przetwarzane w temperaturze 116-121°C i pakowane do różnych rozmiarów puszek [177].



Rysunek 6. Łosoś atlantycki [180]

3.4. SARDYNKI I ŚLEDZIE

Sardynki i śledzie (Rysunek 7) to podobne gatunki ryb stadnych pelagicznych. Sardynki to głównie gatunek nazywany "Sardina", podczas gdy śledzie to gatunek "Sardinops" (Tabela 5). Terminy "sardynka" i "śledź" używane przez handlowców są czasami zamiennie, mniejsze ryby to pakowane w płaskie puszki sardynki, a większe to śledzie.

Tabela 5. Gatunki i krótka charakterystyka sardynek [177]

Nazwa gatunkowa	Nazwa zwyczajowa	Charakterystyka
<i>Sardina pilchardus</i>	sardynka/sardynka europejska, śledź atlantycki	
<i>Clupea harengus</i>	sardynka kalifornijska	
<i>Sardinops caerulea</i>	sardynka chilijska	
<i>Sardinops sagax</i>	sardynka pacyficzna	Południowa Afryka
<i>Sadrinops melanostica</i>	sardynka japońska	Japonia
<i>Sardinops ocellata</i>	sardynka południowoafrykańska	Wschodnia Afryka
<i>Sardinops neopilchardus</i>	sardynka	Australia/Nowa Zelandia

Ryby do konserwowania dostarczane są bezpośrednio z połowu, pływające łodzie są w stałym kontakcie radiowym z lądem, aby w miarę możliwości skoordynować połów i konserwowanie. Większość łodzi jest wyposażona w urządzenia chłodnicze, które chłodzią załadunek ryb. Ryby mogą być również zamrażane na morzu, zarówno w całości, jak i w postaci filetów (wszystko odbywa się na pokładzie łodzi). W stanie zamrożonym (-18°C) mogą być przechowywane przez kilka miesięcy (do 6 miesięcy), do chwili, aż zakład zajmujący się konserwacją znajdzie czas na ich dalszą obróbkę. Zazwyczaj są one rozmrażane w czystej (woda do spożycia) wodzie słodkiej lub przetworzonej wodzie morskiej. Ryby są wyładowywane z łodzi do pomieszczenia wagowego, a po ich zważeniu przekazywane do oczyszczacza (obrotowego sita cylindrycznego) oraz separatora sardeli (w przypadku mieszanych ryb), a następnie splawiane w przetworzonej wodzie morskiej do zakładu, gdzie są przyjmowane do serii dużych zbiorników magazynowych. Ryby w zbiornikach są przechowywane w naturalnie zimnej wodzie morskiej o temperaturze $10-15^{\circ}\text{C}$, maksymalnie przez 4-5 godzin, przed poddaniem procesowi konserwacji. Dostarczane są do zakładu w miarę potrzeb i wprowadzane do maszyn, które automatycznie je kroją i oczyszczają. Puszki poddaje się wstępnemu gotowaniu (wydmuchiwaniu) przez 25-30 minut, w temperaturze $90-100^{\circ}\text{C}$, w specjalnym urządzeniu do wydmuchiwania pary. Po wstępnym gotowaniu puszki odwraca się na

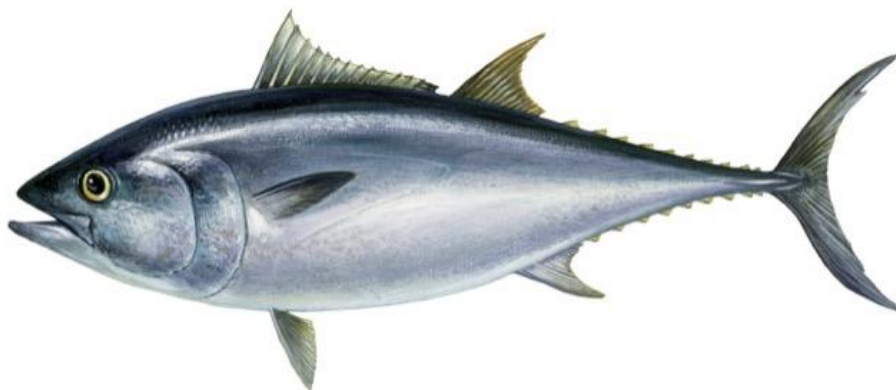
chwilę i przekazuje do odcedzacza, aby usunąć wydobywany z ryb sok. Ilość utraconego soku stanowi około 20% masy ryb umieszczonej w puszcze. Odsączany z puszek sok, czyli mieszanina oleju, wody i rozpuszczalnych białek, jest przetwarzany w zakładzie produkcji mączki rybnej, gdzie olej jest oddzielany, a rozpuszczalne białka są odzyskiwane i dodawane do mączki rybnej. Przed poddaniem procesowi sterylizacji puszki powinny być dokładnie wypłukane w celu usunięcia przylegającego oleju, białek i sosu za pomocą strumieni gorącej wody o temperaturze 82-90°C z odpowiednim detergentem. Produkt przetwarza się w temperaturze 116-121°C [177].



Rysunek 7. Śledź bałtycki [180]

3.5. TUŃCZYK I MIĘCZAKI

Najczęściej używane w przemyśle konserwowym gatunki tuńczyka sprzedawane pod nazwą "tuńczyk" to: Yellowfin, Skipjack, Albacore i Bluefin (Rysunek 8), a oprócz tej grupy ryb, istnieją jeszcze dwa blisko spokrewnione gatunki: Bonito i Yellowtail, traktowane w ten sam sposób, ale nie oznaczane jako tuńczyk.



Rysunek 8. Tuńczyk pospolity [180]

Rozmiar różnych gatunków ryb znacznie się różni [176]. Ryby mogą być pakowane w puszkach w następujący sposób:

- całe (z/lub bez skóry) - ryby umieszczane w puszcze są cięte na poprzeczne segmenty,
- kawałki - kawałki ryby, z których większość ma wymiary nie mniejsze niż 1,2 cm z zachowaniem struktury mięśniowej,
- płatki - mieszanka cząstek i kawałków ryby, z których większość ma wymiary mniejsze niż 1,2 cm i zachowana jest struktura mięśniowa,
- starty lub rozdrobniony - mieszanka cząstek gotowanej ryby, zmniejszona do jednolitego rozmiaru, w której cząstki są oddzielne i nie tworzą pasty,
- dozwolone jest również inne przygotowanie, pod warunkiem, że jest ono wystarczająco charakterystyczne w porównaniu do innych form przygotowania i odpowiednio opisane na etykiecie, aby nie wprowadzać w błąd konsumenta.

Istnieją różne metody połowu tuńczyka, takie jak sieci typu włók lub łowienie wędziskiem. W większości przypadków tuńczyk konserwowany pochodzi z całych ryb zamrożonych, złowionych na morzu i transportowanych do fabryk na statkach chłodniczych. Po złowieniu ryby są przekazywane do studni wypełnionej schłodzoną wodą morską o temperaturze około -1°C . Woda morska jest następnie odpompowywana, a do studni jest pompowany roztwór solanki o stężeniu 15% do chwili, aż jej temperatura osiągnie -20°C . Po otrzymaniu odpowiedniej temperatury studnia jest opróżniana, aby uniknąć nadmiernego przenikania soli, a chłodzenie jest utrzymywane. Po przybyciu łodzi do portu tuńczyk jest rozmrażany poprzez odwrotny proces, polegający na dodawaniu solanki lub wody. Ryby mogą być importowane w postaci zamrożonej w całości, po oczyszczeniu z łbów i jelit, w postaci zamrożonych połędwicz lub części pokrojonych wcześniej, aby pasowały do pojemników. Po przetransportowaniu ryby są myte wodnymi strumieniami, a następnie usuwa się wnętrzności (optymalna do usunięcia wnętrzności temperatura wynosi -2°C). Wątroba jest zwykle oddzielana i przetwarzana ze względu na jej wartość odżywczą. Wstępne gotowanie ryb odbywa się w parze w temperaturze pomiędzy 100 a 105°C , od 1 godziny

dla mniejszych ryb do ponad 8 godzin dla większych. Kombinacja temperatury i czasu jest kluczowa dla ogólnego procesu wydajności. Celem tego zabiegu jest podniesienie temperatury kręgosłupa ryb do zakresu od 60 do 85°C, w szczególności do 71°C, a następnie pozostawienie ryb do schłodzenia na powietrzu. Po schłodzeniu mięso staje się bardziej zwarte, ułatwiając tym samym proces czyszczenia i wybierania (oddzielania większych części od płatków itd.). Średnia utrata wagi podczas wstępnego gotowania wynosi 22-26%. Wypełnione puszki są przekazywane do napełniaczy z solanką lub olejem, a w niektórych przypadkach dodaje się do nich suchą sól, a następnie wodę, olej lub sos. Olej lub woda są zazwyczaj napełniane gorące, w temperaturze 82-93°C przed zamknięciem. Najczęściej stosuje się zamknięcie przy użyciu przepływu pary lub próżni w połączeniu z gorącym napełnianiem, aby uzyskać odpowiednie zasysanie. Po przetworzeniu puszki powinny być szybko schładzane w wodzie do średniej temperatury między 35 a 40°C [176, 177].

Małże to ogólna nazwa, która odnosi się do kilku gatunków dwuklapowych mięczaków, zestawionych w Tabela 6.

Tabela 6. Mięczaki używane w przetworach rybnych [177]

Nazwa gatunkowa	Nazwa zwyczajowa
<i>Mercenaria mercenaria</i>	Twardy małż
<i>Spisula solidissima</i>	Małż atlantycki
<i>Siliqua patula</i>	Małż nosorożec pacyficzny
<i>Mya arenaria</i>	Małż piaskołaz
<i>Arctica islandica</i>	Cyprina islandzka
<i>Saxidomus gigantea</i>	Małż waszyngtoński

Charakteryzują się one wydłużonym kształtem skorupy w porównaniu do innych jadalnych małży, które często mają bardziej zaokrąglone lub owalne kształty. Większość dwuklapowych mięczaków odżywia się przez filtrację pokarmu i zamieszkuje obszary blisko linii brzegowej, gdzie woda może być skażona zanieczyszczeniami i toksynami. Istnieje zatem ryzyko, że małże i inne mięczaki mogą być skażone bakteriami, wirusami lub toksynami pochodzącymi od alg, co może prowadzić do zatrucia pokarmowego, stąd

ważne jest, aby przestrzegać przepisów dotyczących zbierania, oczyszczania, przechowywania i obróbki termicznej małży w celu zapewnienia bezpieczeństwa spożywania. Jednym z najczęściej konserwowanych gatunków małży jest morski małż omulek *Mytilus edulis*, który ma kształt migdałowatej skorupy i występuje głównie w wodach chronionych zatok i ujść rzek. W okresie letnim małże mogą być trujące dla ludzi ze względu na stan planktonu i wody morskiej, którymi się żywią. Toksyczność wynika z obecności neurotoksycznego jadu zwanego toksyalbuminą (metylotoksyną), produkowanego przez bruzdnice z gatunku *Gonyaulax spinifera*. Toksyczne małże nie różnią się wyglądem od nietoksycznych gatunków. W zakładzie konserwowym małże są dokładnie myte słoną lub słodką wodą, aby usunąć glony, piasek, błoto i fragmenty skorup. Duże, żywe małże są oddzielane od małych i martwych osobników oraz od zanieczyszczeń, takich jak stare skorupy i małe kamienie, do których mogą być przytwierdzone. Umyte i skontrolowane małże umieszcza się w koszach lub skrzyniach retortowych. Następnie są one parowane w retorcie lub komorze parowej, aż skorupki zaczynają się otwierać lub przez wystarczająco długi czas, który umożliwia łatwe otwarcie skorupki. Czas parowania waha się od 5 do 15 minut przy temperaturze 100°C . Oczyszczone mięso jest dokładnie myte przed zakonserwowaniem. Po przepłukaniu mięczaków umieszcza się je w puszkach. Podczas tego procesu używa się gorącej solanki (1,5-2,5% soli) i podgrzewa do odpowiedniej temperatury. Czasami dodaje się octu (do 0,1%), aby poprawić kolor produktu i rozpuścić małe cząsteczki perły, które przylegają do mięsa i nie zostały mechanicznie usunięte podczas płukania. Konserwę zamyka się przy podciśnieniu ok. 50 kPa. Bardzo istotne jest, aby nie było żadnych opóźnień między zamknięciem puszki a procesem obróbki. Małże zazwyczaj przetwarza się w temperaturze między 116 a 121°C [176].

4. MATERIAŁ BIOLOGICZNY I METODYKA BADAŃ

Uzyskane na drodze analizy radiochemicznej wyniki stężenia oraz wartości rocznych dawek ekspozycyjnych od badanych izotopów ^{210}Po i ^{210}Pb w analizowanych próbkach biologicznych obliczono w oparciu o materiał badawczy zakupiony oraz pobrany selektywnymi metodami poławiania. Dla uzyskania jak największej różnorodności wyników i jak największej jej reprezentacyjności, ryby i mięczaki konserwowane lub pakowane w atmosferze ochronnej produkty zakupiono w różnych, popularnych sieciach handlowych na terenie Polski. Wybór różnych sieci handlowych zapewniał dodatkowo, że próbki reprezentują różne marki i źródła pochodzenia produktów rybnych i mięczaków. Analizowane próbki ryb świeżych i mięczaków wybrano losowo w różnych odstępach czasowych. Taki sposób pobierania próbek jest istotny ze względu na zmienność stężeń i dawek ekspozycyjnych izotopów ^{210}Po i ^{210}Pb w zależności od sezonu, połowu i innych czynników. Zapewnia to bardziej reprezentatywne i kompleksowe dane, które mogą być użyteczne w analizach dotyczących ekspozycji człowieka na analizowane izotopy poprzez spożycie ryb.

Próbki biologiczne po zakupieniu przetransportowano do laboratorium, gdzie pobierano podpróbki z każdej puszki o masie ok. 15 g, starając się odrzucić jak największą ilość zalewy, w jakiej były one przechowywane. Ogółem do analizy radiochemicznej pobrano 167 próbek, na które złożyło się 112 próbek produktów rybnych i mięczaków (z gromad małż i głowonogów) konserwowanych w puszkach i 55 próbek ryb świeżych dzikich oraz hodowlanych.

4.1. ANALIZA RADIOCHEMICZNA

Analizę radiochemiczną izotopów ^{210}Po i ^{210}Pb prowadzono w oparciu o znane i dobrze opisane metody analityczne, które zostały zaproponowane w wielu publikacjach naukowych [181 – 184]. Są one powszechnie akceptowane w środowisku naukowym i stosowane w różnorodnych badaniach dotyczących radionuklidów występujących w środowisku przyrodniczym. W publikacjach naukowych szczegółowo opisano procedury pobierania i przygotowywania próbek oraz separację i oznaczanie

izotopów ^{210}Po i ^{210}Pb . Metody te uwzględniają czynniki wpływające na efektywność separacji i precyzję pomiarów. Stosowanie znanych i dobrze opisanych metod analitycznych ma kluczowe znaczenie dla zapewnienia powtarzalności i wiarygodności wyników. Dzięki temu możliwe jest również porównywanie wyników z innymi badaniami, co przyczynia się do weryfikacji i rozwijania wiedzy na temat radionuklidów ^{210}Po i ^{210}Pb w kontekście bezpieczeństwa środowiskowego i zdrowia publicznego.

4.2. MINERALIZACJA PRÓBEK BIOLOGICZNYCH

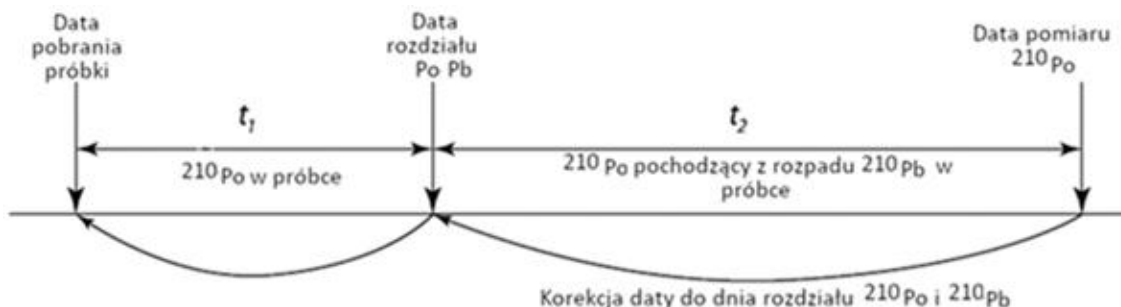
Do naważonych wcześniej próbek materiału badawczego dodano 25 μl wskaźnika ^{209}Po o aktywności $185,6 \pm 1,51 \text{ mBq} \cdot \text{ml}^{-1}$. Próbki zmineralizowano za pomocą mieszaniny kwasów solnego i azotowego(V) w stosunku 3:1 (mieszanina tzw. wody królewskiej). Następnie ogrzewano je w otwartych naczyniach w temperaturze ok. 80°C , a potem pod przykryciem do całkowitego zmineralizowania. Po wykonaniu tego etapu próbki odparowywano do sucha.

4.3. POZYSKANIE PREPARATÓW ^{210}Po I ^{210}Pb

Odparowany do sucha i zmineralizowany materiał biologiczny rozpuszczono w 25 ml 0,5 M kwasu solnego, do którego dodano ok. 50 mg kwasu askorbinowego w celu zredukowania jonów Fe^{3+} do Fe^{2+} . Całość przeniesiono do teflonowego naczynia i osadzono na srebrnym dysku o średnicy 1 cm i wysokiej czystości na poziomie 99,99%. Proces autoosadzania ^{210}Po przeprowadzono w łaźni wodnej sterowanej termostatem w temperaturze 90°C przez 4 godziny. W metodzie tej wykorzystano właściwości ^{210}Po do osadzania się na metalach szlachetniejszych od siebie, tj. na srebrze, złocie, miedzi czy niklu. Wydajność tego procesu na płycie srebrnej ocenia się na 99%. Po ukończonej autodepozycji roztwór oraz popłuczyny z naczynia teflonowego zachowano do dalszej analizy na zawartość ^{210}Pb . Srebrny dysk przemyto acetonem i osuszono, a następnie tak przygotowane preparaty zmierzono za pomocą spektrometru alfa.

Zachowany uprzednio roztwór odparowano do sucha i ponownie dodano 25 μl wskaźnika odzysku ^{209}Po . Po upływie co najmniej 6 miesięcy powtórzono proces

rozpuszczania i osadzania ^{210}Po , który nagromadził się z pozostałego w roztworze ^{210}Pb (Rysunek 9). W ten sposób pośrednio oznaczono stężenie ^{210}Pb w próbce [59].



Rysunek 9. Schemat oznaczania ^{210}Po i ^{210}Pb

4.4. POMIAR POZYSKANYCH PREPARATÓW ^{210}Po

Uzyskane preparaty ^{210}Po i ^{209}Po zmierzono za pomocą spektrometru Alfa Analyst S470 firmy Canaberra. Urządzenie pomiarowe składa się z 12 szczelnych komór, w których, w trakcie pomiaru, panuje próżnia, jest wyposażone w detektory PIPS o powierzchni 300 nm^2 i wydajności pomiarowej od 0,24 do 0,35, konwerter sygnału analogowego na cyfrowy oraz analizator wielokanałowy. Źródła umieszczano na najbliższej do detektora możliwej półce dla uzyskania jak najwyższej wydajności zliczania. Rozdzielczość detektorów PIPS wynosi od 17 do 20 keV, liczba kanałów analizatora impulsów 1024. Zakres energii pomiarowej dla uzyskanego preparatu mieścił się w przedziale od 3 do 8 MeV. Próbkę mierzono przez okres od 1 do 7 dni.

Obliczenia aktywności ^{210}Po i ^{210}Pb [60, 181, 59]

Aktywność ^{210}Po obliczono ze wzoru:

$$A_i = \frac{I_i}{e_i \cdot Y_i} \pm SD_i \quad (1)$$

gdzie:

A_i – aktywność (Bq),

I_i – ilość zliczenia, zdefiniowane jako $N_i/t_p - N_i$ jest to ilość zliczeń ^{210}Po ,

t_p – czas zliczania ^{210}Po ,

e_i – wydajność detektora,

Y_i – wydajność odzysku,

SD_i – niepewność pomiarowa aktywności próbki.

Odzysk ^{210}Po obliczono z równania:

$$Y_i = \frac{I_i}{e_i \cdot s} \quad (2)$$

gdzie:

Y_i – wydajność odzysku,

I_i – ilość zliczeń ^{209}Po ,

s – aktywność wskaźnika odzysku ^{209}Po (Bq),

e_i – wydajność detektora.

Odchylenie standardowe dla wyniku pomiaru obliczono ze wzoru:

$$SD = \frac{A_0}{A_t} \cdot \frac{\sqrt{\frac{I_p}{t_p} + \frac{I_t}{t_t}}}{Y \cdot e} \quad (3)$$

gdzie:

A_0 – aktywność ^{210}Po w czasie depozycji,

A_t – aktywność ^{210}Po w czasie pomiaru,

I_p – ilość zliczeń,

I_t – ilość zliczeń tła,

t_p – czas pomiaru próbki,

t_t – czas zliczania tła,

Y – odzysk,

e – wydajność detektora.

Aktywność ^{210}Po obliczono z zależności:

$$A_0 = A_t \cdot \exp\left[\frac{t \cdot \ln 2}{T}\right] = A_t \cdot \exp(0.00502 \cdot t)$$

gdzie:

(4)

A_0 – aktywność ^{210}Po w czasie depozycji,

A_t – aktywność ^{210}Po podczas pomiaru,

t – czas między depozycją, a końcem pomiarów (dni),

T – czas połowicznego rozpadu ^{210}Po .

Aktywność ^{210}Pb obliczono ze wzoru:

$$A_0(^{210}\text{Pb}) = \left[\frac{A_2(^{210}\text{Po})}{1 - \exp[-k(t_2 - t_1)]} \right]$$

(5)

gdzie:

A_0 – aktywność ^{210}Pb w czasie poboru próbki,

$A_2(^{210}\text{Po})$ – aktywność ^{210}Po pochodząca z rozpadu ^{210}Pb ,

t_1 – czas między poborem próbki, a pierwszym pomiarem,

t_2 – czas między poborem próbki, a drugim pomiarem,

k – stała rozpadu ^{210}Po .

Dawkę roczną od ^{210}Po i ^{210}Pb dla poszczególnych grup wiekowych policzono, korzystając ze wzoru:

$$\text{CED} = A \times I_R \times D_F$$

(6)

gdzie:

CED – roczna dawka od spożycia (μSv),

A – stężenie ^{210}Po w próbce,

I_R – współczynnik konwersji od spożycia ^{210}Po dla poszczególnych grup wiekowych [186]:

- dzieci do 1 roku życia $8,8 \times 10^{-6} \mu\text{Sv/Bq } ^{210}\text{Po}$,
- dzieci do 12 roku życia $2,6 \times 10^{-6} \mu\text{Sv/Bq } ^{210}\text{Po}$,
- dorośli $1,2 \times 10^{-6} \mu\text{Sv/Bq } ^{210}\text{Po}$,
- dzieci do 1 roku życia $3,6 \times 10^{-6} \mu\text{Sv/Bq } ^{210}\text{Pb}$,
- dzieci do 10 roku życia $1,9 \times 10^{-6} \mu\text{Sv/Bq } ^{210}\text{Pb}$,
- dorośli $6,9 \times 10^{-7} \mu\text{Sv/Bq } ^{210}\text{Pb}$.

D_F – średnie roczne spożycie produktów rybnych w danym przedziale wiekowym [187]
przy założeniu następującego spożycia ryb dla mieszkańców Europy:

- dzieci do 1 roku życia ok. 5 kg/rok,
- dzieci do 10 roku życia ok. 10 kg/rok,
- dorośli ok. 15 kg/rok.

5. WYNIKI OZNACZEŃ ^{210}Po I ^{210}Pb W ANALIZOWANYCH PRÓBKACH MIĘCZAKÓW, ŚWIEŻYCH RYB I PRODUKTÓW KONSERWOWYCH ORAZ ICH DYSKUSJA

Uzyskane wyniki badań stężenia izotopów ^{210}Po i ^{210}Pb oraz wartości rocznej dawki efektywnej od spożycia świeżych ryb i produktów rybnych oraz mięczaków zestawiono w tabelach 7, 8, 9 i 10.

Tabela 7. Stężenia ^{210}Po [Bq/kg] i roczne dawki skuteczne dla ^{210}Po od spożycia ryb świeżych i mięczaków

Gatunek	Pochodzenie	Stężenie ^{210}Po Bq/kg $\pm$ SD	Dawka od ^{210}Po $\mu\text{Sv}/\text{rok}$ dzieci od 1 do 2 roku życia	Dawka od ^{210}Po $\mu\text{Sv}/\text{rok}$ dzieci od 7 do 12 roku życia	Dawka od ^{210}Po $\mu\text{Sv}/\text{rok}$ dorośli
Dorsz	Dziki	0,127 $\pm$ 0,001	0,014	0,008	0,006
Dorsz	Dziki	0,077 $\pm$ 0,001	0,008	0,005	0,003
Sandacz	Dziki	0,252 $\pm$ 0,005	0,028	0,016	0,011
Sandacz	Dziki	0,214 $\pm$ 0,004	0,023	0,014	0,010
Sandacz	Dziki	0,053 $\pm$ 0,001	0,006	0,003	0,002
Sandacz	Dziki	0,038 $\pm$ 0,001	0,004	0,002	0,002
Szczupak	Dziki	0,075 $\pm$ 0,002	0,008	0,005	0,003
Szczupak	Dziki	0,048 $\pm$ 0,002	0,005	0,003	0,002
Szczupak	Dziki	0,159 $\pm$ 0,005	0,017	0,010	0,007
Okoń	Dziki	0,088 $\pm$ 0,002	0,010	0,006	0,004
Okoń	Dziki	0,154 $\pm$ 0,003	0,017	0,010	0,007
Okoń	Dziki	0,148 $\pm$ 0,003	0,016	0,010	0,007
Okoń	Dziki	0,028 $\pm$ 0,001	0,003	0,002	0,001
Łosoś atlantycki	Akwakultura	0,023 $\pm$ 0,001	0,003	0,001	0,001
Mintaj	Dziki	0,035 $\pm$ 0,001	0,004	0,002	0,002
Mintaj	Dziki	0,042 $\pm$ 0,001	0,005	0,003	0,002
Mintaj	Dziki	0,023 $\pm$ 0,001	0,003	0,002	0,001
Mintaj	Dziki	0,065 $\pm$ 0,001	0,007	0,004	0,003
Mintaj	Dziki	0,037 $\pm$ 0,001	0,004	0,002	0,002
Mintaj	Dziki	0,049 $\pm$ 0,001	0,005	0,003	0,002
Mintaj	Dziki	0,029 $\pm$ 0,001	0,003	0,002	0,001
Makreła	Dziki	0,221 $\pm$ 0,002	0,024	0,014	0,010
Makreła	Dziki	0,162 $\pm$ 0,003	0,018	0,010	0,007
Makreła	Dziki	0,299 $\pm$ 0,008	0,033	0,019	0,013
Makreła	Dziki	0,164 $\pm$ 0,002	0,018	0,011	0,007

Tuńczyk	Dziki	$0,156 \pm 0,005$	0,017	0,010	0,007
Tuńczyk	Dziki	$0,105 \pm 0,002$	0,011	0,007	0,005
Śledź atlantycki	Dziki	$0,088 \pm 0,002$	0,010	0,006	0,004
Śledź atlantycki	Dziki	$0,085 \pm 0,002$	0,009	0,005	0,004
Śledź atlantycki	Dziki	$0,127 \pm 0,003$	0,014	0,008	0,006
Śledź atlantycki	Dziki	$0,040 \pm 0,001$	0,004	0,003	0,002
Miętus nowozelandzki	Dziki	$26,144 \pm 0,051$	2,851	1,685	1,166
Omulek śródziemnomorski żywy	Akwakultura	$17,159 \pm 0,063$	1,871	1,106	0,766
Omulek śródziemnomorski żywy	Akwakultura	$20,432 \pm 0,074$	2,228	1,317	0,912
Omulek śródziemnomorski żywy	Akwakultura	$23,848 \pm 0,082$	2,601	1,537	1,064
Omulek śródziemnomorski żywy	Akwakultura	$0,024 \pm 0,001$	0,003	0,002	0,001
Pstrąg tęczowy	Akwakultura	$0,041 \pm 0,001$	0,004	0,003	0,002
Pstrąg tęczowy	Akwakultura	$0,026 \pm 0,001$	0,003	0,002	0,001
Pstrąg tęczowy	Akwakultura	$0,023 \pm 0,001$	0,002	0,001	0,001
Pstrąg tęczowy	Akwakultura	$0,018 \pm 0,001$	0,002	0,001	0,001
Łupacz	Dziki	$0,058 \pm 0,001$	0,006	0,004	0,003
Łupacz	Dziki	$0,033 \pm 0,001$	0,004	0,002	0,001
Łupacz	Dziki	$0,055 \pm 0,001$	0,006	0,004	0,002
Dorsz	Dziki	$0,083 \pm 0,001$	0,009	0,005	0,004
Dorsz	Dziki	$0,076 \pm 0,002$	0,008	0,005	0,003
Dorsz	Dziki	$0,141 \pm 0,010$	0,015	0,009	0,006
Dorsz	Dziki	$1,582 \pm 0,020$	0,173	0,102	0,071
Śledź bałtycki	Dziki	$5,274 \pm 0,033$	0,575	0,340	0,235
Śledź bałtycki	Dziki	$3,255 \pm 0,013$	0,355	0,210	0,145
Śledź bałtycki	Dziki	$3,864 \pm 0,028$	0,421	0,249	0,172
Śledź bałtycki	Dziki	$1,868 \pm 0,005$	0,204	0,120	0,083
Śledź bałtycki	Dziki	$2,648 \pm 0,017$	0,289	0,171	0,118
Śledź bałtycki	Dziki	$3,271 \pm 0,027$	0,357	0,211	0,146
Śledź bałtycki	Dziki	$4,959 \pm 0,042$	0,541	0,320	0,221
Śledź bałtycki	Dziki	$5,280 \pm 0,036$	0,576	0,340	0,236

Stężenie ^{210}Po w rybach świeżych i mięczakach przyjmowało wartości od $0,018 \pm 0,001$ Bq/kg do $26,144 \pm 0,001$ Bq/kg, z wartością średnią $2,243 \pm 5,801$ Bq/kg. Największe stężenie analizowanego radionuklidu zmierzono dla miętusa nowozelandzkiego, podczas gdy najmniejsze dla pstrąga tęczowego (Tabela 7). Wartości rocznej dawki skutecznej dla tego nuklidu, dostarczane do organizmu w wyniku spożywania świeżych produktów, mieściły się w przedziale od $0,001 \mu\text{Sv/rok}$ do $2,851 \mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,244 \pm 0,632 \mu\text{Sv/rok}$. Stężenie ^{210}Po w poszczególnych gatunkach świeżych ryb i mięczaków przyjmowało wartości:

- od $1,582 \pm 0,001$ Bq/kg do $0,077 \pm 0,001$ Bq/kg, z wartością średnią $0,348 \pm 0,605$ Bq/kg dla dorsza,
- $0,023 \pm 0,002$ Bq/kg dla łososa atlantyckiego,
- od $0,033 \pm 0,002$ Bq/kg do $0,058 \pm 0,002$ Bq/kg, z wartością średnią $0,048 \pm 0,013$ Bq/kg dla łupacza,
- od $0,162 \pm 0,001$ Bq/kg do $0,299 \pm 0,003$ Bq/kg, z wartością średnią $0,212 \pm 0,064$ Bq/kg dla makreli,
- $26,144 \pm 0,001$ Bq/kg dla miętusa nowozelandzkiego,
- od $0,023 \pm 0,002$ Bq/kg do $0,065 \pm 0,001$ Bq/kg, z wartością średnią $0,040 \pm 0,013$ Bq/kg dla mintaja,
- od $0,028 \pm 0,005$ Bq/kg do $0,154 \pm 0,003$ Bq/kg, z wartością średnią $0,104 \pm 0,059$ Bq/kg dla okonia,
- od $0,024 \pm 0,003$ Bq/kg do $23,848 \pm 0,002$ Bq/kg, z wartością średnią $15,366 \pm 10,586$ Bq/kg dla omułka śródziemnomorskiego,
- od $0,018 \pm 0,074$ Bq/kg do $0,041 \pm 0,001$ Bq/kg, z wartością średnią $0,027 \pm 0,010$ Bq/kg dla pstrąga tęczowego,
- od $0,038 \pm 0,001$ Bq/kg do $0,252 \pm 0,082$ Bq/kg, z wartością średnią $0,139 \pm 0,109$ Bq/kg dla sandacza,
- od $0,048 \pm 0,001$ Bq/kg do $0,159 \pm 0,001$ Bq/kg, z wartością średnią $0,094 \pm 0,058$ Bq/kg dla szczupaka,
- od $0,040 \pm 0,002$ Bq/kg do $0,127 \pm 0,001$ Bq/kg, z wartością średnią $0,085 \pm 0,035$ Bq/kg dla śledzia atlantyckiego,
- od $1,868 \pm 0,027$ Bq/kg do $5,280 \pm 0,010$ Bq/kg, z wartością średnią $3,802 \pm 1,272$ Bq/kg dla śledzia bałtyckiego,

- od $0,105 \pm 0,036$ Bq/kg do $0,156 \pm 0,042$ Bq/kg, z wartością średnią $0,131 \pm 0,036$ Bq/kg dla tuńczyka.

Wartości rocznej dawki efektywnej dla tego nuklidu, pochodzące od jego spożycia, mieściły się w przedziale:

- od $0,003$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $0,014$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,007$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla dorsza,
- od $0,001$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $0,003$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,002$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla łososia atlantyckiego,
- od $0,001$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $0,006$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,003$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla łupacza,
- od $0,007$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $0,033$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,015$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla makreli,
- $1,166$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $2,851$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $1,900$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla miętusa nowozelandzkiego,
- od $0,001$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $0,007$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,003$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla mintaja,
- od $0,001$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $0,017$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,008$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla okonia,
- od $0,001$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $2,601$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $1,117$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla omułka śródziemnomorskiego,
- od $0,001$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $0,004$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,002$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla pstrąga tęczowego,
- od $0,002$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $0,028$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,010$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla sandacza,
- od $0,002$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $0,017$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,007$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla szczupaka,
- od $0,002$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $0,014$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,006$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla śledzia atlantyckiego,
- od $0,083$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $0,576$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,276$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla śledzia bałtyckiego,
- od $0,005$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $0,017$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,010$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla tuńczyka.

Średnie wartości rocznej dawki efektywnej od spożycia świeżych ryb i mięczaków dla poszczególnych grup wiekowych dla tego izotopu wynosiły $0,244$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla dzieci od 1 do 2 roku życia, $0,145$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla dzieci od 7 do 12 roku życia i $0,100$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla osób dorosłych.

Tabela 8. Stężenia ^{210}Pb [Bq/kg] i wartości stosunku aktywności $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ oraz roczne dawki efektywne dla ^{210}Pb od spożycia świeżych ryb i mięczaków

Gatunek	Pochodzenie	Stężenie ^{210}Po Bq/kg $\pm$ SD	Stężenie ^{210}Pb Bq/kg $\pm$ SD2	$^{210}\text{Po} / ^{210}\text{Pb}$	Dawka ^{210}Pb $\mu\text{Sv}/\text{rok}$ dla dzieci od 1 do 2 roku życia	Dawka ^{210}Pb $\mu\text{Sv}/\text{rok}$ dla dzieci od 7 do 12 roku życia	Dawka ^{210}Pb $\mu\text{Sv}/\text{rok}$ dla osób dorosłych
Dorsz	Dziki	0,127 $\pm$ 0,001	0,031 $\pm$ 0,001	4,1	0,001	0,001	0,003
Dorsz	Dziki	0,077 $\pm$ 0,001	0,101 $\pm$ 0,001	0,8	0,004	0,005	0,009
Szczupak	Dziki	0,075 $\pm$ 0,002	0,031 $\pm$ 0,002	2,4	0,001	0,001	0,003
Szczupak	Dziki	0,048 $\pm$ 0,002	0,02 $\pm$ 0,002	2,5	0,001	0,001	0,002
Szczupak	Dziki	0,159 $\pm$ 0,005	0,061 $\pm$ 0,005	2,6	0,003	0,003	0,006
Okoń	Dziki	0,148 $\pm$ 0,003	0,419 $\pm$ 0,003	0,4	0,019	0,020	0,040
Mintaj	Dziki	0,065 $\pm$ 0,001	0,055 $\pm$ 0,001	1,2	0,002	0,003	0,005
Mintaj	Dziki	0,037 $\pm$ 0,001	0,039 $\pm$ 0,001	0,9	0,002	0,002	0,004
Mintaj	Dziki	0,049 $\pm$ 0,001	0,036 $\pm$ 0,001	1,4	0,002	0,002	0,003
Makrela	Dziki	0,221 $\pm$ 0,002	0,081 $\pm$ 0,002	2,7	0,004	0,004	0,008
Makrela	Dziki	0,162 $\pm$ 0,003	0,143 $\pm$ 0,003	1,1	0,006	0,007	0,014
Makrela	Dziki	0,164 $\pm$ 0,002	0,037 $\pm$ 0,002	4,5	0,002	0,002	0,003
Tuńczyk	Dziki	0,105 $\pm$ 0,002	0,106 $\pm$ 0,002	1,0	0,005	0,005	0,010
Śledź atlantycki	Dziki	0,088 $\pm$ 0,002	0,033 $\pm$ 0,002	2,7	0,001	0,002	0,003
Śledź atlantycki	Dziki	0,040 $\pm$ 0,001	0,008 $\pm$ 0,001	5,2	0,001	0,001	0,001
Miętus nowozelandzki	Dziki	26,144 $\pm$ 0,051	0,808 $\pm$ 0,051	32,4	0,036	0,038	0,076

Omulek śródziemnomorski żywy	Akwakultura	$23,848 \pm 0,082$	$2,185 \pm 0,082$	10,9	0,097	0,103	0,206
Omulek śródziemnomorski żywy	Akwakultura	$0,024 \pm 0,001$	$0,02 \pm 0,001$	1,2	0,001	0,001	0,002
Pstrąg tęczowy	Akwakultura	$0,041 \pm 0,001$	$0,031 \pm 0,001$	1,3	0,001	0,001	0,003
Pstrąg tęczowy	Akwakultura	$0,023 \pm 0,001$	$0,046 \pm 0,001$	0,5	0,002	0,002	0,004
Łupacz	Dziki	$0,058 \pm 0,001$	$0,011 \pm 0,001$	5,2	0,000	0,001	0,001
Łupacz	Dziki	$0,033 \pm 0,001$	$0,053 \pm 0,001$	0,6	0,002	0,002	0,005
Łupacz	Dziki	$0,055 \pm 0,001$	$0,04 \pm 0,001$	1,4	0,002	0,002	0,004
Dorsz	Dziki	$0,076 \pm 0,002$	$0,03 \pm 0,002$	2,6	0,001	0,001	0,003
Śledź bałtycki	Dziki	$5,274 \pm 0,033$	$0,132 \pm 0,033$	39,8	0,006	0,006	0,012
Śledź bałtycki	Dziki	$3,255 \pm 0,013$	$0,119 \pm 0,013$	27,3	0,005	0,006	0,011
Śledź bałtycki	Dziki	$3,864 \pm 0,028$	$0,317 \pm 0,028$	12,2	0,014	0,015	0,030
Śledź bałtycki	Dziki	$1,868 \pm 0,005$	$0,139 \pm 0,005$	13,5	0,006	0,007	0,013
Śledź bałtycki	Dziki	$5,280 \pm 0,036$	$0,118 \pm 0,036$	44,9	0,005	0,006	0,011

Stężenie ^{210}Pb w rybach świeżych i mięczakach mieściło się w przedziale od $0,008 \pm 0,001$ Bq/kg do $2,185 \pm 0,082$ Bq/kg, z wartością średnią $0,181 \pm 0,417$ Bq/kg. Największe stężenie analizowanego radionuklidu zmierzono dla omułka śródziemnomorskiego ($2,185 \pm 0,082$ Bq/kg), natomiast najmniejsze dla śledzia atlantyckiego ($0,008 \pm 0,001$ Bq/kg) (Tabela 8).

Wartości rocznej dawki skutecznej dla tego nuklidu, dostarczane do organizmu w wyniku spożywania świeżych ryb i mięczaków przyjmowały wartości od $0,001$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $0,206$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,007$ $\mu\text{Sv/rok}$. Stężenie ^{210}Pb w poszczególnych gatunkach świeżych ryb i mięczaków mieściło się w zakresie:

- od $0,030 \pm 0,002$ Bq/kg do $0,101 \pm 0,001$ Bq/kg, z wartością średnią $0,054 \pm 0,040$ Bq/kg dla dorsza,
- od $0,011 \pm 0,001$ Bq/kg do $0,053 \pm 0,001$ Bq/kg, z wartością średnią $0,035 \pm 0,021$ Bq/kg dla łupacza,
- od $0,037 \pm 0,002$ Bq/kg do $0,143 \pm 0,003$ Bq/kg, z wartością średnią $0,087 \pm 0,021$ Bq/kg dla makreli,
- $0,808 \pm 0,051$ Bq/kg dla miętusa nowozelandzkiego,
- od $0,036 \pm 0,001$ Bq/kg do $0,055 \pm 0,001$ Bq/kg, z wartością średnią $0,043 \pm 0,103$ Bq/kg dla mintaja,
- $0,419 \pm 0,003$ Bq/kg dla okonia,
- od $0,020 \pm 0,001$ Bq/kg do $2,185 \pm 0,082$ Bq/kg, z wartością średnią $1,103 \pm 1,531$ Bq/kg dla omułka śródziemnomorskiego,
- od $0,031 \pm 0,001$ Bq/kg do $0,046 \pm 0,001$ Bq/kg, z wartością średnią $0,038 \pm 0,010$ Bq/kg dla pstrąga tęczowego,
- od $0,020 \pm 0,002$ Bq/kg do $0,061 \pm 0,005$ Bq/kg, z wartością średnią $0,037 \pm 0,021$ Bq/kg dla szczupaka,
- od $0,008 \pm 0,001$ Bq/kg do $0,033 \pm 0,002$ Bq/kg, z wartością średnią $0,020 \pm 0,017$ Bq/kg dla śledzia atlantyckiego,
- od $0,118 \pm 0,036$ Bq/kg do $0,317 \pm 0,028$ Bq/kg, z wartością średnią $0,165 \pm 0,008$ Bq/kg dla śledzia bałtyckiego
- $0,106 \pm 0,002$ Bq/kg dla tuńczyka.

Wartości rocznej dawki efektywnej od spożycia świeżych ryb i mięczaków dla tego nuklidu mieściły się w przedziale:

- od 0,001 $\mu\text{Sv/rok}$ do 0,009 $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią 0,003 $\mu\text{Sv/rok}$ dla dorsza,
- od 0,004 $\mu\text{Sv/rok}$ do 0,005 $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią 0,002 $\mu\text{Sv/rok}$ dla łupacza,
- od 0,006 $\mu\text{Sv/rok}$ do 0,014 $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią 0,005 $\mu\text{Sv/rok}$ dla makreli,
- od 0,036 $\mu\text{Sv/rok}$ do 0,076 $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią 0,050 $\mu\text{Sv/rok}$ dla miętusa nowozelandzkiego,
- od 0,002 $\mu\text{Sv/rok}$ do 0,005 $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią 0,002 $\mu\text{Sv/rok}$ dla mintaja,
- od 0,019 $\mu\text{Sv/rok}$ do 0,040 $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią 0,026 $\mu\text{Sv/rok}$ dla okonia,
- od 0,001 $\mu\text{Sv/rok}$ do 0,206 $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią 0,068 $\mu\text{Sv/rok}$ dla omułka śródziemnomorskiego,
- od 0,001 $\mu\text{Sv/rok}$ do 0,004 $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią 0,002 $\mu\text{Sv/rok}$ dla pstrąga tęczowego,
- od 0,001 $\mu\text{Sv/rok}$ do 0,006 $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią 0,002 $\mu\text{Sv/rok}$ dla szczupaka,
- od 0,001 $\mu\text{Sv/rok}$ do 0,003 $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią 0,001 $\mu\text{Sv/rok}$ dla śledzia atlantyckiego,
- od 0,005 $\mu\text{Sv/rok}$ do 0,299 $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią 0,010 $\mu\text{Sv/rok}$ dla śledzia bałtyckiego,
- od 0,004 $\mu\text{Sv/rok}$ do 0,010 $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią 0,006 $\mu\text{Sv/rok}$ dla tuńczyka.

Średnie wartości rocznej dawki efektywnej od spożycia świeżych ryb i mięczaków dla poszczególnych grup wiekowych dla tego izotopu kształtowały się na poziomie 0,008 $\mu\text{Sv/rok}$ dla dzieci od 1 do 2 roku życia, 0,008 $\mu\text{Sv/rok}$ dla dzieci od 7 do 12 roku życia i 0,017 dla osób dorosłych.

Tabela 9. Stężenie i wartości rocznej dawki efektywnej dla ^{210}Po pochodzące ze spożycia konserwowanej żywności pochodzenia rybnego i mięczaków

Gatunek	Rodzaj zalewy	Stężenie ^{210}Po Bq/kg $\pm$ SD	Dawka od ^{210}Po $\mu\text{Sv/rok}$ dla dzieci od 1 do 2 roku życia	Dawka od ^{210}Po $\mu\text{Sv/rok}$ dla dzieci od 7 do 12 roku życia	Dawka od ^{210}Po $\mu\text{Sv/rok}$ dla osób dorosłych
Makrela	Olej	0,180 $\pm$ 0,089	0,02	0,012	0,008
Makrela	Olej	0,249 $\pm$ 0,200	0,03	0,016	0,011
Śledź	Olej	0,868 $\pm$ 0,206	0,09	0,056	0,039
Śledź	Olej	0,387 $\pm$ 0,849	0,04	0,025	0,017
Tuńczyk	Sos własny/woda	4,776 $\pm$ 1,175	0,52	0,308	0,213
Tuńczyk	Sos własny/woda	0,752 $\pm$ 0,115	0,08	0,048	0,034
Makrela	Olej	0,136 $\pm$ 0,190	0,01	0,009	0,006
Makrela	Olej	0,104 $\pm$ 0,072	0,01	0,007	0,005
Tuńczyk	Sos własny/woda	0,793 $\pm$ 0,054	0,09	0,051	0,035
Tuńczyk	Sos własny/woda	4,978 $\pm$ 0,618	0,54	0,321	0,222
Śledź	Olej	0,064 $\pm$ 0,131	0,01	0,004	0,003
Śledź	Olej	0,138 $\pm$ 0,149	0,02	0,009	0,006
Tuńczyk	Sos własny/woda	4,898 $\pm$ 0,942	0,53	0,316	0,219
Tuńczyk	Sos własny/woda	5,796 $\pm$ 0,615	0,63	0,374	0,259
Tuńczyk	Olej	2,907 $\pm$ 0,567	0,32	0,187	0,130
Tuńczyk	Olej	2,012 $\pm$ 0,897	0,22	0,130	0,090
Tuńczyk	Olej	2,352 $\pm$ 0,788	0,26	0,152	0,105
Tuńczyk	Olej	5,106 $\pm$ 2,744	0,56	0,329	0,228
Tuńczyk	Sos własny/woda	7,061 $\pm$ 0,916	0,77	0,455	0,315
Tuńczyk	Olej	1,179 $\pm$ 0,409	0,13	0,076	0,053
Tuńczyk	Olej	0,838 $\pm$ 0,570	0,09	0,054	0,037
Makrela	Olej	0,238 $\pm$ 0,146	0,03	0,015	0,011
Makrela	Olej	0,263 $\pm$ 0,145	0,03	0,017	0,012
Śledź	Olej	0,492 $\pm$ 0,155	0,05	0,032	0,022
Śledź	Olej	0,425 $\pm$ 0,210	0,05	0,027	0,019
Szprot	Olej	7,443 $\pm$ 1,884	0,81	0,480	0,332
Szprot	Olej	7,977 $\pm$ 1,210	0,87	0,514	0,356
Sardynka	Olej	2,451 $\pm$ 0,976	0,27	0,158	0,109
Sardynka	Olej	3,135 $\pm$ 0,739	0,34	0,202	0,140
Śledź	Olej	0,387 $\pm$ 0,188	0,04	0,025	0,017
Śledź	Olej	0,365 $\pm$ 0,193	0,04	0,024	0,016
Śledź	Olej	0,525 $\pm$ 0,241	0,06	0,034	0,023
Śledź	Olej	0,428 $\pm$ 0,284	0,05	0,028	0,019

Makrela	Sos własny/woda	$0,499 \pm 0,290$	0,05	0,032	0,022
Makrela	Sos własny/woda	$0,217 \pm 0,056$	0,02	0,014	0,010
Sardynka	Olej	$9,325 \pm 1,367$	1,02	0,601	0,416
Sardynka	Olej	$9,097 \pm 1,006$	0,99	0,586	0,406
Sardynka	Olej	$4,557 \pm 0,677$	0,50	0,294	0,203
Sardynka	Olej	$11,537 \pm 3,419$	1,26	0,744	0,515
Sardynka	Olej	$40,518 \pm 2,716$	4,42	2,611	1,808
Tuńczyk	Olej	$10,313 \pm 1,338$	1,12	0,665	0,460
Tuńczyk	Olej	$14,574 \pm 1,464$	1,59	0,939	0,650
Tuńczyk	Sos własny/woda	$18,184 \pm 1,641$	1,98	1,172	0,811
Tuńczyk	Sos własny/woda	$1,02 \pm 0,430$	0,11	0,066	0,046
Tuńczyk	Olej	$18,002 \pm 1,528$	1,96	1,160	0,803
Tuńczyk	Olej	$27,285 \pm 4,222$	2,98	1,758	1,217
Dorsz	Sos własny/woda	$0,815 \pm 0,150$	0,09	0,053	0,036
Dorsz	Sos własny/woda	$7,962 \pm 0,367$	0,87	0,513	0,355
Sardynka	Sos własny/woda	$1,389 \pm 0,435$	0,15	0,090	0,062
Sardynka	Sos własny/woda	$1,166 \pm 0,478$	0,13	0,075	0,052
Makrela	Olej	$6,533 \pm 0,967$	0,71	0,421	0,291
Makrela	Olej	$8,096 \pm 0,996$	0,88	0,522	0,361
Śledź	Olej	$0,420 \pm 0,163$	0,05	0,027	0,019
Śledź	Olej	$0,290 \pm 0,198$	0,03	0,019	0,013
Makrela	Olej	$1,167 \pm 0,571$	0,13	0,075	0,052
Makrela	Olej	$0,876 \pm 0,210$	0,10	0,056	0,039
Śledź	Olej	$0,402 \pm 0,099$	0,04	0,026	0,018
Makrela	Olej	$0,464 \pm 0,255$	0,05	0,030	0,021
Makrela	Olej	$2,847 \pm 0,157$	0,31	0,183	0,127
Makrela	Olej	$1,068 \pm 0,524$	0,12	0,069	0,048
Makrela	Olej	$0,588 \pm 0,226$	0,06	0,038	0,026
Tuńczyk	Sos własny/woda	$2,149 \pm 0,470$	0,23	0,139	0,096
Tuńczyk	Sos własny/woda	$4,661 \pm 0,777$	0,51	0,300	0,208
Szprot	Olej	$4,151 \pm 1,010$	0,45	0,268	0,185
Szprot	Olej	$4,304 \pm 0,640$	0,47	0,277	0,192
Pstrąg	Brak zalewy	$4,247 \pm 1,163$	0,46	0,274	0,189
Pstrąg	Brak zalewy	$0,289 \pm 0,136$	0,03	0,019	0,013
Sardynka	Olej	$4,827 \pm 1,196$	0,53	0,311	0,215
Sardynka	Olej	$13,788 \pm 1,114$	1,50	0,889	0,615
Dorsz	Olej	$0,620 \pm 0,236$	0,07	0,040	0,028

Dorsz	Olej	$1,602 \pm 0,268$	0,17	0,103	0,071
Tuńczyk	Olej	$11,247 \pm 1,428$	1,23	0,725	0,502
Tuńczyk	Olej	$8,040 \pm 1,255$	0,88	0,518	0,359
Sardynka	Olej	$13,767 \pm 1,663$	1,50	0,887	0,614
Sardynka	Olej	$10,874 \pm 0,899$	1,19	0,701	0,485
Sercówka	Sos własny/woda	$4,519 \pm 0,493$	0,49	0,291	0,202
Sercówka	Sos własny/woda	$16,122 \pm 0,317$	1,76	1,039	0,719
Kalmar	Olej	$1,610 \pm 0,661$	0,18	0,104	0,072
Kalmar	Olej	$2,678 \pm 0,493$	0,29	0,173	0,119
Małż	Olej	$25,894 \pm 1,642$	2,82	1,669	1,155
Małż	Olej	$15,954 \pm 0,946$	1,74	1,028	0,712
Sum afrykański	Olej	$0,139 \pm 0,056$	0,02	0,009	0,006
Sum afrykański	Olej	$0,120 \pm 0,055$	0,01	0,008	0,005
Małż	Sos własny/woda	$3,338 \pm 0,679$	0,36	0,215	0,149
Omułek jadalny	Sos własny/woda	$20,037 \pm 1,414$	2,19	1,291	0,894
Omułek jadalny	Sos własny/woda	$18,106 \pm 1,638$	1,97	1,167	0,808
Ośmiornica	Olej	$1,868 \pm 0,436$	0,20	0,120	0,083
Ośmiornica	Olej	$32,295 \pm 2,548$	3,52	2,081	1,441
Omułek jadalny	Olej	$3,609 \pm 0,574$	0,39	0,233	0,161
Omułek jadalny	Olej	$23,286 \pm 1,515$	2,54	1,501	1,039
Sardynka	Olej	$0,072 \pm 0,153$	0,01	0,005	0,003
Sardynka	Olej	$34,161 \pm 4,289$	3,73	2,202	1,524
Śledź	Olej	$4,030 \pm 1,119$	0,44	0,260	0,180
Śledź	Olej	$5,390 \pm 0,617$	0,59	0,347	0,241
Śledź	Olej	$0,495 \pm 0,23$	0,05	0,032	0,022
Śledź	Olej	$1,925 \pm 0,819$	0,21	0,124	0,086
Łosoś norweski	Brak zalewy	$0,445 \pm 0,184$	0,05	0,029	0,020
Łosoś norweski	Brak zalewy	$0,167 \pm 0,084$	0,02	0,011	0,007
Tuńczyk	Olej	$0,244 \pm 0,106$	0,03	0,016	0,011
Tuńczyk	Sos własny/woda	$0,653 \pm 0,09$	0,07	0,042	0,029
Tuńczyk	Olej	$2,026 \pm 0,599$	0,22	0,131	0,090
Tuńczyk	Olej	$1,579 \pm 0,261$	0,17	0,102	0,070
Łosoś jeziorowy	Sos własny/woda	$0,032 \pm 0,027$	0,00	0,002	0,001
Łosoś jeziorowy	Sos własny/woda	$0,134 \pm 0,067$	0,01	0,009	0,006

Makrela	Olej	$0,286 \pm 0,072$	0,03	0,018	0,013
Tuńczyk	Sos własny/woda	$0,805 \pm 0,349$	0,09	0,052	0,036
Tuńczyk	Sos własny/woda	$0,495 \pm 0,067$	0,05	0,032	0,022
Tuńczyk	Olej	$3,307 \pm 0,252$	0,36	0,213	0,148
Sardynka	Olej	$7,831 \pm 1,304$	0,85	0,505	0,349
Sardynka	Olej	$10,994 \pm 1,425$	1,20	0,709	0,491
Sardynka	Olej	$7,046 \pm 0,447$	0,77	0,454	0,314
Sardynka	Olej	$7,923 \pm 0,673$	0,86	0,511	0,353

Średnie stężenie ^{210}Po w konserwowanej żywności pochodzenia rybnego i mięczakach przyjmowało wartości od $0,032 \pm 0,027$ Bq/kg do $40,518 \pm 2,716$ Bq/kg, z wartością średnią $5,474 \pm 7,791$ Bq/kg. Największe stężenie analizowanego radionuklidu zmierzono dla sardynki, podczas gdy najmniejsze dla łososia jeziornego (Tabela 9). Średnie stężenie ^{210}Po w konserwowanej żywności, w zależności od rodzaju zalewy, w jakiej przechowywano ryby i mięczaki przyjmowało wartości $1,287 \pm 1,976$ Bq/kg dla ryb mielonych, bez zalewy, $5,982 \pm 8,417$ Bq/kg dla ryb w oleju oraz $5,302 \pm 6,092$ Bq/kg dla ryb w sosie własnym. Wartości rocznej dawki skutecznej dla tego nuklidu, dostarczane do organizmu w wyniku spożywania żywności konserwowanej, mieściły się w przedziale od $0,001$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $4,420$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,400$ $\mu\text{Sv/rok}$. Stężenie ^{210}Po w poszczególnych gatunkach rybnej żywności konserwowanej i mięczakach przyjmowało wartości:

- od $0,620 \pm 0,236$ Bq/kg do $7,962 \pm 0,367$ Bq/kg, z wartością średnią $2,750 \pm 3,500$ Bq/kg dla dorsza,
- od $1,610 \pm 0,661$ Bq/kg do $2,678 \pm 0,493$ Bq/kg, z wartością średnią $2,144 \pm 0,756$ Bq/kg dla kalmara,
- od $0,032 \pm 0,027$ Bq/kg do $0,134 \pm 0,067$ Bq/kg, z wartością średnią $0,083 \pm 0,072$ Bq/kg dla łososia jeziornego,
- od $0,167 \pm 0,084$ Bq/kg do $0,445 \pm 0,184$ Bq/kg, z wartością średnią $0,306 \pm 0,197$ Bq/kg dla łososia norweskiego,
- od $0,104 \pm 0,072$ Bq/kg do $8,096 \pm 0,996$ Bq/kg, z wartością średnią $1,401 \pm 2,338$ Bq/kg dla makreli,
- od $3,338 \pm 0,679$ Bq/kg do $25,894 \pm 1,642$ Bq/kg, z wartością średnią $15,062 \pm 11,304$ Bq/kg dla małża,

- od $3,609 \pm 0,574$ Bq/kg do $23,286 \pm 1,515$ Bq/kg, z wartością średnią $16,260 \pm 8,700$ Bq/kg dla omułka jadalnego,
- od $1,868 \pm 0,436$ Bq/kg do $32,295 \pm 2,548$ Bq/kg, z wartością średnią $17,081 \pm 21,515$ Bq/kg dla ośmiornicy,
- od $0,289 \pm 0,136$ Bq/kg do $4,247 \pm 1,163$ Bq/kg, z wartością średnią $2,268 \pm 2,798$ Bq/kg dla pstrąga
- od $0,072 \pm 0,153$ Bq/kg do $40,518 \pm 2,716$ Bq/kg, z wartością średnią $10,235 \pm 10,480$ Bq/kg dla sardynki,
- od $4,519 \pm 0,493$ Bq/kg do $16,122 \pm 0,317$ Bq/kg, z wartością średnią $10,235 \pm 8,204$ Bq/kg dla sercówki,
- od $0,120 \pm 0,055$ Bq/kg do $0,139 \pm 0,056$ Bq/kg, z wartością średnią $0,129 \pm 0,013$ Bq/kg dla suma afrykańskiego,
- od $4,151 \pm 1,010$ Bq/kg do $7,977 \pm 1,884$ Bq/kg, z wartością średnią $5,969 \pm 2,023$ Bq/kg dla szprota,
- od $0,064 \pm 0,131$ Bq/kg do $5,390 \pm 0,617$ Bq/kg, z wartością średnią $1,002 \pm 1,472$ Bq/kg dla śledzia,
- od $0,244 \pm 0,106$ Bq/kg do $27,285 \pm 4,222$ Bq/kg, z wartością średnią $5,601 \pm 6,477$ Bq/kg dla tuńczyka.

Wartości rocznej dawki efektywnej dla tego nuklidu pochodzące od spożycia przetworzonej żywności rybnej i mięczaków mieściły się w przedziale:

- od $0,030$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $0,870$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,200$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla dorsza,
- od $0,070$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $0,290$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,160$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla kalmara,
- od $0,001$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $0,040$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,010$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla łososia jeziorowego,
- od $0,010$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $0,050$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,020$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla łososia norweskiego,
- od $0,001$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $0,880$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,100$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla makreli,
- od $0,150$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $2,820$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $1,100$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla małża,
- od $0,160$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $2,540$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $1,180$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla omułka jadalnego,

- od 0,080 $\mu\text{Sv/rok}$ do 3,520 $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią 1,240 $\mu\text{Sv/rok}$ dla ośmiornicy,
- od 0,010 $\mu\text{Sv/rok}$ do 0,460 $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią 0,160 $\mu\text{Sv/rok}$ dla pstrąga,
- od 0,001 $\mu\text{Sv/rok}$ do 4,420 $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią 0,740 $\mu\text{Sv/rok}$ dla sardynki,
- od 0,200 $\mu\text{Sv/rok}$ do 1,760 $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią 0,750 $\mu\text{Sv/rok}$ dla sercówki,
- od 0,010 $\mu\text{Sv/rok}$ do 0,020 $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią 0,010 $\mu\text{Sv/rok}$ dla suma afrykańskiego,
- od 0,190 $\mu\text{Sv/rok}$ do 5,210 $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią 0,430 $\mu\text{Sv/rok}$ dla szprota,
- od 0,001 $\mu\text{Sv/rok}$ do 0,590 $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią 0,070 $\mu\text{Sv/rok}$ dla śledzia,
- od 0,030 $\mu\text{Sv/rok}$ do 2,980 $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią 0,610 $\mu\text{Sv/rok}$ dla tuńczyka.

Średnie wartości rocznej dawki efektywnej od spożycia przetworzonej żywności dla poszczególnych grup wiekowych dla tego izotopu wynosiły 0,600 $\mu\text{Sv/rok}$ dla dzieci od 1 do 2 roku życia, 0,353 $\mu\text{Sv/rok}$ dla dzieci od 7 do 12 roku życia i 0,244 $\mu\text{Sv/rok}$ dla osób dorosłych.

Tabela 10. Stężenia, wartości stosunku aktywności $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ oraz dawki roczne pochodzące od spożycia ^{210}Pb z konserwowanej żywności pochodzenia rybnego i z mięczaków

Gatunek	Rodzaj zalewy	Stężenie ^{210}Po Bq/kg	Stężenie ^{210}Pb Bq/kg $\pm$ SD	$^{210}\text{Po} / ^{210}\text{Pb}$	Dawka od ^{210}Pb $\mu\text{Sv}/\text{rok}$ dla dzieci od 1 do 2 roku życia	Dawka od ^{210}Pb $\mu\text{Sv}/\text{rok}$ dla dzieci od 7-12 roku życia	Dawka od ^{210}Pb $\mu\text{Sv}/\text{rok}$ dla osób dorosłych
Makrela	Olej	$0,180 \pm 0,089$	$0,013 \pm 0,112$	13,9	0,001	0,001	0,001
Śledź	Olej	$0,387 \pm 0,849$	$0,012 \pm 0,114$	32,5	0,001	0,001	0,001
Tuńczyk	Sos własny/woda	$4,776 \pm 1,175$	$0,101 \pm 0,191$	47,2	0,005	0,005	0,010
Makrela	Olej	$0,104 \pm 0,072$	$0,006 \pm 0,134$	17,5	0,000	0,000	0,001
Tuńczyk	Sos własny/woda	$0,793 \pm 0,054$	$0,012 \pm 0,078$	64,9	0,001	0,001	0,001
Tuńczyk	Sos własny/woda	$4,978 \pm 0,618$	$0,173 \pm 0,104$	28,8	0,008	0,008	0,016
Śledź	Olej	$0,138 \pm 0,149$	$0,010 \pm 0,074$	13,7	0,000	0,000	0,001
Tuńczyk	Olej	$2,907 \pm 0,567$	$0,091 \pm 0,124$	31,9	0,004	0,004	0,009
Tuńczyk	Olej	$2,012 \pm 0,897$	$0,091 \pm 0,192$	22,0	0,004	0,004	0,009
Tuńczyk	Olej	$2,352 \pm 0,788$	$0,048 \pm 0,103$	49,2	0,002	0,002	0,005
Tuńczyk	Olej	$5,106 \pm 2,744$	$0,055 \pm 0,062$	93,2	0,002	0,003	0,005
Tuńczyk	Sos własny/woda	$7,061 \pm 0,916$	$0,079 \pm 0,126$	88,9	0,004	0,004	0,007
Tuńczyk	Olej	$1,179 \pm 0,409$	$0,140 \pm 0,104$	8,4	0,006	0,007	0,013
Tuńczyk	Olej	$0,838 \pm 0,570$	$0,088 \pm 0,094$	9,6	0,004	0,004	0,008
Makrela	Olej	$0,238 \pm 0,146$	$0,079 \pm 0,119$	3,0	0,004	0,004	0,007

Śledź	Olej	$0,492 \pm 0,155$	$0,048 \pm 0,089$	10,3	0,002	0,002	0,005
Śledź	Olej	$0,425 \pm 0,210$	$0,011 \pm 0,083$	37,7	0,001	0,001	0,001
Sardynka	Olej	$3,135 \pm 0,739$	$0,236 \pm 0,169$	13,3	0,011	0,011	0,022
Śledź	Olej	$0,387 \pm 0,188$	$0,110 \pm 0,085$	3,5	0,005	0,005	0,010
Śledź	Olej	$0,365 \pm 0,193$	$0,067 \pm 0,103$	5,5	0,003	0,003	0,006
Śledź	Olej	$0,525 \pm 0,241$	$0,043 \pm 0,100$	12,1	0,002	0,002	0,004
Śledź	Olej	$0,428 \pm 0,284$	$0,062 \pm 0,100$	6,9	0,003	0,003	0,006
Makrela	Sos własny/woda	$0,499 \pm 0,29$	$0,041 \pm 0,110$	12,2	0,002	0,002	0,004
Makrela	Sos własny/woda	$0,217 \pm 0,056$	$0,08 \pm 0,070$	2,7	0,004	0,004	0,008
Sardynka	Olej	$9,097 \pm 1,006$	$1,246 \pm 0,242$	7,3	0,056	0,059	0,118
Sardynka	Olej	$4,557 \pm 0,677$	$0,949 \pm 0,131$	4,8	0,042	0,045	0,090
Sardynka	Olej	$11,537 \pm 3,419$	$1,340 \pm 0,086$	8,6	0,060	0,063	0,126
Sardynka	Olej	$40,518 \pm 2,716$	$1,406 \pm 0,157$	28,8	0,063	0,066	0,133
Tuńczyk	Sos własny/woda	$1,020 \pm 0,430$	$0,091 \pm 0,132$	11,2	0,004	0,004	0,009
Dorsz	Sos własny/woda	$0,815 \pm 0,150$	$0,731 \pm 0,515$	1,1	0,033	0,034	0,069
Sardynka	Sos własny/woda	$1,389 \pm 0,435$	$0,088 \pm 0,084$	15,9	0,004	0,004	0,008
Sardynka	Sos własny/woda	$1,166 \pm 0,478$	$0,272 \pm 0,153$	4,3	0,012	0,013	0,026
Makrela	Olej	$6,533 \pm 0,967$	$0,408 \pm 0,244$	16,0	0,018	0,019	0,038
Makrela	Olej	$8,096 \pm 0,996$	$0,151 \pm 0,165$	53,6	0,007	0,007	0,014
Śledź	Olej	$0,420 \pm 0,163$	$3,822 \pm 0,158$	0,1	0,171	0,180	0,361
Śledź	Olej	$0,290 \pm 0,198$	$0,065 \pm 0,109$	4,5	0,003	0,003	0,006

Makrela	Olej	$1,167 \pm 0,571$	$0,067 \pm 0,082$	17,3	0,003	0,003	0,006
Makrela	Olej	$0,876 \pm 0,21$	$0,038 \pm 0,097$	23,2	0,002	0,002	0,004
Makrela	Olej	$0,464 \pm 0,255$	$0,018 \pm 0,064$	26,5	0,001	0,001	0,002
Makrela	Olej	$2,847 \pm 0,157$	$0,042 \pm 0,11$	67,0	0,002	0,002	0,004
Makrela	Olej	$1,068 \pm 0,524$	$0,024 \pm 0,108$	43,7	0,001	0,001	0,002
Tuńczyk	Sos własny/woda	$4,661 \pm 0,777$	$0,063 \pm 0,111$	74,6	0,003	0,003	0,006
Pstrąg	Brak zalewy	$4,247 \pm 1,163$	$0,225 \pm 0,189$	18,9	0,010	0,011	0,021
Pstrąg	Brak zalewy	$0,289 \pm 0,136$	$0,081 \pm 0,119$	3,6	0,004	0,004	0,008
Dorsz	Olej	$0,620 \pm 0,236$	$0,591 \pm 0,163$	1,0	0,026	0,028	0,056
Dorsz	Olej	$1,602 \pm 0,268$	$0,152 \pm 0,117$	10,6	0,007	0,007	0,014
Tuńczyk	Olej	$8,040 \pm 1,255$	$0,131 \pm 0,179$	61,4	0,006	0,006	0,012
Sardynka	Olej	$10,874 \pm 0,899$	$0,580 \pm 0,249$	18,8	0,026	0,027	0,055
Sercówka	Sos własny/woda	$4,519 \pm 0,493$	$0,178 \pm 0,15$	25,4	0,008	0,008	0,017
Sercówka	Sos własny/woda	$16,122 \pm 0,317$	$1,052 \pm 0,219$	15,3	0,047	0,050	0,099
Kalmar	Olej	$1,610 \pm 0,661$	$1,085 \pm 0,265$	1,5	0,048	0,051	0,102
Kalmar	Olej	$2,678 \pm 0,493$	$0,975 \pm 0,063$	2,7	0,043	0,046	0,092
Małż	Olej	$25,894 \pm 1,642$	$0,980 \pm 1,923$	26,4	0,044	0,046	0,093
Małż	Olej	$15,954 \pm 0,946$	$2,982 \pm 0,266$	5,4	0,133	0,140	0,281
Sum afrykański	Olej	$0,139 \pm 0,056$	$2,659 \pm 0,225$	0,1	0,119	0,125	0,251
Sum afrykański	Olej	$0,120 \pm 0,055$	$0,055 \pm 0,078$	2,2	0,002	0,003	0,005
Małż	Sos własny/woda	$3,338 \pm 0,679$	$0,410 \pm 0,181$	8,2	0,018	0,019	0,039

Omulek jadalny	Sos własny/woda	$20,037 \pm 1,414$	$1,187 \pm 0,247$	16,9	0,053	0,056	0,112
Ośmiornica	Olej	$1,868 \pm 0,436$	$18,038 \pm 1,74$	0,1	0,805	0,850	1,702
Śledź	Olej	$5,390 \pm 0,617$	$0,115 \pm 0,024$	47,0	0,005	0,005	0,011
Łosoś norweski	-	$0,445 \pm 0,184$	$0,357 \pm 0,019$	1,2	0,016	0,017	0,034
Łosoś norweski	-	$0,167 \pm 0,084$	$0,047 \pm 0,091$	3,5	0,002	0,002	0,004
Tuńczyk	Olej	$0,244 \pm 0,106$	$0,097 \pm 0,139$	2,5	0,004	0,005	0,009
Tuńczyk	Sos własny/woda	$0,653 \pm 0,09$	$0,043 \pm 0,829$	15,4	0,002	0,002	0,004
Tuńczyk	Sos własny/woda	$0,495 \pm 0,067$	$0,059 \pm 0,041$	8,4	0,003	0,003	0,006
Tuńczyk	Olej	$10,994 \pm 1,425$	$2,518 \pm 0,367$	4,4	0,112	0,119	0,238
Sardynka	Olej	$7,046 \pm 0,447$	$1,846 \pm 0,311$	3,8	0,082	0,087	0,174

Stężenie ^{210}Pb w żywności konserwowanej pochodzenia rybnego i mięczakach mieściło się w przedziale od $0,006 \pm 0,134$ Bq/kg do $18,038 \pm 1,740$ Bq/kg, z wartością średnią $0,720 \pm 2,267$ Bq/kg. Największe stężenie analizowanego radionuklidu zmierzono dla ośmiornicy, natomiast najmniejsze dla makreli (Tabela 10). Średnie stężenie ^{210}Pb w konserwowanej żywności, w zależności od rodzaju zalewy, w jakiej ją przechowywano przyjmowało wartości $0,177 \pm 0,142$ Bq/kg dla ryb zmielonych, bez zalewy, $0,928 \pm 2,702$ Bq/kg dla ryb w oleju oraz $0,274 \pm 0,364$ Bq/kg dla ryb w sosie własnym. Wartości rocznej dawki skutecznej dla tego nuklidu, dostarczane do organizmu w wyniku spożywania tej żywności przyjmowały wartości od $0,001$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $1,702$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,045$ $\mu\text{Sv/rok}$. Stężenie ^{210}Pb w poszczególnych gatunkach ryb żywności konserwowanej mieściło się w zakresie:

- od $0,151 \pm 0,117$ Bq/kg do $0,731 \pm 0,515$ Bq/kg, z wartością średnią $0,491 \pm 2,672$ Bq/kg dla dorsza,
- od $0,975 \pm 0,063$ Bq/kg do $1,085 \pm 0,265$ Bq/kg, z wartością średnią $1,029 \pm 0,077$ Bq/kg dla kalmara,
- od $0,047 \pm 0,091$ Bq/kg do $0,408 \pm 0,244$ Bq/kg, z wartością średnią $0,202 \pm 0,219$ Bq/kg dla łososia norweskiego,
- od $0,006 \pm 0,134$ Bq/kg do $0,408 \pm 0,091$ Bq/kg, z wartością średnią $0,080 \pm 2,734$ Bq/kg dla makreli,
- $1,187 \pm 0,247$ Bq/kg dla omułka jadalnego,
- $18,038 \pm 1,740$ Bq/kg dla ośmiornicy,
- od $0,081 \pm 0,119$ Bq/kg do $0,255 \pm 0,189$ Bq/kg, z wartością średnią $0,152 \pm 0,101$ Bq/kg dla pstrąga,
- od $0,087 \pm 0,101$ Bq/kg do $2,518 \pm 0,360$ Bq/kg, z wartością średnią $1,047 \pm 0,821$ Bq/kg dla sardynki,
- od $0,178 \pm 0,150$ Bq/kg do $1,051 \pm 0,219$ Bq/kg, z wartością średnią $0,615 \pm 0,617$ Bq/kg dla sercówki,
- od $0,178 \pm 0,150$ Bq/kg do $1,051 \pm 0,219$ Bq/kg, z wartością średnią $0,615 \pm$ Bq/kg dla suma afrykańskiego,
- od $0,009 \pm 0,092$ Bq/kg do $3,822 \pm 0,158$ Bq/kg, z wartością średnią $0,364 \pm$ Bq/kg dla śledzia,

- od $0,012 \pm 0,114$ Bq/kg do $0,173 \pm 0,104$ Bq/kg, z wartością średnią $0,085 \pm 0,040$ Bq/kg dla tuńczyka.

Wartości rocznej dawki efektywnej od spożycia konserw podlegających apertyzacji dla tego nuklidu mieściły się w przedziale:

- od $0,006$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $0,069$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,030$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla dorsza,
- od $0,043$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $0,102$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,063$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla kalmara,
- od $0,002$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $0,034$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,012$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla łososia norweskiego,
- od $0,001$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $0,038$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,005$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla makreli,
- od $0,043$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $0,102$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,063$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla małża,
- od $0,053$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $0,112$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,073$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla omułka jadalnego,
- od $0,804$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $1,702$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $1,119$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla ośmiornicy,
- od $0,004$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $0,021$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,009$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla pstrąga,
- od $0,004$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $0,112$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,047$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla sardynki,
- od $0,008$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $0,100$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,038$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla sercówki,
- od $0,002$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $0,251$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,084$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla suma afrykańskiego,
- od $0,001$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $0,361$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,022$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla śledzia,
- od $0,001$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $0,016$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,005$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla tuńczyka.

Średnie wartości rocznej dawki efektywnej od spożycia konserwowych ryb i mięczaków dla poszczególnych grup wiekowych dla tego izotopu kształtowały się na poziomie $0,032$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla dzieci od 1 do 2 roku życia, $0,340$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla dzieci od 7 do 12 roku życia i $0,067$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla osób dorosłych.

Stężenie ^{210}Po w konserwowanej żywności pochodzenia rybnego i mięczakach w zależności od rodzaju zalewy stosowanej w konserwach przyjmowało wartości od $0,167 \pm 0,084$ Bq/kg do $4,247 \pm 1,163$ Bq/kg, z wartością średnią $1,287 \pm 0,142$ Bq/kg dla zmielonej ryby (brak zalewy) (największe stężenie analizowanego radionuklidu zmierzono dla pstrąga, podczas gdy najmniejsze dla łososia norweskiego) (Tabela 9), od $0,064 \pm 0,131$ Bq/kg do $40,518 \pm 2,712$ Bq/kg, z wartością średnią $5,884 \pm 2,701$ Bq/kg dla oleju (największe stężenie analizowanego radionuklidu zmierzono dla sardynki, podczas gdy najmniejsze dla śledzia) (Tabela 9) oraz dla sosu własnego/wody od $0,032 \pm 0,027$ Bq/kg do $20,037 \pm 1,414$ Bq/kg, z wartością średnią $4,865 \pm 0,364$ Bq/kg (największe stężenie analizowanego radionuklidu zmierzono dla omułka jadalnego, podczas gdy najmniejsze dla łososia jezirowego) (Tabela 9). Wartości rocznej dawki skutecznej dla tego nuklidu, dostarczane do organizmu w wyniku spożywania żywności konserwowanej umieszczonej w odpowiedniej zalewie mieściły się w przedziale od $0,010$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $0,463$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,094$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla ryby zmielonej (braku zalewy), od $0,003$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $4,419$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,423$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla oleju oraz od $0,001$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $2,185$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,386$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla sosu własnego/wody.

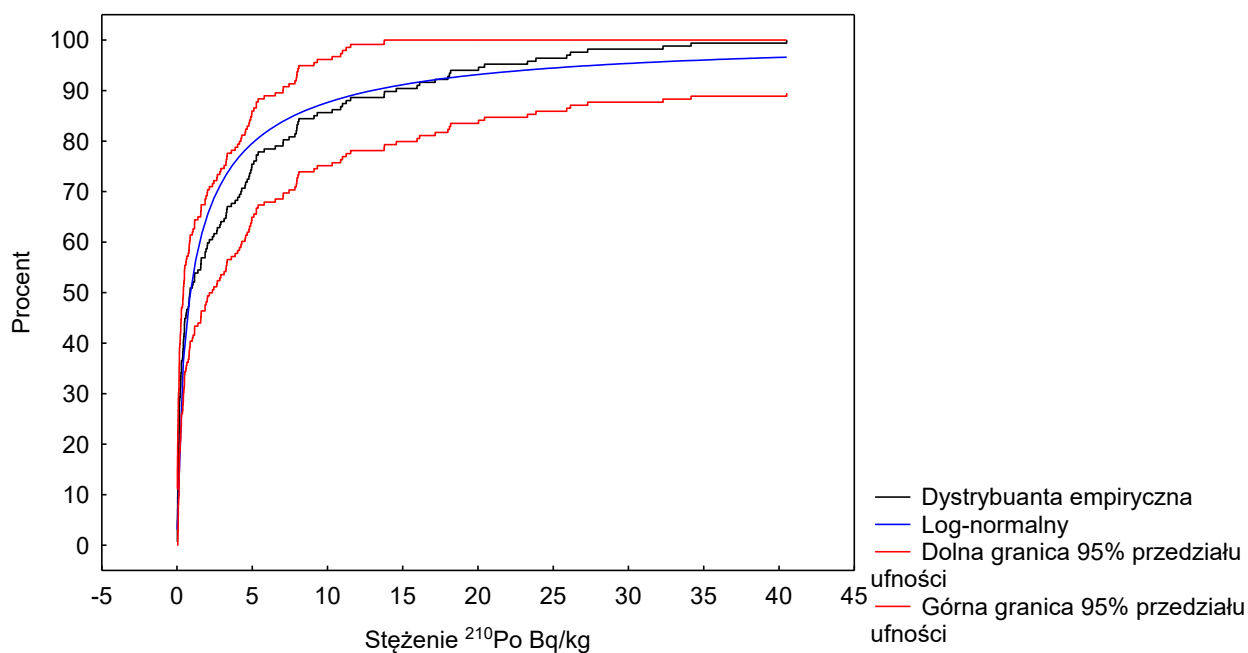
Średnie wartości rocznej dawki efektywnej od spożycia świeżych ryb i mięczaków dla poszczególnych grup wiekowych dla tego izotopu wynosiły $0,032$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla dzieci od 1 do 2 roku życia, $0,034$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla dzieci od 7 do 12 roku życia i $0,068$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla osób dorosłych.

Stężenie ^{210}Pb w poszczególnych gatunkach żywności konserwowanej w zależności od rodzaju zalewy stosowanej w konserwach przyjmowało wartości od $0,047 \pm 0,091$ Bq/kg do $0,357 \pm 0,019$ Bq/kg, z wartością średnią $0,177 \pm 0,142$ Bq/kg dla zmielonej ryby (brak zalewy) (największe stężenie analizowanego radionuklidu zmierzono dla łososia norweskiego, podczas gdy najmniejsze dla pstrąga), od $0,006 \pm 0,134$ Bq/kg do $18,038 \pm 1,74$ Bq/kg, z wartością średnią $0,928 \pm 2,701$ Bq/kg dla oleju (największe stężenie analizowanego radionuklidu zmierzono dla ośmiornicy, podczas gdy najmniejsze dla makreli) oraz od $0,012 \pm 0,078$ Bq/kg do $1,187 \pm 0,247$ Bq/kg z wartością średnią $0,274 \pm 0,364$ Bq/kg dla sosu własnego/wody (największe stężenie analizowanego radionuklidu zmierzono dla omułka jadalnego, podczas gdy najmniejsze dla tuńczyka). Wartości rocznej dawki efektywnej dla tego nuklidu pochodzące od jego spożycia mieściły się w przedziale od $0,002$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $0,033$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,011$ $\mu\text{Sv/rok}$ dla zmielonej ryby (brak zalewy), od $0,001$ $\mu\text{Sv/rok}$ do $1,702$ $\mu\text{Sv/rok}$, z wartością średnią $0,060$ $\mu\text{Sv/rok}$.

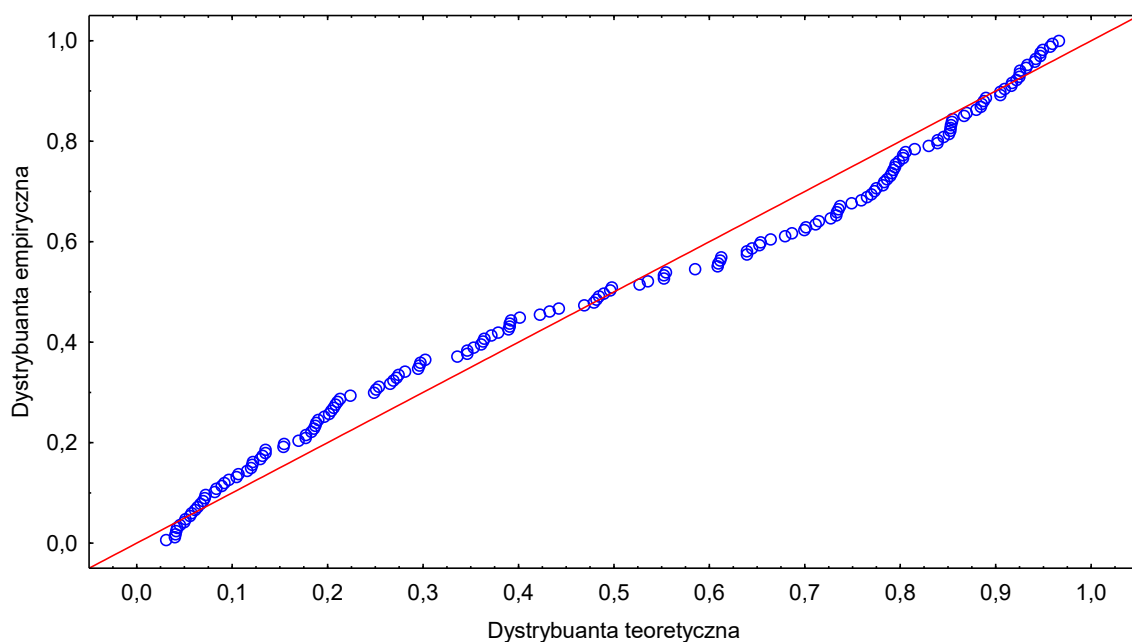
$\mu\text{Sv}/\text{rok}$ dla ryb w oleju, od 0,001 $\mu\text{Sv}/\text{rok}$ do 0,112 $\mu\text{Sv}/\text{rok}$, z wartością średnią 0,017 $\mu\text{Sv}/\text{rok}$ dla sosu własnego/wody.

Średnie wartości rocznej dawki efektywnej od spożycia świeżych ryb i mięczaków dla poszczególnych grup wiekowych dla tego izotopu wynosiły 0,032 $\mu\text{Sv}/\text{rok}$ wśród dzieci od 1 do 2 roku życia, 0,339 $\mu\text{Sv}/\text{rok}$ wśród dzieci od 7 do 12 roku życia i 0,068 $\mu\text{Sv}/\text{rok}$ dla osób dorosłych. Wartości stosunku aktywności $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ w żywności pochodzenia rybnego i mięczakach podlegających apertyzacji wynosiły od 0,1 do 94,6 z wartością średnią 21,1. Największą wartość stosunku aktywności pomiędzy izotopami ^{210}Po i ^{210}Pb zmierzono dla śledzia w oleju, natomiast najmniejszą dla suma afrykańskiego w oleju. Wartości stosunku aktywności $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ dla ryb świeżych i mięczaków przyjmowały wartości od 0,4 do 44,9 z wartością średnią 7,8. Największą wartość stosunku aktywności pomiędzy izotopami ^{210}Po i ^{210}Pb dla ryb świeżych i mięczaków zmierzono dla śledzia bałtyckiego, natomiast najmniejszą dla okonia.

Dla uzyskanych w toku analizy radiochemicznej wyników stężeń polonu ^{210}Po i ołowiu ^{210}Pb w analizowanych próbkach przeprowadzono dopasowanie rozkładu i stwierdzono, że otrzymane wyniki badań najlepsze dopasowanie wykazują dla rozkładu logarytmiczno-normalnego. Dystrybuantę empiryczną stężenia ^{210}Po zaprezentowano graficznie na Rysunku 10, natomiast wykres prawdopodobieństwa dla dopasowania stężenia na Rysunku 11.

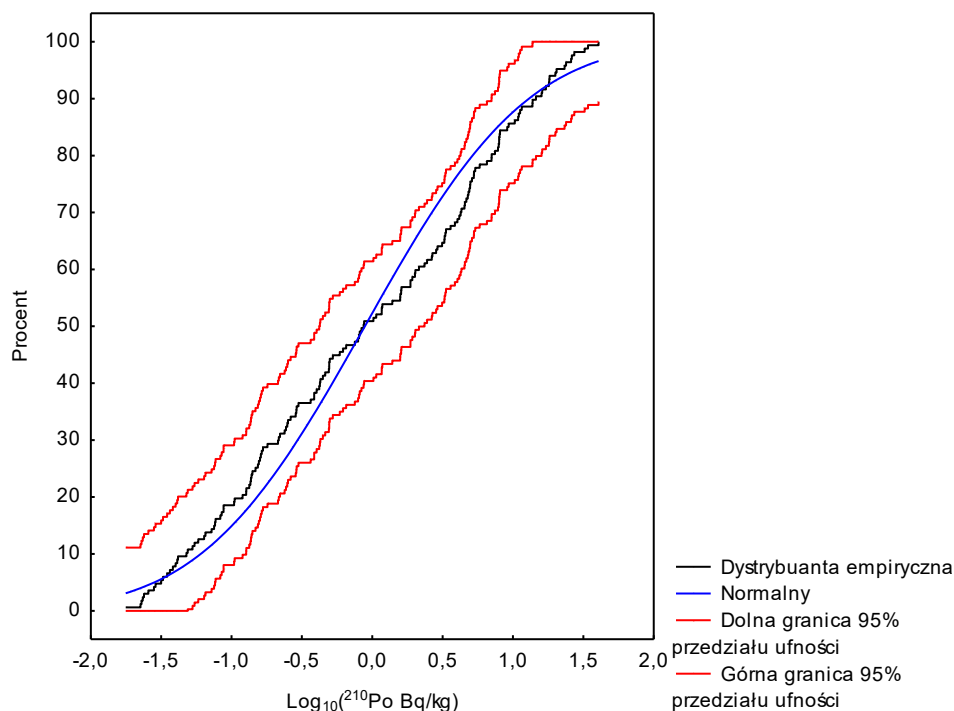


Rysunek 10. Dystrybuanta empiryczna stężenia ^{210}Po (Bq/kg)

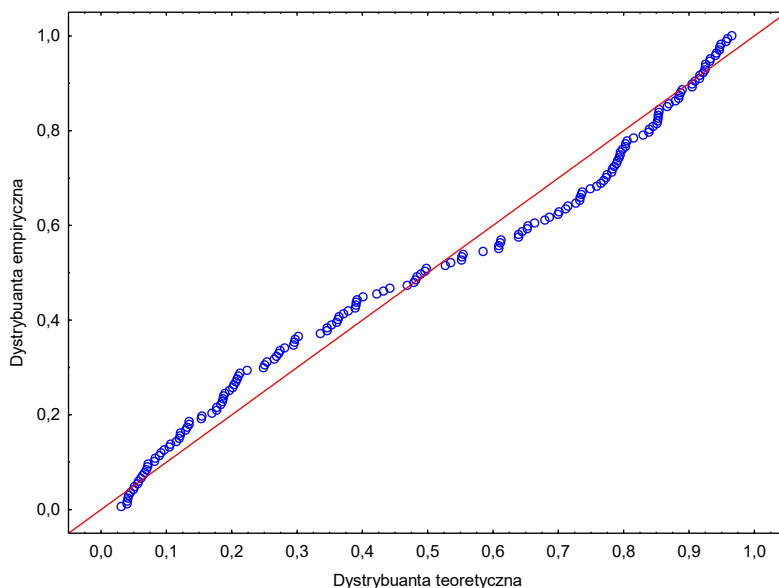


Rysunek 11. Wykres prawdopodobieństwa dopasowania dla stężenia ^{210}Po (Bq/kg)

Aby zastosować testy statystyczne dokonano normalizacji wyników badań poprzez logarytmowanie (Log_{10}) (Rysunek 12 i 13).



Rysunek 12. Dopasowanie danych empirycznych znormalizowanych Log_{10} (^{210}Po [Bq/kg]) do rozkładu normalnego



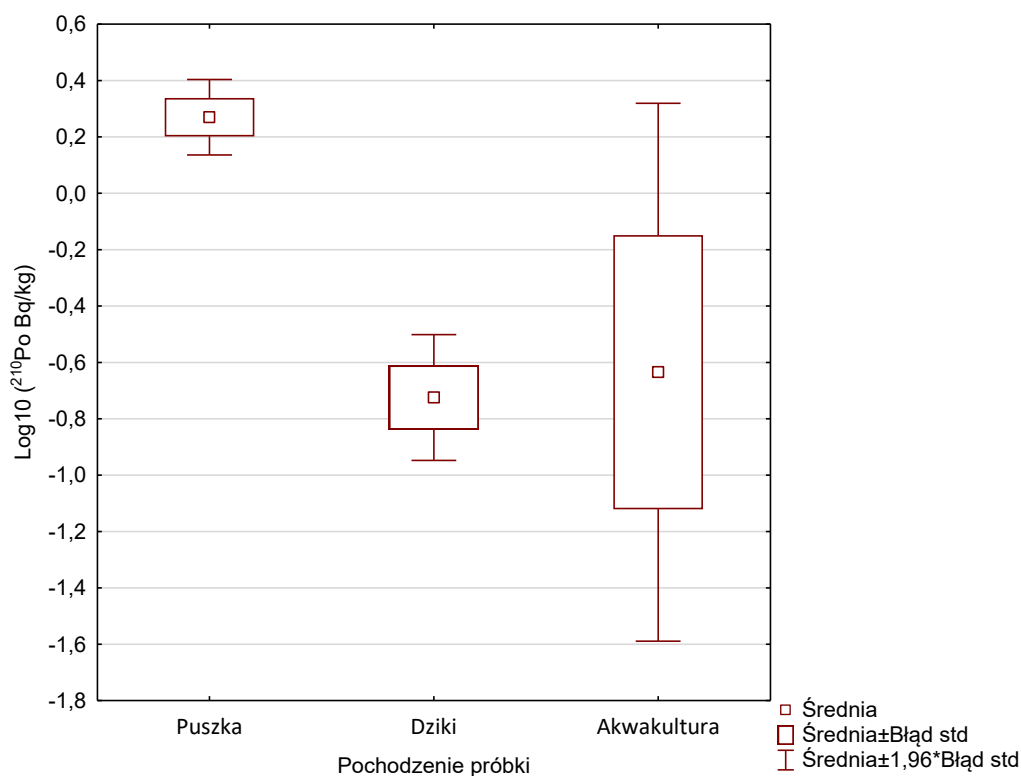
Rysunek 13. Wykres prawdopodobieństwa dopasowania danych znormalizowanych Log_{10} (^{210}Po [Bq/kg]) do rozkładu normalnego

W celu sprawdzenia postawionych hipotez badawczych, czy pochodzenie próbek badawczych ryb i mięczaków, rodzaj zalewy oraz sposób pakowania mają wpływ na stężenia analizowanych radionuklidów przeprowadzono test statystyczny ANOVA oraz test Post-hoc HSD (dla nierównych liczebności próbek w grupach N). Wyniki testów dla różnic między pochodzeniem badanej próbki wykazały istotne różnice statystyczne ($p < 0,05$, $F = 28,55$). Test post-hoc HSD wykazał istotne różnice stężeń ^{210}Po [Bq/kg] między rybami i mięczakami pochodzącymi z konserw a rybami i mięczakami pakowanymi próżniowo, świeżo odłowionymi oraz pochodzącymi z akwakultur. Na podstawie testu HSD wykazano również brak istotnych różnic statystycznych między rybami dzikimi i rybami pochodzącymi z akwakultur. Otrzymane wyniki badań zebrano w Tabeli 11.

Tabela 11. Wyniki testu HSD dla stężeń ^{210}Po w zależności od pochodzenia ryby

Rodzaj próbki	HSD (nierówne N); zmn.: Log10 (^{210}Po Bq/kg) Zaznaczone różnice są istotne z $p < 0,05000$		
	Puszka {1}	Dziki {2}	Akwakultura {3}
Puszka {1}		0,000022	0,039482
Dziki {2}	0,000022		0,968442
Akwakultura {3}	0,039482	0,968442	

Na Rysunku 14 przedstawiono graficznie wartości stężeń ^{210}Po w poszczególnych grupach żywności (ryby i mięczaki dzikie, z akwakultury oraz puszkowane). Największe stężenia ^{210}Po zmierzono dla ryb pasteryzowanych w puszkach, natomiast najmniejsze dla ryb hodowlanych w akwakulturach. Stężenia ^{210}Po dla ryb dzikich i hodowlanych nie różniły się między sobą znacząco, natomiast dla ryb w puszkach różniły się statystycznie od pozostałych próbek.



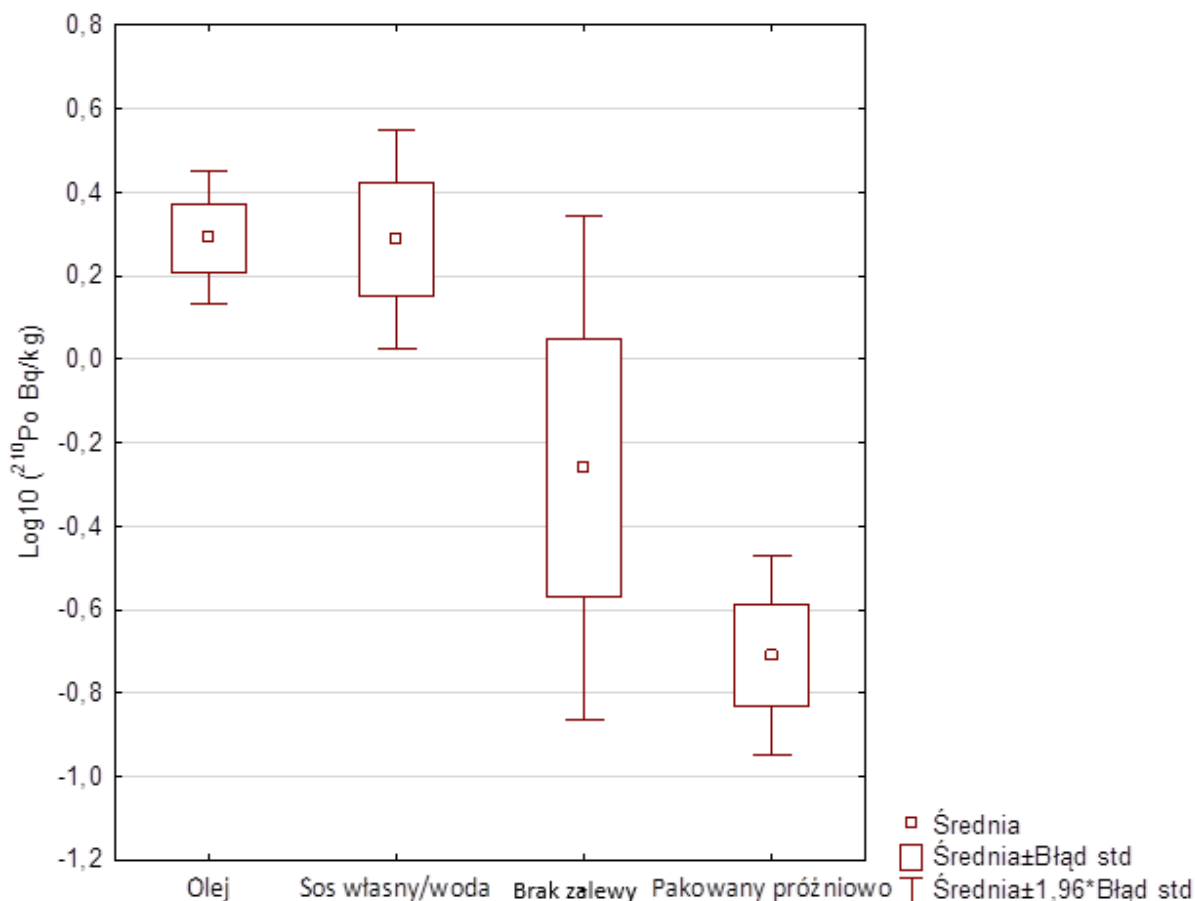
Rysunek 14. Stężenia ^{210}Po w analizowanych próbkach ryb i mięczakach w zależności od ich pochodzenia

Również za pomocą testu HSD sprawdzono, czy istnieją istotne statystyczne różnice między rodzajem zalewy, w jakiej przechowywano żywność konserwowaną (woda/sos własny lub olej) a rodzajem ryb świeżych (pakowane próżniowo, w atmosferze ochronnej). Analiza wariancji dla tej hipotezy wykazała istotne statystyczne różnice ($p < 0,05$ oraz $F = 19,72$). Test post-hoc HSD (Tabela 12) wykazał istotne różnice między badanymi grupami ryb pakowanych próżniowo a pozostałymi badanymi grupami. Nie stwierdzono istotnych statystycznych różnic dla grup żywności przechowywanej w puszkach, biorąc pod uwagę rodzaj zalewy (brak zalewy, zalewa w rodzaju oleju i sosu własnego wraz z wodą).

Tabela 12. Wyniki testu HSD dla różnic między rybami i mięczakami w zależności od rodzaju zalewy konserwującej

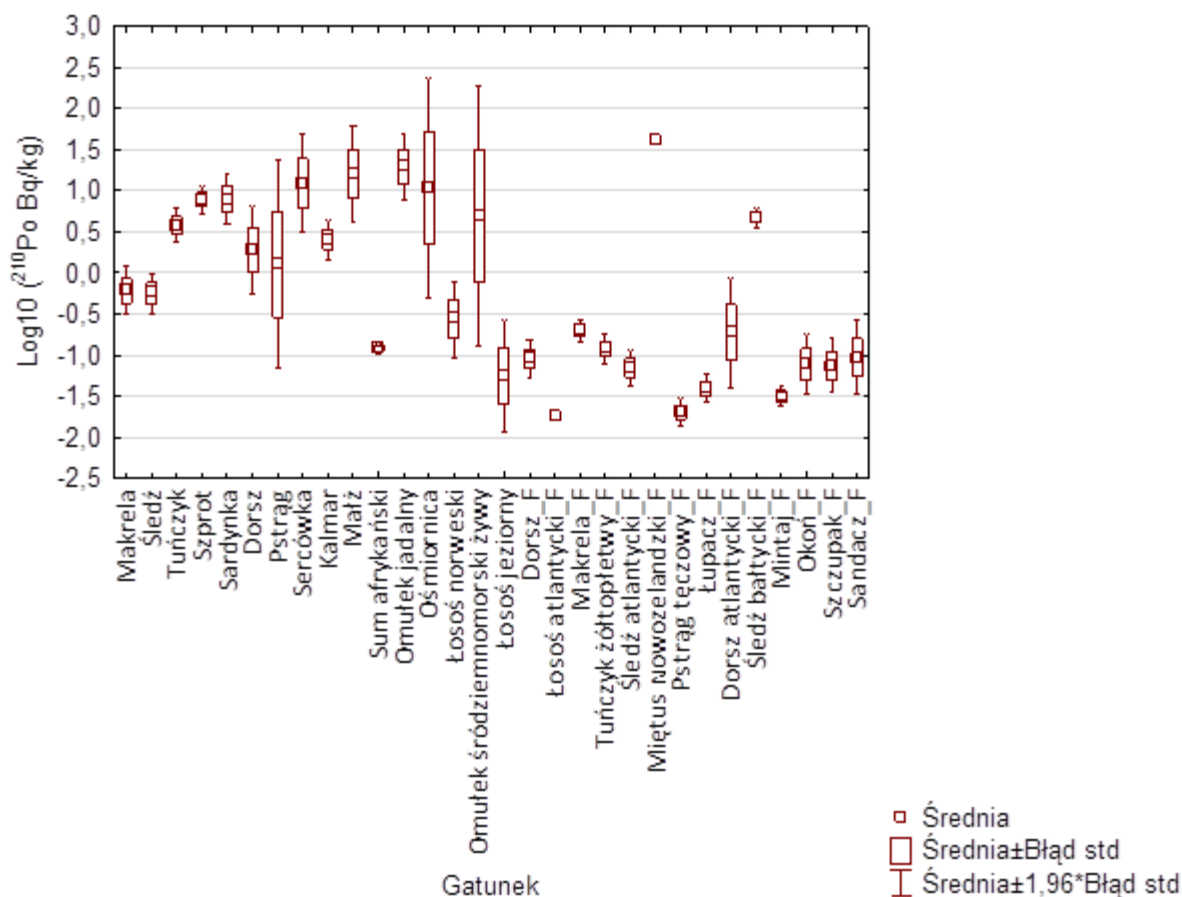
Rodzaj próbki	HSD (nierówne N); zm.: $\text{Log}_{10} (^{210}\text{Po Bq/kg})$ Zaznaczone różnice są istotne z $p < 0,05000$			
	Olej {1}	Sos własny/woda {2}	Brak zalewy {3}	Pakowany próżniowo {4}
Olej {1}		0,999999	0,755561	0,000008
Sos własny/woda {2}	0,999999		0,758104	0,000025
Brak zalewy {3}	0,755561	0,758104		0,850060
Pakowany próżniowo {4}	0,000008	0,000025	0,850060	

Na Rysunku 15 zobrazowano graficznie, w jaki sposób kształtują się stężenia polonu w wspomnianych powyżej poszczególnych grupach. Największe stężenia ^{210}Po zanotowano w przetworzonych rybach i mięczakach znajdujących się w zalewie sosu własnego wraz z wodą i oleju. Nie stwierdzono istotnych statystycznych różnic pomiędzy tymi czterema grupami. Grupa 3 (próbki bez zalewy), w której znajdowały się przetworzone ryby (paprykarz szczeciński, pasztet z ryby dla dzieci), wykazuje brak istotnych różnic między grupą 1, która obejmowała próbki żywności konserwowanej w oleju, 2 (sos własny/wody) i 4 (pakowane próżniowo). Najniższe obserwowane stężenia ^{210}Po zmierzono w rybach i mięczakach świeżych, pakowanych próżniowo lub rozmrożonych (w grupie tej mieszczą się przedstawiciele wielu gatunków ryb morskich oraz odłowione ryby z Morza Bałtyckiego, tj. okoń, sandacz, śledź).



Rysunek 15. Stężenia ^{210}Po w przetworach rybnych i mięczakach w zależności od rodzaju zalewy, w jakiej umieszczono analizowane gatunki ryb

Na Rysunku 16 zobrazowano w sposób graficzny statystyczne różnice pomiędzy badanymi gatunkami ryb i mięczaków. Wyniki przeprowadzonej analizy wariancji wykazały istotne statystycznie różnice ($p < 0,05$ oraz $F = 12,87$). Na podstawie testu post-hoc wykazano gatunki ryb i mięczaków, które istotnie różnią się między sobą (macierz danych dla testu HSD zamieszczono w Załączniku 1). Na podstawie wykresu zobrazowanych stężeń ^{210}Po w zależności od gatunku materiału badawczego stwierdzono, że największe oznaczone stężenia analizowanego radionuklidu charakteryzowały mięczaki, kalmary, małże i ośmiornice. Podobne stężenia ^{210}Po zmierzono w rybach dwustrefowych, czyli sandaczu, szczupaku i okoni, które pozyskano z przybrzeżnych wód Morza Bałtyckiego, przy czym znacznie większe stężenia zanotowano dla śledzia bałtyckiego, który tylko na czas tarła wraca do wód przybrzeżnych i rzek. Znaczące stężenia ^{210}Po wykazały również próbki tuńczyka (Rysunek 16).



Rysunek 16. Wykres zależności stężenia ^{210}Po od badanego gatunku

Stężenia ^{210}Po w konserwowanej żywności były zróżnicowane i mieściły się w przedziale od $0,032 \pm 0,027$ Bq/kg do $40,518 \pm 2,716$ Bq/kg. Największe stężenia ^{210}Po zmierzono w rybach z gatunku sardynka, szprot i tuńczyk oraz w produktach z mięczaków, do których należały ośmiornice i małże różnych gatunków. Najmniejsze stężenia ^{210}Po odnotowano dla łososia jeziornego. Stosunkowo wysokie stężenie ^{210}Po , które zmierzono w różnych rodzajach tuńczyka może się wiązać z dietą tej ryby, która składa się głównie z głowonogów i krewetek [188]. Na podstawie przeprowadzonej analizy statystycznej można zauważyć również, iż podobne wyniki stężenia ^{210}Po charakteryzowały przetworzone śledzie oraz makrele i mieściły się one odpowiednio w przedziale od $0,290 \pm 0,198$ Bq/kg do $5,390 \pm 0,617$ Bq/kg i od $0,104 \pm 0,072$ Bq/kg do $8,096 \pm 0,996$ Bq/kg. Te gatunki ryb charakteryzują się również podobną dietą, na którą składają się, w zależności od rozmiaru, larwy ryb i skorupiaków, małe skorupiaki i kryl (ryby mniejsze) oraz większe skorupiaki i małe ryby (gatunki większe) [123, 124, 189, 190]. Szerokie zróżnicowanie otrzymanych wyników stężeń ^{210}Po może się wiązać

z występowaniem obu gatunków ryb w morzach, ich wiekiem, czasem konserwacji oraz porą, w jakiej przebywały przetworzone ryby i mięczaki do chwili ich badania. Podobne stężenia ^{210}Po , które mieściły się w przedziale od $0,620 \pm 0,236$ Bq/kg do $7,962 \pm 0,367$ Bq/kg, jak dla poprzednio omawianych gatunków, oznaczono w produktach z dorsza, który występuje w podobnych środowiskach, w śledziu i makreli, które mają bardziej zróżnicowaną dietę, na którą oprócz skorupiaków i krylu składają się również większe ryby (m.in. takie jak śledzie) [191].

Ciekawie prezentowały się również próbki suma afrykańskiego (Rysunek 16), łososia jeziornego oraz łososia atlantyckiego oraz próbki ryb świeżych, tj. łososia atlantyckiego_F oraz pstrąga tęczowego_F, które charakteryzowały się podobnymi, małymi średnimi stężeniami ^{210}Po . Zgodnie z deklaracjami producentów były to ryby hodowlane pochodzące z akwakultur, na dietę których składał się pelet z mączki rybnej i tłuszczu. Uzyskanie wyniki stężenia polonu dla ryb hodowlanych wiąże się również prawdopodobnie z bardzo różnorodnymi formami apertyzacji, czyli metody termicznego konserwowania żywności przy użyciu szczelnych, hermetycznych opakowań. Dzięki zastosowaniu procesów podgrzewania i odpowietrzania następuje całkowite (lub częściowe) zniszczenie mikroflory wewnątrz danego naczynia, co uniemożliwia dalszy rozwój bakterii odpowiedzialnych za psucie się jedzenia. Podczas apertyzacji konserw bierze się pod uwagę rodzaj produktu oraz wielkość jego opakowania. Odpowiednia temperatura i czas nagrzewania pozwalają na całkowite wyjałowienie konserwy. Szczelnie zamknięty pojemnik zapobiega przedostawaniu się do wnętrza produktu drobnoustrojów i powietrza. Żywność w puszcze poddawana jest procesowi apertyzacji w temperaturze powyżej 100°C , zazwyczaj w przedziale od 110 do 120°C , w okresie od kilkunastu minut do nawet kilkunastu godzin. Najczęściej, im większe jest opakowanie, tym dłuższy jest czas całkowitego odpowietrzenia. Niektóre z konserw poddawane są obróbce termicznej w temperaturze niższej niż 100°C , mają one jednak znacznie krótszy termin ważności i przechowuje się je w warunkach chłodniczych. Taki proces nazywany jest mianem pasteryzacji, a pozyskiwana dzięki niemu żywność to konserwy pasteryzowane. W niższej temperaturze oraz w znacznie krótszym czasie produkuje się konserwy kwaśne, uzyskując w ten sposób produkty sterylizowane. Wszystkie procesy nie polegają tylko na termicznej obróbce szczelnie zamkniętej żywności. Zanim dany produkt trafi na półki supermarketów, musi przejść jeszcze wiele etapów przed samym podgrzewaniem, na które składają się

przygotowanie i oczyszczenie surowców poddanych konserwacji, wybór odpowiednich opakowań, czas na ich napełnianie oraz ewentualne uzupełnianie wolnych przestrzeni przez dodanie wody lub innego płynu, odpowietrzanie opakowań, procedury znakowania i zamykania, gotowanie we wrzącej wodzie, studzenie, etykietowanie oraz przenoszenie do magazynów oraz pakowanie. W zależności od rodzaju konserwy, poszczególne etapy apertyzacji mogą się nieco zmieniać [177].

Stężenia ^{210}Po [Bq/kg] w rybach świeżych oscylują w podobnym przedziale wartości, wśród tych ryb wyróżniają się śledzie odłowione z Bałtyku, gdzie stężenie analizowanego radionuklidu było ponad trzydziestokrotnie wyższe od próbek śledzia atlantyckiego. Morze Bałtyckie jest największym słonawym morzem, zasolenie którego wynosi od 0,3 do 0,9‰. Niskie zasolenie jest spowodowane dodatnim bilansem napływu wód słodkich z zlewni morza oraz małej wymiany wód z Morzem Północnym przez Cieśniny Duńskie. Wody spływające ze zlewni przenoszą skumulowane zanieczyszczenia pochodzące z rolnictwa, górnictwa i przemysłu, które akumulują się w wodach Morza Bałtyckiego. W XX w. Morze Bałtyckie zmieniło swój charakter z oligotroficznego, przekształcając się w zeutrofizowane o zielonkawych wodach bogatych w fitoplankton [192]. Analizując toń morską, można zauważyć że izotop ^{210}Po akumuluje się głównie w planktonie [193]. Informacje te mogą tłumaczyć większe stężenia ^{210}Po w śledziach bałtyckich niż śledziach atlantyckich. Różnice między odmianami śledzia są niewielkie, śledzie bałtyckie dorastają do ok. 23 cm, natomiast śledź atlantycki do 30 cm, obie odmiany przebywają głównie w toni wodnej na głębokości do 230 m, żywią się planktonem oraz drobnymi skorupiakami. Natomiast śledzie z Morza Bałtyckiego mogą preferować łatwiejsze i bardziej dostępne pożywienie pod postacią planktonu, który jak wspomniano wcześniej akumuluje polon. Średnie stężenie ^{210}Po dla ryb odłowionych z przybrzeżnych wód Morza Bałtyckiego (Sandacz_F, Okoń_F, Szczupak_F) mieściło się w przedziale od $0,094 \pm 0,058$ Bq/kg (dla szczupaka) do $0,139 \pm 0,109$ Bq/kg (dla sandacza), natomiast w śledziu bałtyckim wynosiło ono $3,804 \pm 1,279$ Bq/kg.

Zarówno okoń, jak i sandacz (Rysunek 17) to ryby drapieżne, które należą do tej samej rodziny okoniokształtnych. Okoń odżywia się głównie małymi rybami i skorupiakami, natomiast sandacz w swoim dorosłym stadium staje się typowym drapieżnikiem polującym na inne ryby, podobnie jak szczupak. Cechą wspólną tych gatunków jest zajmowany habitat w Morzu Bałtyckim (żyją głównie w strefie przybrzeżnej). Wskazane różnice pomiędzy dietą

oraz siedliskiem mogą być główną przyczyną wysokiego zróżnicowania stężenia ^{210}Po , które jest trzynastokrotnie większe w śledziach bałtyckich niż w okoniu, sandaczu i szczupaku.



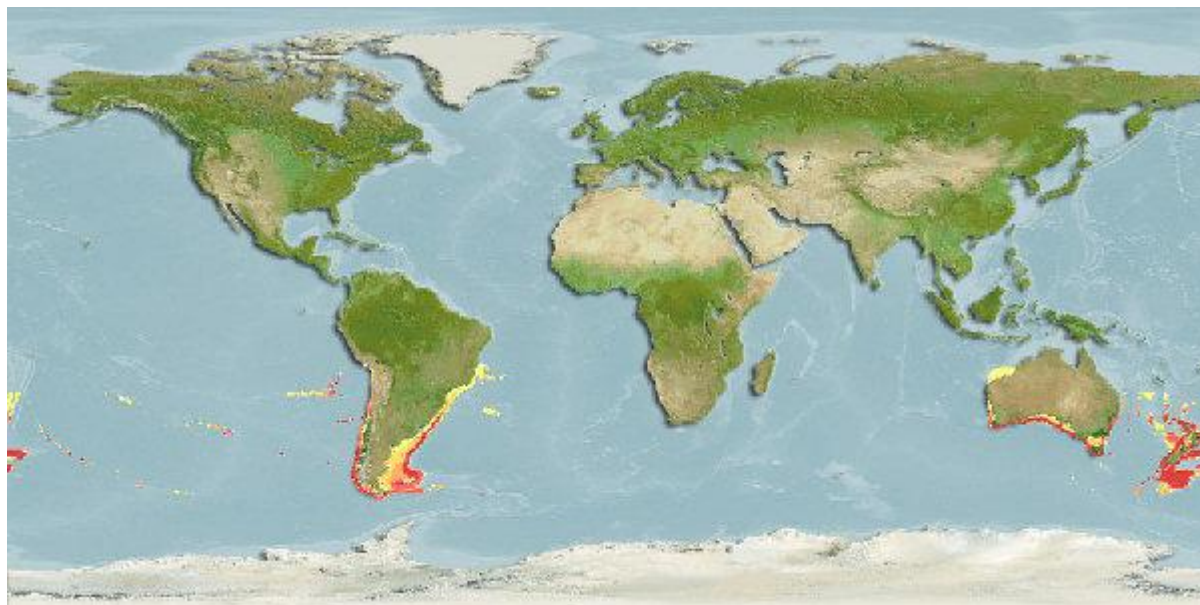
Rysunek 17. Sandacz pospolity (*Sander lucioperca*) [194]

Ciekawym przypadkiem jest także miętus nowozelandzki (Rysunek 18), który jako jedyny z badanych gatunków należy do rodziny węzłogowatych (*Ophidiidae*). Stężenie ^{210}Po w tej próbce było największe i wynosiło $26,144 \pm 0,051$ Bq/kg.



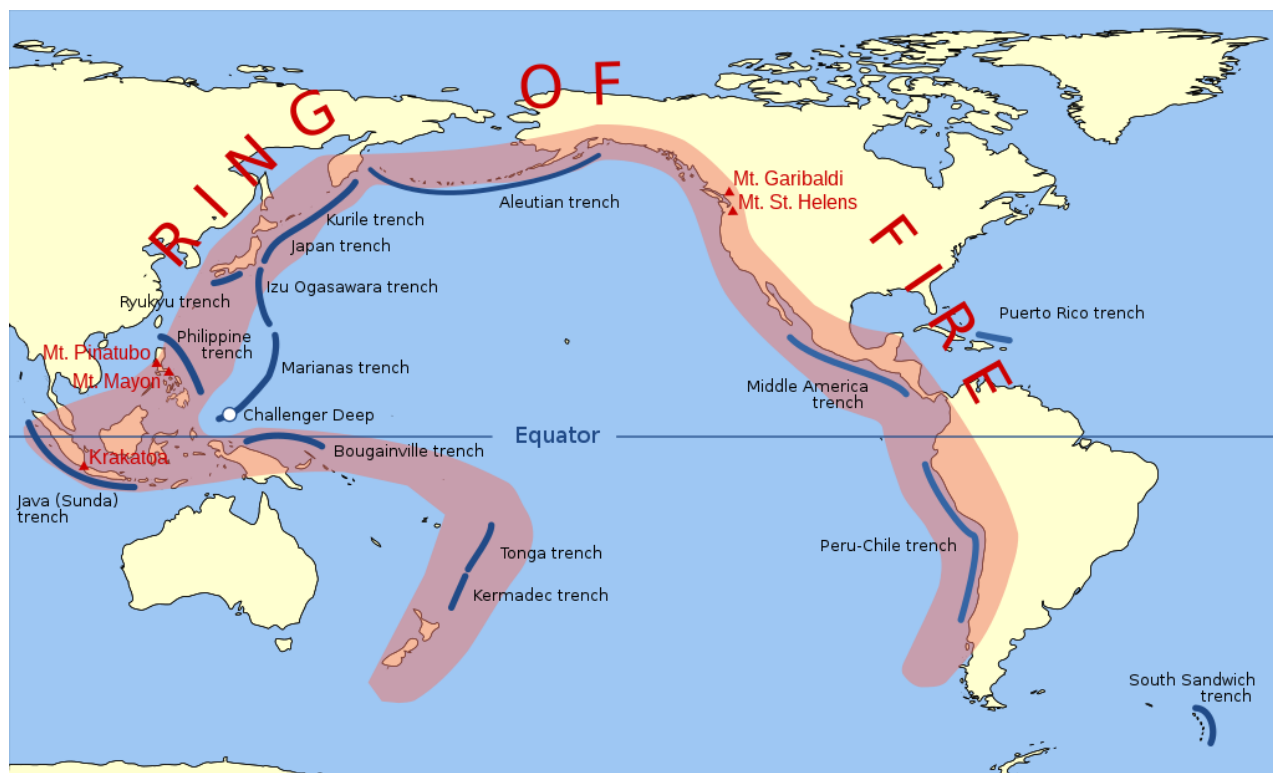
Rysunek 18. Miętus nowozelandzki

Ryby należące do tej rodziny zamieszkują głównie przydenną strefę litoralu, chłodne, głębokie wody (od 300 do 550 metrów p.p.m) wzdłuż południowych wybrzeży Australii, Nowej Zelandii oraz wysp leżących na południowych krańcach Oceanu Spokojnego (Rysunek 19).



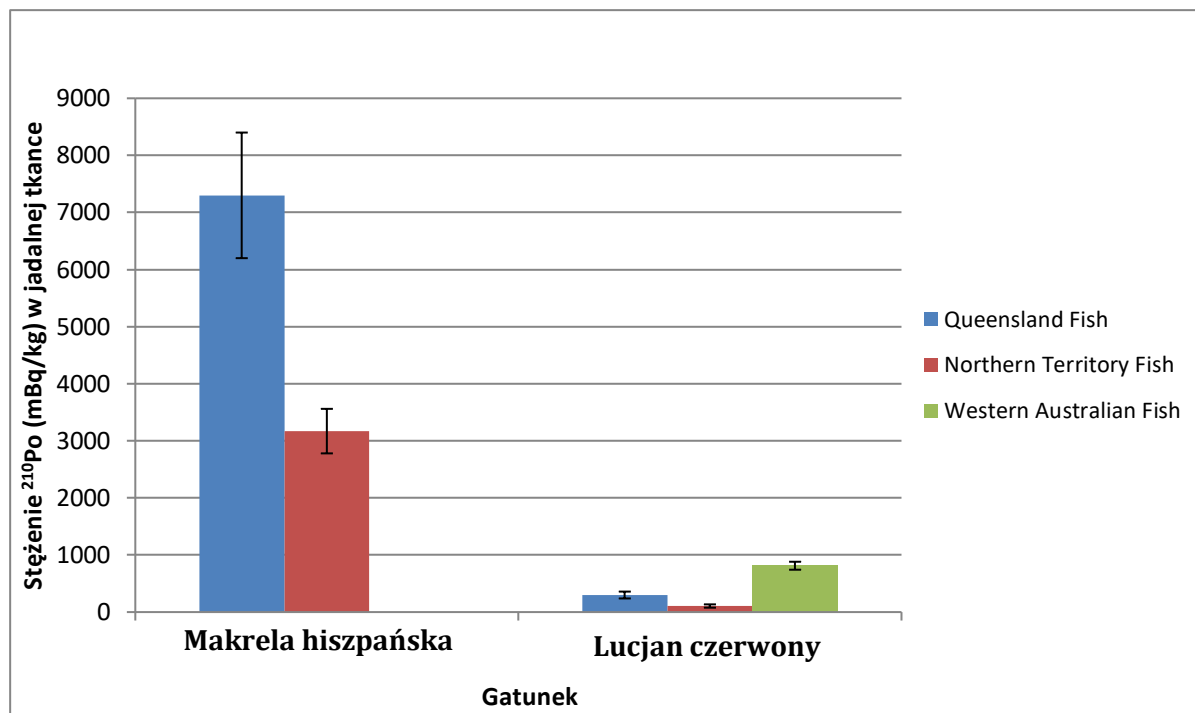
Rysunek 19. Obszar występowania miętusa nowozelandzkiego

Miętus nowozelandzki żywi się głównie drobnymi skorupiakami, krewetkami, kryłem oraz mniejszymi rybami. Jego habitat pokrywa się częściowo z Pacyficznym Pierścieniem Ognia (Rysunek 20), czyli strefą zwiększonej aktywności wulkanicznej i sejsmicznej. Na obszarze ok. 40 tys. km znajduje się największa liczba aktywnych wulkanów na Ziemi. Aktywność wulkaniczna jest jednym z głównych źródeł radionuklidów, w tym ^{210}Po i ^{210}Pb .



Rysunek 20. Obszar Pacyficznego Pierścienia Ognia

Zgodnie z raportem Urbana, Carpentera, Sdrrauliga, Grzechnika i Tinkera [195] w pobliżu Pacyficznego Pierścienia Ognia podwyższone stężenia ^{210}Po zmierzono również w innych gatunkach ryb (Rysunek 21). Wyniki stężeń ^{210}Po uzyskane przez australijski zespół badawczy są o rząd wielkości wyższe niż zaprezentowane w niniejszej pracy badawczej.



Rysunek 21. Różnice w stężeniach ^{210}Po w rybach pochodzących z różnych obszarów Australii [195]

Wydaje się zatem, że obszar występowania, przydenny tryb życia oraz pożywienie miętusa nowozelandzkiego może tłumaczyć wyższe stężenie badanych radionuklidów w próbkach tkanek tej ryby.

Porównując otrzymane wyniki z danymi literaturowymi, można zauważyć, że stężenie ^{210}Po wyraźnie zmniejsza się po ugotowaniu mięczaków i ryb. Zależność ta jest szczególnie widoczna w przypadku mięczaków, gdzie spadek stężenia ^{210}Po wyniósł ok. 50%, a uzyskane wyniki są zbliżone do oznaczonych stężeń ^{210}Po w konserwach z mięczaków. Podobną zależność odnotować można również dla ryb. Wyniki otrzymane przez inne zespoły badawcze są w przypadku makreli większe od przedstawionych w niniejszej pracy badawczej o ok. 1 Bq/kg w świeżych makrelach, większe różnice w stężeniach tego nuklidu obserwuje się w próbkach makreli z konserw, gdzie największe stężenie ^{210}Po przyjmowało wartości od $0,104 \pm 0,072$ Bq/kg do $8,096 \pm 0,996$ Bq/kg. W przypadku ryb łososiowatych autorzy publikacji Activity Concentrations in Cooked Marine Food wskazali, że stężenie ^{210}Po zmalało poniżej granicy oznaczalności dla próbki po obróbce termicznej, porównując go do otrzymanego zakresu stężeń ^{210}Po dla próbek łososia konserwowego od $0,032 \pm 0,027$ Bq/kg do $0,445 \pm 0,184$ Bq/kg. Sugeruje to, że proces przetwórczy, w którym ryby konserwuje się w zamkniętych

puszkach może przekładać się na większe stężenia ^{210}Po w końcowym produkcie.

Tabela 13. Stężenie ^{210}Po w rybach i mięczakach przed i po ugotowaniu [196]

Stężenie ^{210}Po Bq/kg m.m		
Gatunek ryby	Surowe	Ugotowana
Makrela (<i>Scomber scombrus</i>)	$1,7 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,2$
Łosoś (<i>Salmo salar</i>)	$0,09 \pm 0,02$	$<0,05$
Sardynka (<i>Sardine pichardus</i>)	$17,8 \pm 0,8$	$13,6 \pm 0,6$
Błękitek (<i>Micromesistius poutassou</i>)	$4,0 \pm 0,2$	$0,76 \pm 0,06$
Barbata (<i>Mullus barbatus</i>)	$32,0 \pm 1,1$	$9,5 \pm 0,3$
Miecznik (<i>Xiphias gladius</i>)	$0,40 \pm 0,06$	$0,25 \pm 0,02$
Dorsz atlantycki (<i>Gadus morhua</i>)	$0,71 \pm 0,05$	$0,80 \pm 0,08$
Sardynka europejska (<i>Engraulis encrasicolus</i>)	$21,1 \pm 0,7$	$18,1 \pm 0,7$
Sola (<i>Solea solea</i>)	$4,5 \pm 0,3$	$3,6 \pm 0,2$
Gatunek mięczaka	Surowe	Ugotowane
Małż (<i>Camelea gallina</i>)	42 ± 2	26 ± 1
Omulek jadalny (<i>Mitylus edulis</i>)	121 ± 4	59 ± 1

Warto zwrócić także uwagę na niewielką (20-38 cm) rybę przydenną barbata, dla której stężenie ^{210}Po w surowym produkcie było znaczne i wynosiło $32,0 \pm 1,1$ Bq/kg. Gatunek ten zajmuje przybrzeżne tereny litoralu wód słonych [197], żywi się głównie skorupiakami, mięczakami i drobnymi organizmami bentonicznymi, podobnie jak miętus nowozelandzki, dla którego zmierzono największe stężenie ^{210}Po spośród badanych próbek ryb świeżych. Na dietę przydennej ryby soli składają się głównie małe ryby i bezkręgowce, co również wskazuje, że drapieżne ryby przydenne charakteryzują się większym stężeniem ^{210}Po w stosunku do drapieżnych ryb żyjących w otwartej toni wodnej, do których należą m.in. miecznik, łosoś, dorsz czy makrela. Wysokie stężenia ^{210}Po można zaobserwować również w małych rybach pelagicznych, takich jak sardynka.

Porównując uzyskane wyniki stężenia ^{210}Po w rybach oraz mięczakach do zbóż i produktów zbożowych (Tabela 14), można wnioskować, że stężenia ^{210}Po w produktach zbożowych pochodzących z USA, Brazylii i Chin są znacząco niższe od wartości, które zmierzono w rybach oraz mięczakach. Różnica ta wynosi średnio aż dwa rzędy wielkości. Natomiast stężenia ^{210}Po w zbożach i produktach zbożowych Finlandii, Niemiec, Polski, Syrii

i Turcji są średnio niższe o jeden rząd wielkości w porównaniu do ryb konserwowych i mięczaków.

Tabela 14. Stężenia ^{210}Po i ^{210}Pb w produktach rolnych [198]

Produkt	Kraj pochodzenia	Stężenie ^{210}Pb Bq/kg	Stężenie ^{210}Po Bq/kg
Zboża	Brazylia	-	0,3
Makaron		0,097 (0,078-0,118) m.m.	0,15-0,25 m.m.
Mąka pszenna		0,038 (0,014-0,206)	-
Ziarna	Chiny	0,038 m.m.	0,042 m.m.
Pszenica (ziarna)	Finlandia	0,29 (0,17-0,47) s.m.	-
Mąka pszenna		0,12 (0,058-0,30) s.m.	-
Mąka żytnia		0,29 (0,23-0,38) s.m.	-
Owies (ziarna)		0,36 (0,11-0,52) s.m.	-
Jęczmień		0,36 (0,080-0,56) s.m.	-
Mąka	Niemcy	0,4 (0,20-0,48) m.m.	0,4 (0,22-0,67) m.m.
Zboża		0,3 (0,2-1,94) m.m.	1,4 (0,04-10,2) m.m.
Chleb		-	0,4 (0,1-0,6)
Pszenica	Indie	-	0,09 (0,2-0,04)
Mąka pszenna	Polska	0,112±0,038 m.m.	0,092±0,017 m.m.
Mąka żytnia		0,155±0,045 m.m.	0,136±0,019 m.m.
Owies	RPA	-	1,39-5,64
Żyto		-	9,55-0,93
Ziarna	Syria	0,7-2,6 s.m.	0,8-2,6 s.m.
Kukurydza	Turcja	0,29±0,02 s.m.	0,82±0,02 s.m.
Ziarna	USA	0,081 m.m.	-
Mąka		0,048 m.m.	-
Makaron		0,034 m.m.	-
Produkty piekarnicze		0,067 m.m.	-
Produkty z ziaren	UNESCAR	0,050	0,060

m.m. – mokra masa

s.m. – sucha masa

W Tabeli 15 zestawiono wyniki stężenia ^{210}Po (Bq/kg) w owocach i warzywach. Największe stężenie tego nuklidu wśród warzyw zmierzono w cebuli z Indii, gdzie wynosiło ono $0,075\pm0,013$ ^{210}Po Bq/kg. Wartość tego stężenia jest większa w porównaniu do wielkości odnotowanych dla większości zbadanych ryb świeżych, tj. pstrąga tęczowego, łupacza, mintaja, łososa atlantyckiego, sandacza. W przypadku pozostałych przebadanych próbek świeżych ryb stężenie ^{210}Po było wyższe średnio o jeden rząd wielkości, natomiast w przypadku

miętusa nowozelandzkiego i mięczaków wartość ta była odpowiednio 350 razy i 250 razy wyższa.

Tabela 15. Stężenia ^{210}Po w warzywach i owocach [199]

Warzywa	Kraj pochodzenia	Stężenie ^{210}Po Bq/kg m.m
Pomidor (<i>Solanum lycopersicum</i> L.)	Kuwejt	0,030±0,003
	Jordania	0,024±0,003
Ziemniak (<i>Solanum tuberosum</i>)	Kuwejt	0,032±0,009
	Liban	0,039±0,007
Bakłażan (<i>Solanum melongena</i>)	Kuwejt	0,028±0,003
	Arabia Saudyjska	0,036±0,007
Ogórek (<i>Cucumis sativus</i>)	Kuwejt	0,029±0,005
Cebula (<i>Allium cepa</i>)	Indie	0,075±0,013
Dynia (<i>Cucurbita moschata</i>)	Kuwejt	0,029±0,005
Zielona papryka (<i>Capsicum annuum</i>)	Kuwejt	0,012±0,002
Marchew (<i>Daucus carota</i>)	Kuwejt	0,015±0,004
	Australia	0,068±0,014
Kalafior (<i>Brassica oleracea</i> var. <i>botrytis</i>)	Kuwejt	0,019±0,004
	Jordania	0,060±0,002
Owoce		
Winogrona (<i>Vitis vinifera</i>)	Liban	0,026±0,009
Jabłka (<i>Malus domestica</i>)	Francja	0,050±0,011
	USA	0,053±0,011
Banan (<i>Musa acuminata</i>)	Kostaryka	0,107±0,016
Daktyl (<i>Phoenix dactylifera</i>)	Arabia Saudyjska	0,100±0,026
Pomarańcza (<i>Citrus sinensis</i>)	RPA	0,054±0,011
Arbuz (<i>Citrullus lanatus</i>)	Syria	0,016±0,006
Liście (myte)		
Rukola (<i>Eruca vesicaria</i>)	Kuwejt	0,29±0,03
Pietruszka (<i>Petroselinum crispum</i>)	Kuwejt	0,11±0,01
Portulaka warzywna (<i>Portulaca</i> L.)	Kuwejt	0,030±0,004
Salata (<i>Lactuca sativa</i>)	Kuwejt	0,020±0,002

Stężenia ^{210}Po w owocach oraz liściastych warzywach z obszarów Kuwejtu, Jordanii czy Arabii Saudyjskiej są również mniejsze od stężeń tego radionuklidu w rybach i mięczakach konserwowych. Większe wartości stężenia tego nuklidu odnotowano natomiast w stosunku do ryb świeżych (pstrąg tęczowy, łupacz, mintaj, sandacz oraz dorsz) w bananach, daktylach, rukoli i pietruszce.

W Tabeli 16 zestawiono stężenia ^{210}Po i ^{210}Pb w norweskich produktach spożywczych. Największą zawartość ^{210}Po (11 Bq/kg) zmierzono w skorupiakach, a wartość ta była około 2-krotnie niższa od stężeń ^{210}Po , które charakteryzowało zarówno świeże, jak i konserwowane mięczaki oraz miętusa nowozelandzkiego. Dla większości przebadanych ryb świeżych i konserwowych stężenie ^{210}Po było zdecydowanie mniejsze w porównaniu z stężeniem tego nuklidu, które zmierzono w skorupiakach, mięsie renifera oraz grzybach.

Tabela 16. Stężenia ^{210}Po i ^{210}Pb w norweskich produktach spożywczych [200]

Produkt spożywczy	Stężenie ^{210}Po Bq/kg	Stężenie ^{210}Pb Bq/kg
Renifer	9,3	0,5
Jagnięcina	2	0,08
Wieprzowina	0,06	0,08
Grzyby	4	0,4
Warzywa korzeniowe	0,04	0,03
Mleko	0,015	0,015
Morskie ryby	2,6	0,2
Skorupiaki	11	0,2
Ryby słodkowodne	0,43	0,056
Woda pitna	0,005	0,01

Największe stężenie ^{210}Po w popularnych produktach spożywczych dostępnych w Polsce (Tabela 17) wynosiło $0,254 \pm 0,011$ Bq/kg w porzeczce czerwonej. Wartość ta była 103 razy mniejsza od wartości odnotowanej dla ryb świeżych (miętus nowozelandzki) i 9-krotnie mniejsza od średniej wartości stężenia ^{210}Po w świeżych rybach i mięczakach. W przypadku owoców gruszy i jabłoni, stężenia ^{210}Po są średnio o 3 rzędy wielkości mniejsze od stężeń tego nuklidu zarówno w rybach i mięczakach świeżych, jak i konserwowych.

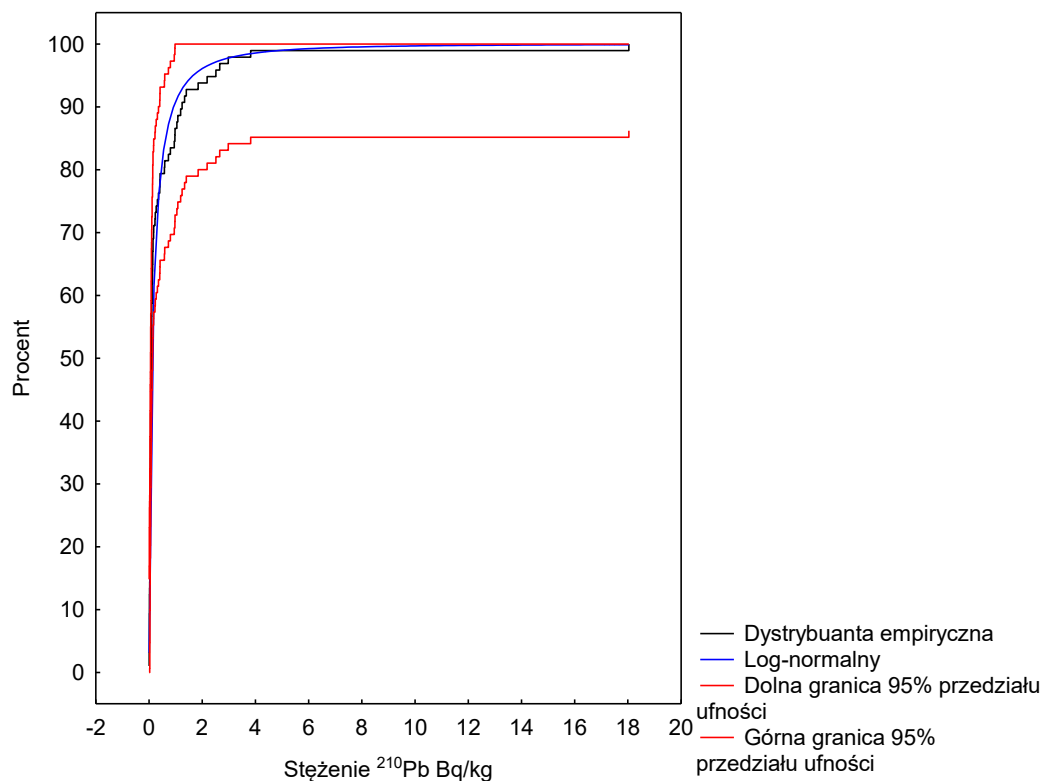
Tabela 17. Stężenia ^{210}Po i ^{210}Pb w produktach spożywczych dostępnych w Polsce [201]

Produkt spożywczy	^{210}Po Bq/kg	^{210}Pb Bq/kg
Soczewica czerwona	0,011±0,001	0,037±0,005
Ryż brązowy	0,133±0,004	0,061±0,003
Palona kasza gryczana	0,030±0,002	0,015±0,001
Kasza gryczana	0,018±0,001	0,020±0,003
Proso	0,046±0,003	0,025±0,002
Mąka kukurydziana	0,005±0,001	-
Mąka pszenna	0,051±0,003	0,023±0,002
Mąka pszenna graham	0,092±0,006	0,009±0,002
Makaron pszenny graham	0,051±0,003	0,027±0,003
Makaron żytni graham	0,190±0,010	0,046±0,003
Batāt	0,0105±0,0005	0,012±0,001
Burak	0,011±0,001	0,011±0,001
Cukinia	0,010±0,001	0,009±0,001
Gruszka	0,049±0,002	0,008±0,001
Jabłko	0,082±0,003	0,037±0,002
Kapusta	0,0045±0,0003	0,0029±0,0003
Marchew	0,025±0,001	0,023±0,002
Ogórek	0,054±0,006	0,0029±0,0003
Pomidor	0,0044±0,0003	0,0034±0,0003
Porzeczka czerwona	0,254±0,011	0,169±0,005
Młody ziemniak	0,023±0,001	0,012±0,001

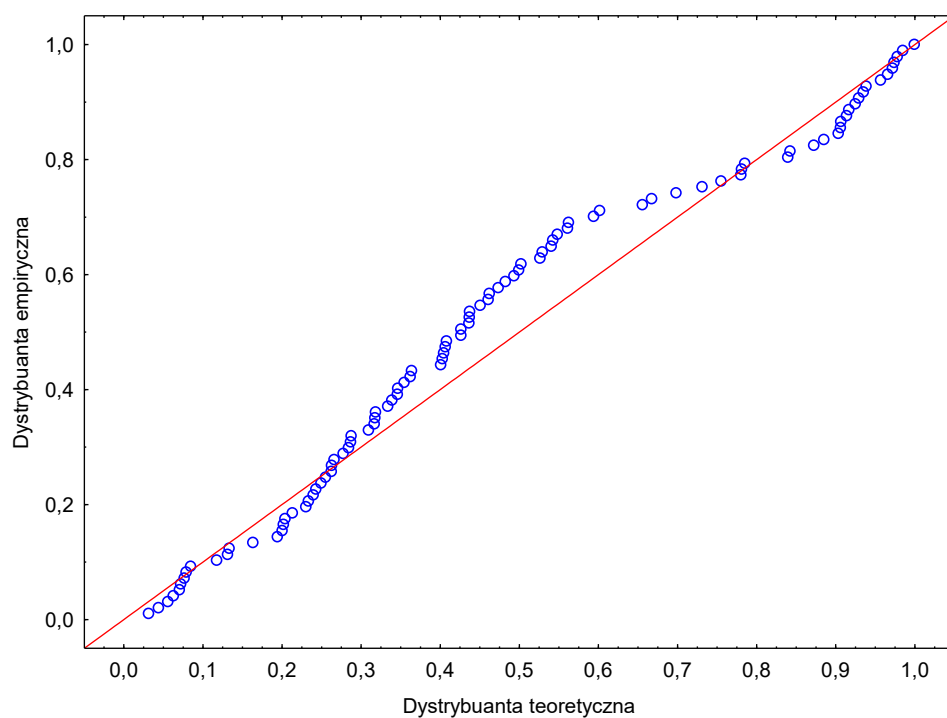
W przypadku ryb konserwowych najwyższe oznaczone stężenie ^{210}Po (odnotowane dla sardynki) jest o 108 razy wyższe w stosunku do porzeczki czerwonej oraz 21-krotnie wyższe od średniego stężenia oznaczonego w żywności konserwowej rybnej i mięczaków. Wśród zbóż i produktów zbożowych stężenia ^{210}Po mieściły się w zakresie od 0,005±0,001 ^{210}Po Bq/kg dla mąki kukurydzianej do 0,190±0,010 ^{210}Po Bq/kg dla makaronu żytniego graham. Wartości te są 137 razy mniejsze od średniego stężenia ^{210}Po w rybach i mięczakach świeżych oraz 213-krotnie mniejsze od średniego stężenia ^{210}Po w rybach i mięczakach konserwowych. Wśród warzyw okopowych (młody ziemniak, burak, batāt, marchew) średnie stężenie ^{210}Po wynosiło 0,0173 Bq/kg i było dwukrotnie mniejsze w porównaniu do najmniejszego stężenia tego radionuklidu, które zmierzono wśród ryb konserwowych oraz 12-krotnie mniejsze od średniego stężenia ^{210}Po oznaczonego w rybach i mięczakach świeżych.

Na Rysunku 22 i 23 zaprezentowano graficznie odpowiednio dystrybuantę empiryczną stężenia ^{210}Pb i wykres prawdopodobieństwa dla dopasowania jego stężenia, analogicznie jak

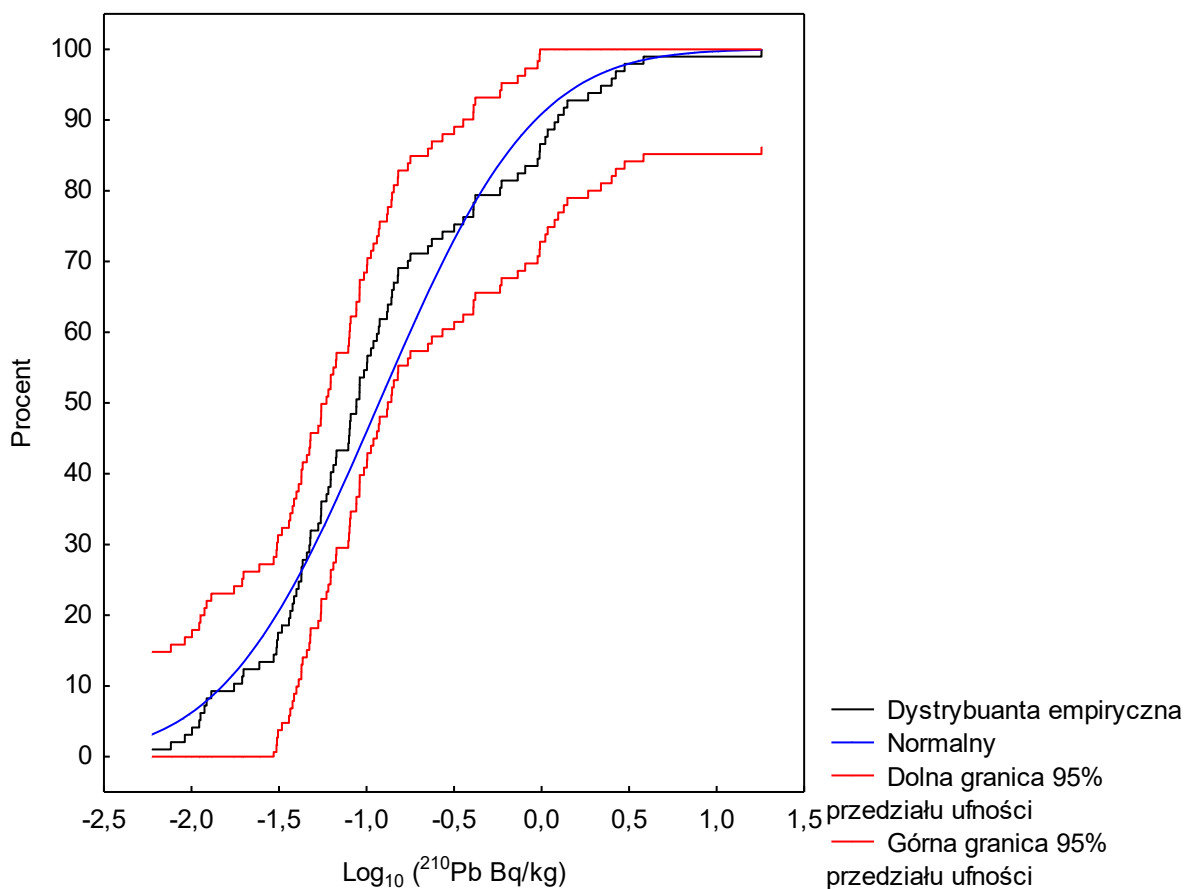
dla otrzymanych wyników ^{210}Po . Uzyskane wyniki stężenia ^{210}Pb , podobnie jak stężenia ^{210}Po , wykazały najlepsze dopasowanie do rozkładu logarytmiczno-normalnego. Tak jak dla polonu w celu uzyskania lepszych wyników testów statystycznych dokonano ich normalizacji poprzez logarytmowanie (Rysunek 24), a dla znormalizowanych danych przeprowadzono test ANOVA oraz testy post-hoc HSD dla testowanych hipotez.



Rysunek 22. Dystrybuanta empiryczna ^{210}Pb

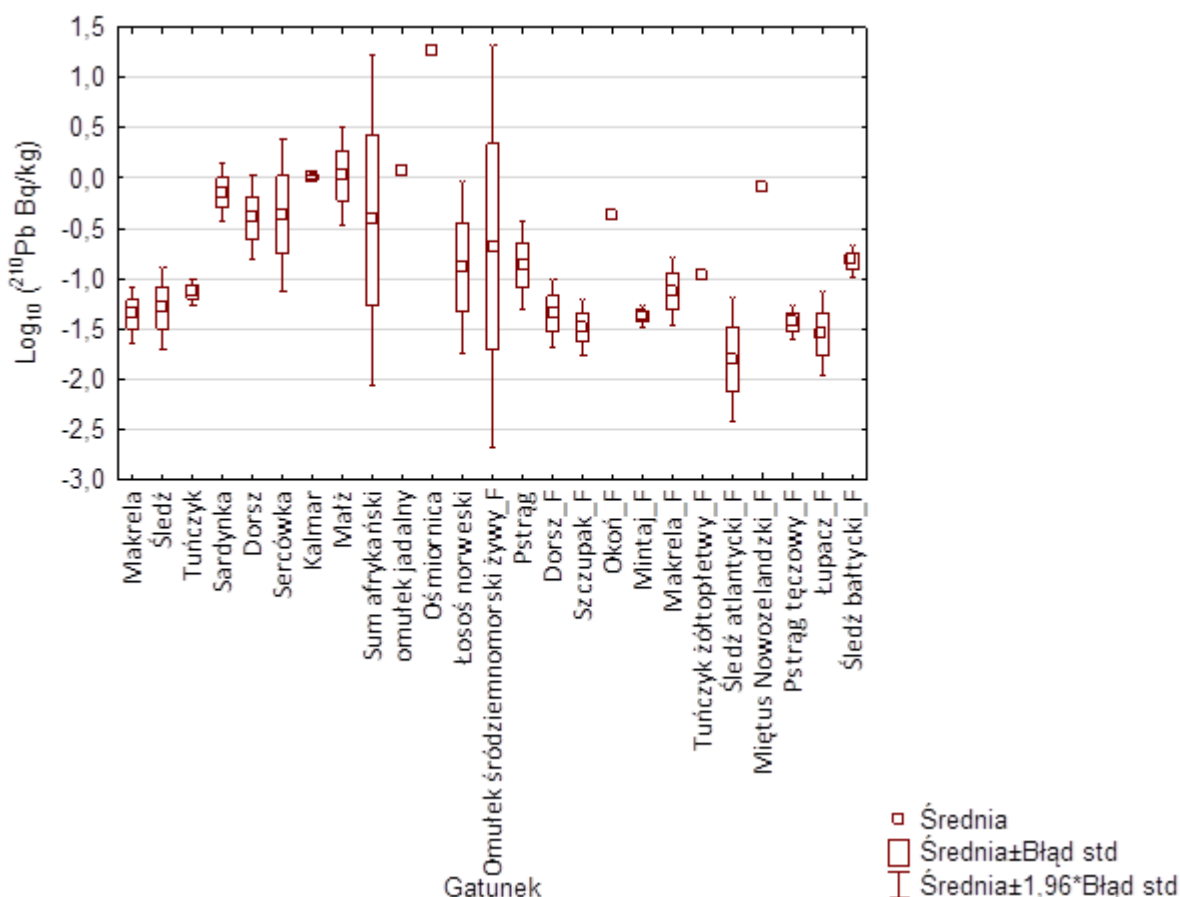


Rysunek 23. Wykres prawdopodobieństwa dopasowania do rozkładu log-normalnego dla ^{210}Pb



Rysunek 24. Dopasowanie do rozkładu normalnego znormalizowanych danych empirycznych

Analiza wariancji dla izotopu ^{210}Pb w próbkach ryb i mięczaków potwierdziła hipotezę o braku istotnych różnic statystycznych między analizowanymi grupami produktów morskich, biorąc pod uwagę pochodzenie próbki (wartość $p = 0,07$, $F = 2,64$). Również analiza wariancji dla hipotezy wpływu rodzaju zalewy, w jakiej umieszczano przetwory rybne i mięczaki wykazała brak istotnych statystycznych różnic między otrzymanymi stężeniami ^{210}Pb ($p = 0,16$, $F = 1,7$). Istotne statystycznie różnice otrzymano natomiast, biorąc pod uwagę kryterium, jakim był gatunek ryby, mięczaka ($p < 0,05$, $F = 4,31$). Wyniki testu post-hoc HSD dla testowanej hipotezy zestawiono w załączniku 2. Na podstawie otrzymanego wykresu można zauważyć, iż podobnymi stężeniami ^{210}Pb charakteryzują się konserwy rybne z makreli, śledzia, śledzia atlantyckiego oraz tuńczyka (Rysunek 25).



Rysunek 25. Wykres zależności stężenia ^{210}Pb od gatunku badanej ryby i mięczakach

Stężenia ^{210}Pb w analizowanych próbkach biologicznych oscylują w bardzo podobny sposób, jak w przypadku ^{210}Po , co może wiązać się z właściwością ołowiu do akumulowania się głównie w ościach, które w przypadku wszystkich próbek zostały oddzielone od części jadalnych na samym początku produkcji konserw rybnych. Ryby świeże dostarczone do badań miały różną formę (filet, dzwonek lub tusza), natomiast do badań pobrano tylko część jadalną, również bez ości. Spośród badanych produktów wyróżniają się mięczaki. Największą wartość stosunku aktywności $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ wyznaczono w konserwach z śledzia (94,6), najniższą natomiast w konserwach z suma afrykańskiego i ośmiornicy (0,1) (Tabela 9). Większe stężenia ^{210}Pb odnotowano dla ryb hodowlanych, karmionych prawdopodobnie peletem z mączki rybnej, do których należały sum afrykański, pstrąg, pstrąg tęczowy F. Wśród ryb pochodzących z Morza Bałtyckiego największe stężenia ^{210}Pb zmierzono w próbkach śledzia bałtyckiego oraz okonia. Największą i najmniejszą wartość stosunku aktywności $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ zanotowano w rybach świeżych odpowiednio dla śledzia bałtyckiego (44,9) i okonia (0,4).

Porównując otrzymane stężenia ^{210}Pb w rybach i mięczakach konserwowych do danych literaturowych (Tabela 14) w podstawowych produktach zbożowych w różnych krajach, można wywnioskować, że stężenia ^{210}Pb w krajach europejskich (Finlandia, Niemcy, Polska) oraz Turcji oscylowały w granicach od 0,112 Bq/kg do 0,4 Bq/kg i były 3-krotnie mniejsze od średniego stężenia ^{210}Pb , które zmierzono w rybach i mięczakach konserwowych oraz 68 razy mniejsze od najwyższego stężenia tego pierwiastka. Natomiast w krajach Brazylii, USA, Chin stężenie radionuklidu ołowiu ^{210}Pb było również o rząd wielkości mniejsze od średniego stężenia w rybach konserwowych i mięczakach oraz w świeżych rybach i mięczakach. W świeżych rybach i mięczakach średnie stężenie ^{210}Pb w porównaniu do średniego stężenia ^{210}Pb w krajach europejskich jest odpowiednio 1,5 razy większe oraz 8 razy większe od najwyższego oznaczonego stężenia w świeżych rybach i mięczakach.

Stężenia ^{210}Pb w popularnych produktach spożywczych dostępnych w Norwegii (Tabela 16) w porównaniu do ryb i mięczaków konserwowych są odpowiednio 1,4 razy mniejsze w mięsie renifera oraz 9 razy mniejsze w mięsie jagnięcym i wieprzowym. Stężenia ^{210}Pb są również dwukrotnie mniejsze w grzybach w porównaniu do średniego stężenia tego nuklidu, jakie charakteryzowało ryby i mięczaki konserwowe. W przypadku ryb morskich i skorupiaków stężenie ^{210}Pb wynosiło 0,2 Bq/kg i było mniejsze od średniego stężenia ^{210}Pb (0,72 Bq/kg) oznaczonego w rybach i mięczakach konserwowych oraz odpowiednio 6 i 12 razy mniejsze od stężenia zmierzonego w warzywach korzeniowych i rybach słodkowodnych. Najmniejsze stężenia ^{210}Pb w mleku i wodzie pitnej (odpowiednio 0,015 i 0,01 Bq/kg) były również znacząco mniejsze od średniego stężenia ^{210}Pb w rybach i mięczakach konserwowych (odpowiednio 48 i 72 razy).

W przypadku świeżych ryb i mięczaków średnie stężenie ^{210}Pb były odpowiednio 3-krotnie większe w mięsie renifera oraz odpowiednio 2-krotnie i 3-krotnie niższe w mięsie wieprzowym oraz w mięsie jagnięcym. W grzybach średnie stężenie ^{210}Pb było dwukrotnie mniejsze od stężenia, które charakteryzowało świeże ryby i mięczaki. W rybach morskich i skorupiakach stężenie ^{210}Pb było zbliżone do średniego stężenia, które zmierzono w rybach i mięczakach świeżych (0,181 Bq/kg ^{210}Pb), podczas gdy w rybach słodkowodnych stężenie ^{210}Pb było trzykrotnie mniejsze w porównaniu do średniego stężenia ^{210}Pb w rybach i mięczakach świeżych.

Spośród zbadanych produktów spożywczych dostępnych w Polsce, które zestawiono w Tabeli 17 największe stężenie ^{210}Pb (0,169 Bq/kg) oznaczono w czerwonej porzeczce, podczas gdy najmniejsze (0,0029 Bq/kg) w ogórku. Średnie stężenie tego radionuklidu w tych produktach wynosiło natomiast 0,0276 Bq/kg. Otrzymane wyniki średniego stężenia ^{210}Pb w badaniach własnych (konserwy rybne i mięczaki) były ponad 4 razy większe od wartości notowanych dla produktów spożywczych z Polski, podczas gdy najmniejsze stężenie tego radionuklidu, które zmierzono w makreli konserwowej było dwukrotnie większe od najmniejszego stężenia, jakim charakteryzował się ogórek. W przypadku zbóż i produktów zbożowych stężenie ^{210}Pb wahało się od 0,009 Bq/kg (w mące pszennej typu graham) do 0,061 Bq/kg (dla ryżu brązowego), podczas gdy dla niepalonej kaszy gryczanej wartość tę oznaczono na 0,020 Bq/kg ^{210}Pb . Średnie stężenie ^{210}Pb wśród zbóż i mąk wynosiło 0,027 Bq/kg i było blisko 668 razy mniejsze w zestawieniu z konserwowymi produktami z ośmiornicy oraz 27 razy mniejsze od średniej zawartości ^{210}Pb Bq/kg w rybach i mięczakach konserwowych. W przypadku makaronów największe stężenie ^{210}Pb wynosiło 0,046 Bq/kg dla makaronu żytniego graham i było 15 razy mniejsze od średniego stężenia ^{210}Pb , jakie zmierzono w rybach i mięczakach konserwowych. Stężenie ^{210}Pb w warzywach okopowych wahało się 0,011 Bq/kg do 0,023 Bq/kg ^{210}Pb odpowiednio dla buraka i marchwi i było również mniejsze od średniego stężenia w rybach i mięczakach konserwowych (odpowiednio 31 oraz 65 razy).

W przypadku świeżych ryb i mięczaków stężenie ^{210}Pb mieściło się w przedziale od 0,008 Bq/kg do 2,184 Bq/kg z wartością średnią 0,181 Bq/kg, podczas gdy średnie stężenie analizowanego radionuklidu w produktach spożywczych dostępnych w polskich sklepach (Tabela 17) wynosiło 0,0276 Bq/kg. Otrzymana wartość była 3,4-krotnie mniejsza od najniższego oznaczonego stężenia ^{210}Pb w świeżym śledziu atlantycki oraz 79-krotnie mniejsza od stężenia 2,185 Bq/kg, które odnotowano dla omułka śródziemnomorskiego. Średnie stężenie, które charakteryzowało produkty spożywcze dostępne w polskich sklepach było natomiast blisko 7-krotnie mniejsze od średniego stężenia ^{210}Pb Bq/kg w świeżych rybach i mięczakach. W Tabeli 18 przedstawiono roczne narażenie od spożycia ^{210}Po i ^{210}Pb w różnych produktach spożywczych dostępnych w Polsce. Produkty spożywcze, takie jak jabłka, jagody i ziemniaki, charakteryzują się większymi dawkami promieniowania od ^{210}Po w porównaniu do innych produktów.

Ogólnie, kapusta, buraki i pomidory mają najmniejsze wartości promieniowania zarówno z ^{210}Po , jak i ^{210}Pb .

Tabela 18. Roczne dawki pochodzące z ^{210}Po i ^{210}Pb od spożycia dostępnych produktów spożywczych w Polsce [201]

Produkt spożywczy	^{210}Po $\mu\text{Sv/rok}$	^{210}Pb $\mu\text{Sv/rok}$
Jabłko	1,382	0,358
Gruszka	0,176	0,017
Jagody	1,720	0,654
Ziemniak	1,222	0,367
Kapusta	0,031	0,012
Pomidor	0,053	0,023
Ogórek	0,404	0,013
Burak	0,033	0,019
Marchew	0,180	0,095
Ryż	0,326	0,086

Porównując średnie roczne dawki od spożycia jagód, jabłek i ziemniaków, których wartości wynosiły odpowiednio 1,720 ^{210}Po $\mu\text{Sv/rok}$, 1,382 ^{210}Po $\mu\text{Sv/rok}$, 1,222 ^{210}Po $\mu\text{Sv/rok}$ do średnich rocznych dawek pochodzących od spożycia świeżych ryb i mięczaków, można zauważyć, że najbardziej popularne produkty spożywcze wnoszą do diety największy udział w dawkę efektywną. Większą dawkę efektywną od spożycia ryb i mięczaków otrzymujemy dla miętusa nowozelandzkiego (1,900 $\mu\text{Sv/rok}$) oraz zbliżoną od spożycia omułka atlantyckiego (1,117 $\mu\text{Sv/rok}$). W przypadku pozostałych świeżych produktów dawka od spożycia ^{210}Po jest zbliżona do wyników produktów spożywczych zestawionych w Tabeli 18.

Największe wartości dawek efektywnych od spożycia dostępnych produktów spożywczych w Polsce dla ^{210}Pb pochodzą od jagód, ziemniaków oraz jabłek i wynoszą odpowiednio 0,654 $\mu\text{Sv/rok}$, 0,367 $\mu\text{Sv/rok}$ i 0,358 $\mu\text{Sv/rok}$. W porównaniu do dawek efektywnych, które otrzymujemy od spożycia świeżych ryb i mięczaków dawki te są prawie 2 razy większe. Dla pozostałych produktów spożywczych zaprezentowanych w Tabeli 18 dawki efektywne od ^{210}Pb są większe od dawek, jakie otrzymujemy, spożywając ryby. Dawki efektywne dla ^{210}Pb przyjmowane wraz z konsumpcją ryb i mięczaków konserwowych przyjmują podobne wartości i są o ok. 1-2 rzędów wielkości mniejsze od zaprezentowanych w Tabeli 18. Jedynie dawka

efektywna od spożycia ośmiornicy jest większa ($1,119 \mu\text{Sv/rok}$) i blisko 1,7 razy wyższa od dawki pochodzącej ze spożycia ziemniaków.

W przypadku ryb i mięczaków konserwowych najwyższe dawki efektywne można otrzymać od spożycia szprota ($5,210 \mu\text{Sv/rok}$), sardynki ($4,420 \mu\text{Sv/rok}$), ośmiornicy ($3,520 \mu\text{Sv/rok}$) oraz omułka jadalnego ($2,540 \mu\text{Sv/rok}$). Wysokie zróżnicowanie stężeń polonu, jakie uzyskano w analizowanych próbkach własnych, na podstawie których obliczono roczne dawki efektywne wykazują, że średnie dawki od ^{210}Po są od 2 do 7 razy większe od dawek rocznych przyjmowanych od konsumpcji produktów przedstawionych w Tabeli 18.

W Tabeli 19 zaprezentowano roczne dawki od ^{210}Po oraz ^{210}Pb pochodzące od spożycia różnych produktów spożywczych przez dzieci i osoby dorosłe w Norwegii. Porównując średnie dawki ^{210}Po i ^{210}Pb od spożycia zarówno ryb i mięczaków konserwowych ($0,600 \mu\text{Sv/rok}$ dla dzieci od 1 do 2 roku życia, $0,353 \mu\text{Sv/rok}$ dla dzieci od 7 do 12 roku życia i $0,244 \mu\text{Sv/rok}$ dla osób dorosłych oraz $0,032 \mu\text{Sv/rok}$ dla dzieci od 1 do 2 roku życia, $0,340 \mu\text{Sv/rok}$ dla dzieci od 7 do 12 roku życia i $0,067 \mu\text{Sv/rok}$ dla osób dorosłych) oraz świeżych ryb i mięczaków dla ^{210}Po i ^{210}Pb ($0,244 \mu\text{Sv/rok}$ dla dzieci od 1 do 2 roku życia, $0,145 \mu\text{Sv/rok}$ dla dzieci od 7 do 12 roku życia i $0,100 \mu\text{Sv/rok}$ dla osób dorosłych oraz $0,008 \mu\text{Sv/rok}$ dla dzieci od 1 do 2 roku życia, $0,008 \mu\text{Sv/rok}$ dla dzieci od 7 do 12 roku życia i $0,017$ dla osób dorosłych), można zauważyć iż dawki od spożycia ryb wśród obywateli Norwegii są średnio 57 razy wyższe dla dzieci oraz 140 razy wyższe dla dorosłych. Natomiast dawki w społeczeństwie norweskim od ^{210}Po i ^{210}Pb z spożycia ryb i mięczaków stanowią jedynie 5% rocznej dawki ^{210}Po oraz 12% rocznej dawki od ^{210}Pb dla dzieci. W przypadku osób dorosłych dawki od spożycia ^{210}Pb i ^{210}Po zawartego w rybach i mięczakach wynosiły odpowiednio 7% i 2%.

Tabela 19. Średnie roczne dawki od spożycia ^{210}Po i ^{210}Pb z produktów spożywczych dostępnych w Norwegii [200]

Produkt spożywczy	Roczne dzieci		Dorośli	
	^{210}Pb $\mu\text{Sv/rok}$	^{210}Po $\mu\text{Sv/rok}$	^{210}Pb $\mu\text{Sv/rok}$	^{210}Po $\mu\text{Sv/rok}$
Chleb	4,3	13	2,1	4,5
Produkty zbożowe	0,66	2,2	1,3	2,7
Warzywa i ziemniaki	2,2	7,4	2,1	11
Owoce i jagody	3,9	13	2,1	5,2
Mięso, krew i podroby	2,5	4,5	3,1	26
Ryby i skorupiaki	3,3	34	3,3	56
Jajka	0,131	0,32	0,5	0,66
Mleko i produkty mleczne	2,9	7,1	1,3	2,2
Sery	0,26	0,64	0,15	0,26
Napoje	3,3	4,2	5,6	5,4
Produkty spożywcze dla dzieci	17	85	-	-

Otrzymane wyniki rocznej dawki efektywnej dla ^{210}Po wśród dzieci w wieku od 1 do 2 lat przyjmują wartości od 0,002 $\mu\text{Sv/rok}$ do 2,851 $\mu\text{Sv/rok}$. Największe wartości dawki pochodzą od spożycia miętusa nowozelandzkiego, mięczaków i śledzi bałtyckich, natomiast najmniejsze otrzymuje się od zjedzenia pstrąga tęczowego. Porównując dzienną dawkę pochodzącą od spożycia mleka w proszku (0,04 $\mu\text{Sv/dzień}$) [202], można stwierdzić, że roczna dawka efektywna pochodząca tylko od próbek ryb, które charakteryzowały się największą dawką efektywną dla dzieci w tym wieku, kształtuje się na bardzo niskim poziomie (ok. 0,007 $\mu\text{Sv/dzień}$). Otrzymane wyniki rocznej dawki efektywnej dla ^{210}Po wśród dzieci w wieku od 7 do 12 roku życia przyjmowały wartości od 0,001 $\mu\text{Sv/rok}$ do 1,685 $\mu\text{Sv/rok}$. Porównując natomiast te wartości z wartościami dawek przyjmowanych przez dzieci z Indii, które żyją na terenach o podwyższonej promieniotwórczości (stan Kerola), gdzie roczna dawka od spożycia podstawowych produktów spożywczych dostępnych na tych obszarach wynosiła 109 $\mu\text{Sv/rok}$ [203], możemy wnioskować, że dawka obliczona dla dzieci żyjących w Europie jest ponad 100-krotnie mniejsza. Otrzymane wyniki rocznej dawki efektywnej dla ^{210}Po i ^{210}Pb wśród osób dorosłych mieściły się odpowiednio w przedziale od 0,001 $\mu\text{Sv/rok}$ do 1,808 $\mu\text{Sv/rok}$ i od 0,001 $\mu\text{Sv/rok}$ do 1,702 $\mu\text{Sv/rok}$. Jeśli porównamy wyniki rocznych dawek efektywnych od spożycia ryb wśród ludzi dorosłych do dawek, jakie otrzymują palacze (35 $\mu\text{Sv/rok}$ i 70 $\mu\text{Sv/rok}$ dla ^{210}Po

i ^{210}Pb) [204], to otrzymane dawki od spożycia ryb stanowiłyby zaledwie 3% rocznej dawki dla polonu oraz 2% dla ^{210}Pb .

6. WNIOSKI

Głównymi celami dysertacji doktorskiej było oznaczenie stężeń izotopów ^{210}Po i ^{210}Pb w przetworzonych produktach rybnych oraz świeżych rybach i mięczakach dostępnych na polskim rynku spożywczym oraz oszacowanie pochodzących od spożycia tych produktów efektywnych dawek promieniowania jonizującego. Na podstawie otrzymanych wyników sprawdzono również, czy wpływ na stężenia izotopów ^{210}Po i ^{210}Pb miały rodzaj pakowania próbek (próżniowo lub w postaci konserw), rodzaj zalewy (woda, olej lub sos własny), jak również odpowiednie zabiegi utrwalania żywności, takie jak apertyzacja, sterylizacja czy pasteryzacja. Dla uzyskania wysokiej reprezentacyjności produkty konserwowane lub pakowane w atmosferze ochronnej zakupiono w różnych, popularnych sieciach handlowych na terenie Polski, natomiast świeże próbki ryb i mięczaków wybrano losowo w różnych odstępach czasowych.

Za najważniejsze i najistotniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych na potrzeby dysertacji doktorskiej badań i analiz statystycznych uznać należy:

1. Wśród analizowanych produktów rybnych największe stężenia ^{210}Po zmierzono w przetworzonych puszkach ($5,474 \pm 7,791$ Bq/kg), podczas gdy mniejsze wartości analizowanego radionuklidu charakteryzowały świeże ryby ($2,243 \pm 5,801$ Bq/kg).
2. Największe stężenie ^{210}Po i ^{210}Pb w przetworzonej żywności pochodzenia rybnego i mięczakach zmierzono odpowiednio dla sardynki ($40,518 \pm 2,716$ Bq/kg) i ośmiornicy ($18,038 \pm 1,74$ Bq/kg), najmniejsze zaś dla łososa jeziorowego ($0,032 \pm 0,027$ Bq/kg) i makreli ($0,006 \pm 0,134$ Bq/kg).
3. Największe stężenie ^{210}Po i ^{210}Pb wśród świeżych ryb i mięczaków zmierzono dla miętusa nowozelandzkiego ($26,144 \pm 0,001$ Bq/kg) i omułka śródziemnomorskiego ($2,185 \pm 0,082$ Bq/kg), najmniejsze natomiast dla pstrąga tęczowego ($0,018 \pm 0,036$ Bq/kg) oraz śledzia atlantyckiego ($0,008 \pm 0,001$ Bq/kg).
4. Średnie wartości rocznych dawek efektywnych związanych ze spożyciem świeżych i przetworzonych ryb oraz mięczaków dla izotopów ^{210}Po i ^{210}Pb wśród dzieci w wieku

od 1 do 2 lat wynoszą odpowiednio 0,600 $\mu\text{Sv/rok}$ oraz 0,032 $\mu\text{Sv/rok}$, wśród dzieci w wieku od 7 do 12 lat 0,353 $\mu\text{Sv/rok}$ oraz 0,034 $\mu\text{Sv/rok}$, z kolei wśród osób dorosłych 0,353 $\mu\text{Sv/rok}$ oraz 0,068 $\mu\text{Sv/rok}$.

5. Otrzymane stężenia ^{210}Po w rybach bałtyckich oraz mięczakach i rybach przetworzonych oraz mięczakach różniły się statystycznie.
 - Stwierdzono istotnie statystyczne różnice stężenia ^{210}Po w zależności od metody przechowywania ryb i mięczaków (puszki, opakowania próżniowe).
 - Nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic dla otrzymanych stężeń ^{210}Po , biorąc pod uwagę kryterium rodzaju zalewy (brak zalewy, olej, sos własny/woda).
 - Test post-hoc HSD wykazał istotne statystyczne różnice stężeń ^{210}Po [Bq/kg] między rybami pochodzącymi z konserw a rybami pakowanymi próżniowo, świeżo odłowionymi oraz pochodzącymi z akwakultur.
 - Na podstawie testu post-hoc HSD wykazano również brak istotnych różnic statystycznych między rybami dzikimi i rybami pochodzącymi z akwakultur.
6. Na podstawie analizowanych stężeń ^{210}Po stwierdzono, że największe oznaczone zawartości tego radionuklidu występowały w małżach, mięczakach z gromady głowonogi (kalmary, ośmiornice) oraz rybach dwustrefowych (sandacz, szczupak, okoń), które pozyskano z przybrzeżnych wód Morza Bałtyckiego i śledzi bałtyckim, który tylko na czas tarła wraca do wód przybrzeżnych i rzek. Znaczące stężenia ^{210}Po wykazały również próbki tuńczyka.
7. Otrzymane stężenia ^{210}Pb nie różniły się między sobą istotnie statystycznie w zależności od rodzaju zalewy, w jakiej umieszczano ryby i mięczaki przed ostatecznym zamknięciem.
 - Podobne stężenia ^{210}Pb charakteryzowały przetworzone ryby z makreli, śledzia, śledzia atlantyckiego oraz tuńczyka.
 - Nie stwierdzono również istotnych statystycznie różnic, biorąc pod uwagę kryterium pakowania ryby i mięczaków (próżnia lub konserwa).
 - Istotne statystyczne różnice stężeń ^{210}Pb stwierdzono, biorąc pod uwagę gatunek ryby i mięczaków. Największe różnice między grupami stwierdzono w śledzi bałtyckim, ośmiornicy, sardynce oraz dla łupacza.

8. Wśród ryb pochodzących z Morza Bałtyckiego największe stężenia ^{210}Pb zmierzono w próbkach śledzia bałtyckiego oraz okonia, natomiast wśród ryb hodowlanych w próbkach suma afrykańskiego, pstrąga i pstrąga tęczowego_F.
9. Zróżnicowane wyniki analizowanych radionuklidów w badanych próbkach mięczaków oraz ryb świeżych i poddanych obróbce termicznej wynikają prawdopodobnie z odmiennej diety badanych rodzajów osobników oraz różnych metod utrwalania produktów przy użyciu ciepła w opakowaniach hermetycznych (apertyzacja), procesów utrwalania produktów żywnościowych poza opakowaniem; napełnienia i zamknięcia opakowania w warunkach aseptycznych (modyfikacja apertyzacji) lub modyfikacji procesów utrwalania produktów, w wyniku których następuje zniszczenie ciepłoopornych przetrwalników bakterii patogennej *Clostridium botulinum* oraz przetrwalników i form żywych tych bakterii psujących wyrób, które znalazłyby możliwości wzrostu w wyrobie poddawanym procesowi utrwalenia (sterylizacja).

7. PODSUMOWANIE

Zawarte w mięczakach i rybach kwasy tłuszczowe omega-3 wywierają bardzo korzystny wpływ na funkcjonowanie ludzkiego serca i mózgu. Dostępność kwasów DHA i EPA w żywności jest ograniczona, a odpowiednie ich ilości można dostarczyć do organizmu tylko poprzez spożycie ryb i owoców morza. Ryby w diecie są źródłem witaminy D, której deficyty odczuwamy szczególnie zimą, witamin A i E, które mają wpływ na zdrową kondycję włosów, skóry i paznokci, witaminy B6 (wspiera centralny układ nerwowy oraz metabolizm poprzez uczestnictwo w tworzeniu neuroprzekaźników w tym serotoniny i dopaminy) czy witaminy B12 (wspomaga pracę mózgu i produkcję czerwonych krwinek). Spożycie ryb i mięczaków dostarcza do organizmu wielu innych jeszcze składników, takich jak selen, który wspomaga prawidłowe funkcjonowanie układów enzymatycznych, jod, który wspiera działanie tarczycy i wpływa na działanie układu rozrodczego, magnez, który wpływa na przewodnictwo nerwowe, kurczliwość mięśni i układ sercowo-naczyniowy oraz wysokie ilości pełnowartościowego białka. Dodatkową korzyścią spożycia ryb jest poprawa funkcjonowania naczyń krwionośnych. W większych ilościach organizmy te mogą obniżać poziom trójglicerydów oraz łagodzić stany zapalne, zmniejszając ryzyko pojawienia się niektórych

nowotworów, pozytywnie wpływają na pamięć i koncentrację, a także zwiększają produkcję serotoniny.

Założenia dysertacji doktorskiej obejmowały zakupienie zróżnicowanych przetworzonych produktów rybnych i mięczaków dostępnych na polskim rynku spożywczym lub pozyskanie za pomocą selektywnych metod połowu od wędkarzy świeżych ryb, zmierzenie aktywności i stężeń naturalnych radionuklidów polonu ^{210}Po i ołowiu ^{210}Pb oraz obliczenie efektywnych rocznych dawek od analizowanych izotopów, które organizm ludzki przyjmuje w wyniku spożywania mięczaków oraz ryb świeżych i przetworzonych, a także poddanie otrzymanych wyników ocenie za pomocą testów statystycznych w celu sprawdzenia czy zabiegi utrwalania żywności, rodzaj pakowania i zalewy oraz pochodzenie mają wpływ na stężenia analizowanych radionuklidów. Największe stężenia ^{210}Po i ^{210}Pb zmierzono w przetworzonych konserwach ryb i mięczaków, natomiast mniejsze wartości w świeżych rybach i mięczakach. Największe wartości dawki skutecznej konsument przyjmuje od spożycia przetworzonych sardynek lub ośmiornicy oraz świeżego miętusa nowozelandzkiego i omułka śródziemnomorskiego, natomiast najmniejsze od spożycia przetworzonego łososia jeziorowego i makreli oraz świeżego pstrąga tęczowego i śledzia atlantyckiego. Otrzymane wartości dawek skutecznych w trzech analizowanych grupach wiekowych (dzieci od 1 do 2 roku życia, dzieci w wieku 7-12 lat oraz osoby dorosłe) są małe i w przypadku osób dorosłych stanowią tylko 0,03 i 0,02 części dawek odpowiednio dla ^{210}Po oraz ^{210}Pb , jakie wynikają z palenia papierosów. W oparciu o test post-hoc HSD wskazano na istotne statystyczne różnice stężeń ^{210}Po między rybami zamkniętymi i mięczakami w puszkach a rybami pakowanymi próżniowo, świeżo odłowionymi oraz pochodzącymi z akwakultur oraz wykazano brak istotnych różnic statystycznych między dzikimi rybami i mięczakami z akwakultur i pomiędzy odpowiednimi rodzajami zalewy. Również w oparciu o test post-hoc HSD stwierdzono statystyczne różnice stężeń ^{210}Pb , biorąc pod uwagę gatunek ryby i mięczaka i wykazano, że największe różnice między grupami występują w śledziu bałtyckim, ośmiornicy, sardynce oraz łupaczu. Otrzymane stężenia ^{210}Pb nie różniły się między sobą istotnie statystycznie, biorąc pod uwagę rodzaj zalewy, w jakiej umieszczano ryby i mięczaki przed ostatecznym zamknięciem i sposób pakowania. Największe stężenia ^{210}Po oraz ^{210}Pb oznaczono odpowiednio w mięczakach, kalmarach, małżach, ośmiornicach, rybach dwustrefowych (sandacz, szczupak, okoń), które pozyskano z przybrzeżnych wód Morza Bałtyckiego i śledziu bałtyckim, który tylko na czas tarła wraca do

wód przybrzeżnych i rzek oraz w próbkach okonia, hodowanego sumy afrykańskiego, pstrąga i pstrąga tęczowego_F. Dowiedziono także, że wpływ na zróżnicowane stężenia analizowanych izotopów w mięczakach oraz rybach świeżych i poddanych obróbce termicznej wynikają z odmiennej diety badanych rodzajów tych organizmów oraz metod utrwalania produktów przy użyciu ciepła w opakowaniach hermetycznych, poza opakowaniem; napełnieniem i zamknięciem opakowania w warunkach aseptycznych lub modyfikacją procesów utrwalania produktów.

Zdefiniowany problem badawczy był wyzwaniem trudnym i wymagającym, bowiem pracochłonnej analizie radiochemicznej poddano 167 różnorodnych próbek biologicznych (w tym 112 próbek mięczaków i produktów rybnych konserwowanych w puszkach i 55 próbek ryb świeżych dzikich oraz hodowlanych), zarówno z uwagi na podmiot pracy, jak i zasięg przestrzenny badania, który dotyczył ważnego i aktualnego zagadnienia, jakim jest bezpieczeństwo radiologiczne spożywanej żywności, które spoczywa na producentach i dystrybutorach, a jednocześnie zabezpiecza interesy konsumenta, stąd niniejsza praca doktorska ma charakter zarówno poznawczy, jak i użytkowy oraz wypełnia lukę badawczą dotyczącą inkorporacji polonu ^{210}Po i ołowiu ^{210}Pb wraz z konsumpcją przetworzonych produktów morskich dostępnych w sieciach handlowych.

8. DOROBEK NAUKOWY

Publikacje z listy MEN:

1. Rudnicki-Velasquez, P., Boryło, A., Kaczor, M., Wieczorek, J., Rutkowska, J. (2023). Study of polonium (^{210}Po) activity concentration in fruit wines derived from different locations in Poland. *Molecules*, 28, 1–10. <https://doi.org/10.3390/molecules28010438>

140 punktów, IF(4,927)

2. Wieczorek, J., Kaczor, M., & Boryło, A. (2022). Determination of ^{210}Po and ^{210}Pb in cannabis (*Cannabis sativa* L.) plants and products. *Journal of Environmental Radioactivity*, 246, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2022.106834>

70 punktów, IF(2,655)

3. Boryło, A., Kaczor, M., Wieczorek, J., & Romańczyk, G. (2021). Assessment of intake of ^{210}Po and ^{210}Pb isotopes from cow's milk in Poland. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 57, 623–631. <https://doi.org/10.1080/10256016.2021.1998039>

40 punktów, IF(1,667)

4. Rudnicki-Velasquez, P., Boryło, A., Kaczor, M., & Wieczorek, J. (2021). Bioaccumulation of polonium ^{210}Po in cats' hair, taking into account potential factors influencing changes in its concentration. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 329, 1545–1554. <https://doi.org/10.1007/s10967-021-07917-3>

40 punktów, IF(1,754)

5. Wieczorek, J., Kaczor, M., Romańczyk, G., Grońska, M., & Boryło, A. (2020). Radioactivity of honey in central and southern Poland. *Journal of Environmental Radioactivity*, 222, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106376>

70 punktów, IF(2,674)

6. Boryło, A., Romańczyk, G., Kaczor, M., & Skwarzec, B. (2019). ^{210}Po in popular medicinal herbs from Poland. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 55, 308–316. <https://doi.org/10.1080/10256016.2019.1609960>

40 punktów, IF(1,667)

7. Boryło, A., Romańczyk, G., Wieczorek, J., Strumińska-Parulska, D., & Kaczor, M. (2019). Radioactivity of honey from northern Poland. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 319, 289–296. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-6343-x>

Sumaryczny IF = 15,384

Sumaryczna liczba punktów 440

Wygłoszone referaty:

1. Boryło, A., Kaczor, M., & Wieczorek, J. (2022). Milk as a bioindicator of radioactive contamination of the environment [Paper presented].
2. Wieczorek, J., Kaczor, M., & Boryło, A. (2021). ^{210}Po i ^{210}Pb w produktach spożywczych i roślinach *Cannabis sativa* [Paper presented].
3. Wieczorek, J., Felska, K., Kaczor, M., Boryło, A., & Skwarzec, B. (2018). Miód jako bioindykator skażenia promieniotwórczego [Paper presented].

Prezentacje posterowe:

1. Wieczorek, J., Boryło, A., & Kaczor, M. (2022). ^{210}Po i ^{210}Pb w owocach morza i przetworzonych produktach rybnych [Poster].
2. Kaczor, M., Wieczorek, J., & Boryło, A. (2021). Polon-210 i ołów-210 w owocach morza i przetworzonych produktach rybnych [Poster].
3. Kaczor, M., Wieczorek, J., Boryło, A., & Skwarzec, B. (2020). Polon-210 w owocach morza i przetworzonej żywności pochodzenia rybnego [Poster].

4. Kaczor, M., Wieczorek, J., & Boryło, A. (2020). Polon-210 w owocach morza i przetworzonej żywności pochodzenia rybnego [Poster].
5. Kaczor, M., Wieczorek, J., & Boryło, A. (2020). Polon-210 w owocach morza i przetworzonej żywności pochodzenia rybnego [Poster].
6. Kaczor, M., Wieczorek, J., Boryło, A., & Romańczyk, G. (2020). Rośliny miododajne jako źródło ^{210}Po w miodach środkowej i południowej Polski [Poster].
7. Wieczorek, J., Kaczor, M., & Boryło, A. (2020). ^{210}Po w produktach spożywczych pochodzenia *Cannabis sativa* [Poster].
8. Wieczorek, J., Kaczor, M., & Boryło, A. (2020). ^{210}Po w produktach spożywczych pochodzenia *Cannabis sativa* [Poster].
9. Wieczorek, J., Kaczor, M., & Boryło, A. (2020). ^{210}Po w produktach spożywczych pochodzenia *Cannabis sativa* [Poster].
10. Wieczorek, J., Kaczor, M., Romańczyk, G., & Boryło, A. (2020). Czy krowie mleko jest dobrym wskaźnikiem zanieczyszczenia środowiska? [Poster].
11. Wieczorek, J., Kaczor, M., & Boryło, A. (2020). Polon-210 w owocach morza i przetworzonej żywności pochodzenia rybnego [Poster].
12. Wieczorek, J., Kaczor, M., & Boryło, A. (2020). Polon-210 w produktach pochodzenia *Cannabis Sativa* [Poster].
13. Wieczorek, J., Kaczor, M., Swoboda, M., & Boryło, A. (2020). Radiochemiczne sekrety kocię sierści [Poster].
14. Boryło, A., Romańczyk, G., Wieczorek, J., Kaczor, M., & Skwarzec, B. (2019). Is cow milk good indicator of environment pollution? [Poster].
15. Kaczor, M., Wieczorek, J., Romańczyk, G., & Boryło, A. (2019). Melliferous plants as a source of ^{210}Po in honey from central and southern Poland [Poster].
16. Kaczor, M., Wieczorek, J., Boryło, A., & Skwarzec, B. (2019). Rośliny miododajne jako źródło ^{210}Po w miodach środkowej i południowej Polski [Poster].

17. Kaczor, M., Wieczorek, J., Boryło, A., & Skwarzec, B. (2019). Rośliny miododajne jako źródło ^{210}Po w miodach środkowej i południowej Polski [Poster].
18. Wieczorek, J., Kaczor, M., Swoboda, M., & Boryło, A. (2019). Co kryje sierść kota (*Felis catus*)? [Poster].
19. Wieczorek, J., Kaczor, M., Swoboda, M., & Boryło, A. (2019). What secrets hides cat's fur (*Felis catus*)? [Poster].
20. Kaczor, M., Felska, K., Wieczorek, J., Boryło, A., & Skwarzec, B. (2018). Nagromadzanie polonu w miodach z różnych gatunków roślin nektarodajnych [Poster].
21. Kaczor, M., Boryło, A., Romańczyk, G., & Wittstock, M. (2017). Miody jako bioindykatory zanieczyszczenia środowiska północno-wschodniej Polski [Poster].

BIBLIOGRAFIA

- [1] Rozporządzenie (WE) NR 178/2002 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 28 stycznia 2002 r., Dz.U.L 31 z 1.2.2002 15 (2002), pp. 1–7.
- [2] UNSCEAR, *Sources and effects of ionizing radiation, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation UNSCEAR 2000 Report to the General Assembly, with Scientific Annexes*, T. I, 2000.
- [3] F. Carvalho, S. Fernandes, S. Fesenko, E. Holm, B. Howard, P. Martin i in., *The environmental behaviour of polonium. IAEA Technical reports series.*, IAEA Tech. reports Ser. 484 (2017), pp. 255.
- [4] M. Skłodowska Curie, *Rayons émis par les composés de l'uranium et du thorium*, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 126 (1898), pp. 1101–1103.
- [5] S.Q. S, *Maria Curie and life*, New York, ed. Simon Schuster (1996), pp. 414–415.
- [6] *Polonium and radio-tellurium*, Nat. 73 pp. 549. Nature 73, 549 (1906).
<https://doi.org/10.1038/073549b0>
- [7] W. Marckwald, *Über das radiotellur*, Berichte (1905), pp. 591–594.
- [8] M.A.D. Mme P. Curie, *Sur le polonium*, Comptes Rendus l'Académie des Sci. Paris (1910), pp. 386–389.
- [9] A. Dorabalska, *Polon*, Nukleonika Tom III (1958), pp. 369–291.
- [10] B. Skwarzec, *Radiochemia środowiska*, Wydaw. Uniw. Gdańskiego .
- [11] K.W.B. i in., *Gmelin handbook of inorganic and organometalic chemistry: Polonium, (8th edition)*, Springer (1990), .
- [12] D.H.T. D.G. Karraker, *Polonium isotopes produced with high energy particles*, Phys. Rev. (1951), pp. 510.
- [13] *Ołów – krótki rys historyczny i najnowsze znaleziska archeologiczne*. Available at <https://metale.pl/wiedza2/olow/krotki-rys-historyczny>.
- [14] J. Agrawal, I. Sherameti i A. Varma, *Detoxification of heavy metals: State of Art*, 2011, pp. 1–34.
- [15] J.H. Duffus, „Heavy metals” a meaningless term? (IUPAC Technical Report), 74 (2002), pp. 793–

807.

- [16] G. Azeh Engwa, P. Udoka Ferdinand, F. Nweke Nwalo i M. N. Unachukwu, *Mechanism and health effects of heavy metal toxicity in humans*, w *Poisoning in the modern world - New tricks for an old dog?*, IntechOpen, 2019, .
- [17] S. Jiwan i K. Ajay, *Effects of heavy metals on soil, plants, human health and aquatic life*, Int. J. Res. Chem. Environ. 1 (2011), pp. 15–21.
- [18] T.A. Jusko, C.R. Henderson, B.P. Lanphear, D.A. Cory-Slechta, P.J. Parsons i R.L. Canfield, *Blood lead concentrations < 10 µg/dL and child intelligence at 6 years of age*, Environ. Health Perspect. 116 (2008), pp. 243–248.
- [19] S.S. Abadin H, Ashizawa A, Stevens YW, Lladós F, Diamond G, Sage G, Citra M, Quinones A, Bosch SJ, *Toxicological profile for lead*. Atlanta (GA): Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (2007), .
- [20] T.I. Lidsky i J.S. Schneider, *Lead neurotoxicity in children: basic mechanisms and clinical correlates*, Brain 126 (2003), pp. 5–19.
- [21] H.-M. Wu, D.-T. Lin-Tan, M.-L. Wang, H.-Y. Huang, C.-L. Lee, H.-S. Wang i in., *Lead level in seminal plasma may affect semen quality for men without occupational exposure to lead*, Reprod. Biol. Endocrinol. 10 (2012), pp. 91.
- [22] S.J.S. Flora, G. Flora i G. Saxena, *Environmental occurrence, health effects and management of lead poisoning*, w *Lead*, Elsevier, 2006, pp. 158–228.
- [23] L.H. Mason, J.P. Harp i D.Y. Han, *Pb neurotoxicity: neuropsychological effects of lead toxicity*, Biomed Res. Int. 2014 (2014), pp. 1–8.
- [24] C.G. Yedjou, C.K. Tchounwou, S. Haile, F. Edwards i P.B. Tchounwou, *N-acetyl-cysteine protects against DNA damage associated with lead toxicity in HepG2 cells.*, Ethn. Dis. 20 (2010), pp. S1-101–3.
- [25] K. Neeti i T. Prakash, *Effects of heavy metal poisoning during pregnancy*, Int. Res. J. Environ. Sci. Int. Sci. Congr. Assoc. 2 (2013), pp. 88–92.
- [26] Z. Sun, X. Xie, P. Wang, Y. Hu i H. Cheng, *Heavy metal pollution caused by small-scale metal ore mining activities: A case study from a polymetallic mine in South China*, Sci. Total Environ. 639 (2018), pp. 217–227.
- [27] S.J. Markich, P.L. Brown i R.A. Jeffree, *Divalent metal accumulation in freshwater bivalves: an*

- inverse relationship with metal phosphate solubility*, Sci. Total Environ. 275 (2001), pp. 27–41.
- [28] A. Violante, V. Cozzolino, L. Perelomov, A.. Caporale i M. Pigna, *Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments*, J. soil Sci. plant Nutr. 10 (2010), .
- [29] W. KWONG, P. FRIELLO i R. SEMBA, *Interactions between iron deficiency and lead poisoning: epidemiology and pathogenesis*, Sci. Total Environ. 330 (2004), pp. 21–37.
- [30] O. Barbier, G. Jacquillet, M. Tauc, M. Coughon i P. Poujeol, *Effect of heavy metals on, and handling by, the kidney*, Nephron Physiol. 99 (2005), pp. p105–p110.
- [31] J. Cerazy i S. Cottingham, *Lead Babies: How heavy metals are causing our children's autism, ADHD, learning disabilities, low IQ and behavior problems*, iUniverse (February 24, 2010), 2010.
- [32] A.O. Onalaja i L. Claudio, *Genetic susceptibility to lead poisoning.*, Environ. Health Perspect. 108 (2000), pp. 23–28.
- [33] S. Ishaq, A. Liaqat, A. Hameed i T. Ahmed, red., *Biochemical mechanisms of aluminium and other metals exposure, their brain entry mechanisms, effects on Blood brain barrier and important pharmacokinetic parameters in neurological disorders*, w *Biochemical Mechanisms of Aluminium Induced Neurological Disorders*, BENTHAM SCIENCE PUBLISHERS, 2021, pp. 1–32.
- [34] X. Yang, B. Wang, H. Zeng, C. Cai, Q. Hu, S. Cai i in., *Role of the mitochondrial Ca^{2+} uniporter in Pb^{2+} -induced oxidative stress in human neuroblastoma cells*, Brain Res. 1575 (2014), pp. 12–21.
- [35] D.C. Bellinger, *Teratogen update: Lead and pregnancy*, Birth Defects Res. Part A Clin. Mol. Teratol. 73 (2005), pp. 409–420.
- [36] A. Reuben, A. Caspi, D.W. Belsky, J. Broadbent, H. Harrington, K. Sugden i in., *Association of childhood blood lead levels with cognitive function and socioeconomic status at age 38 years and with IQ change and socioeconomic mobility between childhood and adulthood*, JAMA 317 (2017), pp. 1244.
- [37] B.P. Lanphear, *Cognitive deficits associated with blood lead concentrations <10 microg/dL in US children and adolescents*, Public Health Rep. 115 (2000), pp. 521–529.
- [38] M. Lustberg i E. Silbergeld, *Blood lead levels and mortality*, Arch. Intern. Med. 162 (2002), pp. 2443.
- [39] A. Navas-Acien, E. Selvin, A.R. Sharrett, E. Calderon-Aranda, E. Silbergeld i E. Guallar, *Lead, cadmium, smoking, and increased risk of peripheral arterial disease*, Circulation 109 (2004), pp. 3196–3201.

- [40] S.E. Schober, L.B. Mirel, B.I. Graubard, D.J. Brody i K.M. Flegal, *Blood lead levels and death from all causes, cardiovascular disease, and cancer: Results from the NHANES III Mortality Study*, Environ. Health Perspect. 114 (2006), pp. 1538–1541.
- [41] S. Thaweboon, B. Thaweboon i W. Veerapradist, *Lead in saliva and its relationship to blood in the residents of Klity Village in Thailand.*, Southeast Asian J. Trop. Med. Public Health 36 (2005), pp. 1576–9.
- [42] I. Ahmad, B. Khan, S. Khan, M.T. Khan i A.P. Schwab, *Assessment of lead exposure among automobile technicians in Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan*, Sci. Total Environ. 633 (2018), pp. 293–299.
- [43] R. Mehra i A.S. Thakur, *Relationship between lead, cadmium, zinc, manganese and iron in hair of environmentally exposed subjects*, Arab. J. Chem. 9 (2016), pp. S1214–S1217.
- [44] R. Mehra i M. Juneja, *Biological monitoring of lead and cadmium in human hair and nail and their correlations with biopsy materials, age and exposure.*, Indian J. Biochem. Biophys. 41 (2004), pp. 53–6.
- [45] B. Nowak i J. Chmielnicka, *Relationship of lead and cadmium to essential elements in hair, teeth, and nails of environmentally exposed people*, Ecotoxicol. Environ. Saf. 46 (2000), pp. 265–274.
- [46] I. Rodushkin i M.D. Axelsson, *Application of double focusing sector field ICP-MS for multielemental characterization of human hair and nails. Part II. A study of the inhabitants of northern Sweden* ☆, Sci. Total Environ. 262 (2000), pp. 21–36.
- [47] K. Asaduzzaman, M.U. Khandaker, N.A. Binti Baharudin, Y.B.M. Amin, M.S. Farook, D.A. Bradley i in., *Heavy metals in human teeth dentine: A bio-indicator of metals exposure and environmental pollution*, Chemosphere 176 (2017), pp. 221–230.
- [48] J.D.T. Arruda-Neto, M.C.C. de Oliveira, J.E.S. Sarkis, P. Bordini, M.V. Manso-Guevara, F. Garcia i in., *Study of environmental burden of lead in children using teeth as bioindicator*, Environ. Int. 35 (2009), pp. 614–618.
- [49] H. Peng, S.H. Han, H.Y. Liu, V. Chandni, X.Q. Cai i Y.H. Zhang, *Relationship of inflammation and endothelial dysfunction with risks to cardiovascular disease among people in Inner Mongolia of China.*, Biomed. Environ. Sci. 26 (2013), pp. 792–800.
- [50] J. Aaseth, M.A. Skaug, Y. Cao i O. Andersen, *Chelation in metal intoxication—Principles and paradigms*, J. Trace Elem. Med. Biol. 31 (2015), pp. 260–266.

- [51] Z. Batool, N.A. Yousafzai, M.S. Murad, S. Shahid i A. Iqbal, *Lead toxicity and evaluation of oxidative stress in humans*, PSM Biol. Res. 2 (2017), pp. 79–82.
- [52] B. Kumar, K. Smita i L. Cumbal Flores, *Plant mediated detoxification of mercury and lead*, Arab. J. Chem. 10 (2017), pp. S2335–S2342.
- [53] Z. Sun, X. Xie, P. Wang, Y. Hu i H. Cheng, *Heavy metal pollution caused by small-scale metal ore mining activities: A case study from a polymetallic mine in South China*, Sci. Total Environ. 639 (2018), pp. 217–227.
- [54] L.J. Casarett, *distribution and excretion of polonium-210. ix. deposition, retention, and fate after inhalation by „nose-only” exposure, with notes on mechanics of deposition and clearance and comparison of routes of administration.*, Radiat. Res. Suppl 5 (1964), pp. SUPPL 5:148+.
- [55] F.W. Bruenger, R.D. Lloyd, G.N. Taylor, S.C. Miller i C.W. Mays, *Kidney disease in beagles injected with polonium-210.*, Radiat. Res. 122 (1990), pp. 241–251.
- [56] *Radiation and your patient: a guide for medical practitioners.*, Ann. ICRP 31 (2001), pp. 5–31.
- [57] B.B. Moroz i Y.D. Parfenov, *Metabolism and biological effects of polonium-210*, At. Energy Rev. 10 (1972), pp. 175–232.
- [58] B. Facts, *Polonium-210*, 210 (2006).
- [59] B. Skwarzec, *Polon, uran i pluton w ekosystemie południowego Bałtyku*, Rozprawy i monografie Instytutu Oceanologii PAN w Spopocie, 1995.
- [60] B. Skwarzec, *Radiochemical methods for the determination of polonium, radiolead, uranium and plutonium in environmental samples*, Chem. Analityczna 42 (1997), pp. 107–115.
- [61] A. Anokhina, S. Aoki, A. Ariga, L. Arrabito, D. Autiero, A. Badertscher i in., *Study of the effects induced by lead on the emulsion films of the OPERA experiment*, J. Instrum. 3 (2008), pp. P07002–P07002.
- [62] A.H. Harvey, *Physical and chemical properties in Albright's Chemical Engineering Handbook*, DOI 10.1201/9781420014389 , (2008).
- [63] S.J. Hawkes, *Polonium and Astatine Are Not Semimetals*, J. Chem. Educ. 87 (2010), pp. 783–783.
- [64] D.G. Brookins, *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1988.
- [65] P.W. Swarzenski, B.A. McKee, K. Sørensen i J.F. Todd, *and manganese and iron cycling across*

- the O₂/H₂S interface of a permanently anoxic fjord: Framvaren, Norway*, Mar. Chem. 67 (1999), pp. 199–217.
- [66] R. Ram, J. Vaughan, B. Etschmann i J. Brugger, *The aqueous chemistry of polonium (Po) in environmental and anthropogenic processes*, J. Hazard. Mater. 380 (2019), pp. 120725.
- [67] J. Escher-Desrivieres, *Contribution à l'étude de la chimie du polonium*, Thèse de doctorat (1926), .
- [68] A.W. Martin, *Determination of the formula of an oxide of polonium*, J., Phys. Chem (1954), pp. 911–913.
- [69] K.W. Bagnall, R.W.M.D'Eye, *The proportion metal and poloniumdioxide*, J. Chem. Soc. pp. 4295–4299.
- [70] K.W. Bagnall, *The chemistry of selenium, tellurium and polonium, comprhensive inorganic chemistry*, Elsevier 24 (1973), pp. 935–1008.
- [71] J.H.Freeman. K.W. Bagnal, R.W.M. D'Eye, *The polonium halides. Part I. Polonium chlorides*, J.Chem. Soc (1955), pp. 2320–2326; 3959–3963; 3385–3389.
- [72] J. Lach, *Właściwości elektrochemiczne ołowiu i jego stopów ze szczególnym uwzględnieniem „excursion peak” i wykorzystanie tego zjawiska do badań korozji kolektorów w akumulatorze kwasowołowiowym*, Pr. doktorska, Uniw. Warsz. (2020), .
- [73] J. Emsley, *Przewodnik po pierwiastkach*, P.W.N, 1997.
- [74] A. Bielański, *Podstawy Chemii Nieorganicznej*, Wydawnictwo PWN, 1987.
- [75] A. Nędzarek, A. Tórz, B. Karakiewicz, J.S. Clark, M. Laszczyńska, A. Kaleta i in., *Concentrations of heavy metals (Mn, Co, Ni, Cr, Ag, Pb) in coffee.*, Acta Biochim. Pol. 60 (2013), .
- [76] D.A. Gidlow, *Lead toxicity*, Occup. Med. (Chic. Ill). 65 (2015), pp. 348–356.
- [77] N. Gupta, D.K. Khan i S.C. Santra, *An assessment of heavy metal contamination in vegetables grown in wastewater-irigated areas of titagarh, West Bengal, India*, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 80 (2008), pp. 115–118.
- [78] J.H. Duffus, *„Heavy metals” a meaningless term? (IUPAC Technical Report)*, Pure Appl. Chem. 74 (2002), pp. 793–807.
- [79] A. Khan, S. Khan, M.A. Khan, Z. Qamar i M. Waqas, *The uptake and bioaccumulation of heavy metals by food plants, their effects on plants nutrients, and associated health risk: a review*,

- Environ. Sci. Pollut. Res. 22 (2015), pp. 13772–13799.
- [80] J.T. F. Carvalho, S. Fernandes, S. Fesenko, E. Holm, B. Howard, P. Martin, M. Phaneuf, D. Porcelli, G. Pröhl, *The environmental behaviour of polonium*, Int. At. ENERGY AGENCY 7 (2017), pp. 585.
- [81] L. Monte, J.E. Brittain, L. Håkanson, R. Heling, J.T. Smith i M. Zheleznyak, *Review and assessment of models used to predict the fate of radionuclides in lakes*, J. Environ. Radioact. 69 (2003), pp. 177–205.
- [82] P. Calmon, S. Fesenko, G. Voigt i G. Linsley, *Quantification of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments*, J. Environ. Radioact. 100 (2009), pp. 671–674.
- [83] H.J. Ulrich i C. Degueldre, *The sorption of ^{210}Pb , ^{210}Bi and ^{210}Po on Montmorillonite: A Study with emphasis on reversibility aspects and on the effect of the radioactive decay of adsorbed nuclides*, Radiochim. Acta 62 (1993), pp. 81–90.
- [84] V.P. Bond i G. Wetherill, *The Radiochemistry of polonium*, National Academies Press, Washington, D.C., 1961.
- [85] M.P. Bacon, P.G. Brewer, D.W. Spencer, J.W. Murray i J. Goddard, *Lead-210, polonium-210, manganese and iron in the Cariaco Trench*, Deep Sea Res. Part A. Oceanogr. Res. Pap. 27 (1980), pp. 119–135.
- [86] L.S. Balistrieri, J.W. Murray i B. Paul, *The geochemical cycling of stable Pb, ^{210}Pb , and ^{210}Po in seasonally anoxic Lake Sammamish, Washington, USA*, Geochim. Cosmochim. Acta 59 (1995), pp. 4845–4861.
- [87] R.L. Seiler, *^{210}Po in Nevada groundwater and its relation to gross alpha radioactivity*, Ground Water 49 (2011), pp. 160–171.
- [88] P.M. Markose, *Adsorption of natural radionuclides on pyrolusite*, Water. Air. Soil Pollut. 35 (1987), pp. 381–386.
- [89] H. Vandenhove, C. Gil-García, A. Rigol i M. Vidal, *New best estimates for radionuclide solid–liquid distribution coefficients in soils. Part 2. Naturally occurring radionuclides*, J. Environ. Radioact. 100 (2009), pp. 697–703.
- [90] *Handbook of Parameter Values for the Prediction of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments*, Technical Reports Series INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna, 2010.
- [91] F.P. Carvalho, J.M. Oliveira i G. Alberto, *Factors affecting ^{210}Po and ^{210}Pb activity concentrations*

- in mussels and implications for environmental bio-monitoring programmes*, J. Environ. Radioact. 102 (2011), pp. 128–137.
- [92] F.P. Carvalho, *Distribution, cycling and mean residence time of ^{226}Ra , ^{210}Pb and ^{210}Po in the Tagus estuary*, w *Studies in Environmental Science*, 1997, pp. 117.
- [93] J.P. Durand, F.P. Carvalho, F. Goudard, J. Pieri, S.W. Fowler i O. Cotret, *^{210}Po binding to metallothioneins and ferritin in the liver of teleost marine fish*, Mar. Ecol. Prog. Ser. 177 (1999), pp. 189–196.
- [94] M.A. Wildgust, P. McDonald i K.N. White, *Assimilation of ^{210}Po by the mussel *Mytilus edulis* from the alga *Isochrysis galbana**, Mar. Biol. 136 (2000), pp. 49–53.
- [95] M.A. Wildgust, P. McDonald i K.N. White, *Temporal changes of ^{210}Po in temperate coastal waters*, Sci. Total Environ. 214 (1998), pp. 1–10.
- [96] R.A. Jeffree i R. Szymczak, *Enhancing effect of marine oligotrophy on environmental concentrations of particle-reactive trace elements*, Environ. Sci. Technol. 34 (2000), pp. 1966–1969.
- [97] G. Stewart, J. Kirk Cochran, J. Xue, C. Lee, S.G. Wakeham, R.A. Armstrong i in., *Exploring the connection between ^{210}Po and organic matter in the northwestern Mediterranean*, Deep. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap. 54 (2007), pp. 415–427.
- [98] N. Hussain, T.G. Ferdelman, T.M. Church i G.W. Luther, *Bio-volatilization of polonium: Results from laboratory analyses*, Aquat. Geochemistry 1 (1995), pp. 175–188.
- [99] S.A. Brown i P.L. Brown, *Conclusions*, Aqueous Chem. Pol. Pract. Appl. its Thermochem. (2020), pp. 179–180.
- [100] N. Momoshima, L.I.X. Song, S. Osaki i Y. Maeda, *Formation and emission of volatile polonium compound by microbial activity and polonium methylation with methylcobalamin*, Environ. Sci. Technol. 35 (2001), pp. 2956–2960.
- [101] N. Momoshima, L.X. Song, S. Osaki i Y. Maeda, *Biologically induced Po emission from fresh water*, J. Environ. Radioact. 63 (2002), pp. 187–197.
- [102] IAEA, *Naturally Occurring Radioactive Material (NORM V)*, Proc. Fifth Int. Symp. Seville, Spain, 19-22 (2007), pp. 197–222.
- [103] F.P. Carvalho, *Origins and concentrations of ^{222}Rn , ^{210}Pb , ^{210}Bi and ^{210}Po in the surface air at Lisbon, Portugal, at the Atlantic edge of the European continental landmass*, Atmos. Environ.

- 29 (1995), pp. 1809–1819.
- [104] J.P. Bolivar, R. Garcia-Tenorio i F. Vaca, *Radioecological study of an estuarine system located in the south of Spain*, Water Res. 34 (2000), pp. 2941–2950.
- [105] P. Germain, G. Leclerc i S. Simon, *Distribution of ^{210}Po in *Mytilus Edulis* and *Fucus Vesiculosus* along the Channel Coast of France: Influence of Industrial Releases in the Seine River and Estuary*, Radiat. Prot. Dosimetry 45 (1992), pp. 257–260.
- [106] W.C. Camplin, A.J. Baxter i G.D. Round, *The radiological impact of discharges of natural radionuclides from a phosphate plant in the United Kingdom*, Environ. Int. 22 (1997), pp. 259–270.
- [107] S.F.N. Rollo, W.C. Camplin, D.J. Allington i A.K. Young, *Natural radionuclides in the UK marine environment*, Radiat. Prot. Dosimetry 45 (1992), pp. 203–209.
- [108] O. El Samad, M. Aoun, B. Nsouli, G. Khalaf i M. Hamze, *Investigation of the radiological impact on the coastal environment surrounding a fertilizer plant*, J. Environ. Radioact. 133 (2014), pp. 69–74.
- [109] *Co-ordinated research and environmental surveillance programme related to sea disposal of radioactive waste. CRESP Final Report 1981 - 1995*. 1997.
- [110] IAEA, *Inventory of radioactive waste disposals at sea - IAEA-TECDOC-1105*, Encycl. Atmos. Sci. 4 (1999), pp. IAEA.
- [111] M.P. Bacon, *Chapter 5 Reactive radionuclides as tracers of oceanic particle flux*, Radioact. Environ. 6 (2005), pp. 139–165.
- [112] P. Masqué, J.A. Sanchez-Cabeza, J.M. Bruach, E. Palacios i M. Canals, *Balance and residence times of ^{210}Pb and ^{210}Po in surface waters of the northwestern Mediterranean Sea*, Cont. Shelf Res. 22 (2002), pp. 2127–2146.
- [113] M.P. Bacon, R.A. Belastock, M. Tecotzky, K.K. Turekian i D.W. Spencer, *Lead-210 and polonium-210 in ocean water profiles of the continental shelf and slope south of New England*, Cont. Shelf Res. 8 (1988), pp. 841–853.
- [114] Y. Chung, *^{210}Pb in the western Indian Ocean: distribution, disequilibrium, and partitioning between dissolved and particulate phases*, Earth Planet. Sci. Lett. 85 (1987), pp. 28–40.
- [115] Y. Chung i R. Finkel, *^{210}Po in the western Indian Ocean: distributions, disequilibria and partitioning between the dissolved and particulate phases*, Earth Planet. Sci. Lett. 88 (1988), pp.

232–240.

- [116] K.R. Lassey, M.R. Manning, B.J. O'Brien, N.E. Whitehead, H. Kaustsky, A. Aakrog i in., *Inventories of selected radionuclides in the oceans. IAEA-TECDOC-481*, Iaea Tec. Reports 481 (1988), pp. 1–380.
- [117] Z. Zuo i D. Eisma, ^{210}Pb and ^{210}Po distributions and disequilibrium in the coastal and shelf waters of the southern North Sea, *Cont. Shelf Res.* 13 (1993), pp. 999–1022.
- [118] P. Carrion, S. Jimenez i P. Romero, *Application of isotopic tools for the integrated management of the Santa Elena Coastal Aquifer, Ecuador*, *Isot. Hydrol. Mar. Ecosyst. Clim. Chang. Stud. Proc. Int. Symp. held Monaco, 27 March–1 April 2011* 2 (2013), pp. 291–298.
- [119] S.W. Fowler i G.A. Knauer, *Role of large particles in the transport of elements and organic compounds through the oceanic water column*, *Prog. Oceanogr.* 16 (1986), pp. 147–194.
- [120] G.M. Stewart, S. Bradley Moran i M.W. Lomas, *Seasonal POC fluxes at BATS estimated from ^{210}Po deficits*, *Deep. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 57 (2010), pp. 113–124.
- [121] Y. Tateda, F.P. Carvalho, S.W. Fowler i J.C. Miquel, *Fractionation of ^{210}Po and ^{210}Pb in coastal waters of the NW Mediterranean continental margin*, *Cont. Shelf Res.* 23 (2003), pp. 295–316.
- [122] E. Verdeny, P. Masqué, J. Garcia-Orellana, C. Hanfland, J. Kirk Cochran i G.M. Stewart, *POC export from ocean surface waters by means of $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ and $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ disequilibria: A review of the use of two radiotracer pairs*, *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 56 (2009), pp. 1502–1518.
- [123] F.A.C. Le Moigne, M. Villa-Alfageme, R.J. Sanders, C. Marsay, S. Henson i R. García-Tenorio, *Export of organic carbon and biominerals derived from ^{234}Th and ^{210}Po at the Porcupine Abyssal Plain*, *Deep. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 72 (2013), pp. 88–101.
- [124] F.P. Carvalho, J.M. Oliveira i A.M.M. Soares, *Sediment accumulation and bioturbation rates in the deep Northeast Atlantic determined by radiometric techniques*, *ICES J. Mar. Sci.* 68 (2011), pp. 427–435.
- [125] F.P. Carvalho, *Polonium (^{210}Po) and lead (^{210}Pb) in marine organisms and their transfer in marine food chains*, *J. Environ. Radioact.* 102 (2011), pp. 462–472.
- [126] T.M. Beasley, M. Heyraud, J.J.W. Higgo, R.D. Cherry i S.W. Fowler, *^{210}Po and ^{210}Pb in zooplankton fecal pellets*, *Mar. Biol.* 44 (1978), pp. 325–328.
- [127] M. Heyraud, S.W. Fowler, T.M. Beasley i R.D. Cherry, *Polonium-210 in euphausiids: A detailed*

- study*, Mar. Biol. 34 (1976), pp. 127–136.
- [128] M. Heyraud i R.D. Cherry, *Polonium-210 and lead-210 in marine food chains*, Mar. Biol. 52 (1979), pp. 227–236.
- [129] R.D. Cherry, M. Heyraud i J.J.W. Higgo, *Polonium-210: its relative enrichment in the hepatopancreas of marine invertebrates*, Mar. Ecol. Prog. Ser. 13 (1983), pp. 229–236.
- [130] J.J.W. Higgo, R.D. Cherry, M. Heyraud, S.W. Fowler i T.M. Beasley, *Vertical oceanic transport of alpha-radioactive nuclides by zooplankton fecal pellets*, United States, 1980.
- [131] A.B. Bowers, *Marine biology*, Nature 283 (1980), pp. 903.
- [132] K. Shaheed, S.S.N. Somasundaram, P.S. Hameed i M.A.R. Iyengar, *A study of polonium-210 distribution aspects in the riverine ecosystem of Kaveri, Tiruchirappalli, India*, Environ. Pollut. 95 (1997), pp. 371–377.
- [133] T.P. Ryan, *Transuranic biokinetic parameters for marine invertebrates - A review*, Environ. Int. 28 (2002), pp. 83–96.
- [134] IUR, *Recommendations for improving predictions of the long-term environmental behaviour of ^{14}C , ^{36}Cl , ^{99}Tc , ^{237}Np and ^{238}U Findings*, Pap. Knowl. . Towar. a Media Hist. Doc. (2006), .
- [135] T.L. Yankovich, N.A. Beresford, M.D. Wood, T. Aono, P. Andersson, C.L. Barnett i in., *Whole-body to tissue concentration ratios for use in biota dose assessments for animals*, Radiat. Environ. Biophys. 49 (2010), pp. 549–565.
- [136] C.H. Clement, P. Strand, N. Beresford, D. Copplestone, J. Godoy, L. Jianguo i in., *Environmental protection: transfer parameters for reference animals and plants*, Ann. ICRP 39 (2009), pp. 1–111.
- [137] P. Martin, G.J. Hancock, A. Johnston i A.S. Murray, *Bioaccumulation of radionuclides in traditional Aboriginal foods from the Magela and Cooper Creek systems Research Report 11*, Australian Government Publishing Service, Australia, 1995.
- [138] N. Malik, A.K. Biswas, T.A. Qureshi, K. Borana i R. Virha, *Bioaccumulation of heavy metals in fish tissues of a freshwater lake of Bhopal.*, Environ. Monit. Assess. 160 (2010), pp. 267–276.
- [139] F. a. S. Mohamed, *Bioaccumulation of selected metals and histopathological alterations in tissues of Oreochromis niloticus and Lates niloticus from Lake Nasser, Egypt.*, Glob. Vet. 2 (2008), pp. 205–218.

- [140] G. Kim, S.-J. Kim, K. Harada, M.K. Schultz i W.C. Burnett, *Enrichment of excess ^{210}Po in Anoxic Ponds*, Environ. Sci. Technol. 39 (2005), pp. 4894–4899.
- [141] P. Martin, G.J. Hancock, A. Johnston i A.S. Murray, *Natural-series radionuclides in traditional North Australia Aboriginal foods*, J. Environ. Radioact. 40 (1998), pp. 37–58.
- [142] B. Ryan, A. Bollhöfer i P. Martin, *Radionuclides and metals in freshwater mussels of the upper South Alligator River, Australia.*, J. Environ. Radioact. 99 (2008), pp. 509–526.
- [143] B.J. Howard, N.A. Beresford, D. Copplestone, D. Telleria, G. Proehl, S. Fesenko i in., *The IAEA handbook on radionuclide transfer to wildlife*, J. Environ. Radioact. 121 (2013), pp. 55–74.
- [144] I.T. IAEA 2014, 479, *Handbook of Parameter Values Radionuclide Transfer to wildlife*. IAEA 2014 TRS 479, laea Trs 479 (2014), pp. 228.
- [145] D. Porcelli, *A method for determining the extent of bulk ^{210}Po and ^{210}Pb adsorption and retardation in aquifers*, Chem. Geol. 382 (2014), pp. 132–139.
- [146] D. Porcelli, *Chapter 4 Investigating groundwater processes using U- and Th-series nuclides*, Radioact. Environ. 13 (2008), pp. 105–153.
- [147] L.B. Kreuzer, C.K. N Patel, E.D. Shaw i R.J. Kerl, *Holhuidel, Newv Jersey 07733 References alpha-recoil thorium-234: Dissolution into water and the uranium-234/uranium-238 disequilibrium in nature*, Phys. Rev. Lett 24 (1970), pp. 2806.
- [148] R.L. Fleischer i O.G. Raabe, *Recoiling alpha-emitting nuclei. Mechanisms for uranium-series disequilibrium*, Geochim. Cosmochim. Acta 42 (1978), pp. 973–978.
- [149] H.E. Moore, E.A. Martell i S.E. Poet, *Sources of polonium-210 in atmosphere*, Environ. Sci. Technol. 10 (1976), pp. 586–591.
- [150] M. Baskaran, *Po-210 and Pb-210 as atmospheric tracers and global atmospheric Pb-210 fallout: a Review*, J. Environ. Radioact. 102 (2011), pp. 500–513.
- [151] D.F. Martin, P.M. Dooris i D. Sumpter, *Environmental impacts of phosphogypsum vs. borrow pits in roadfill construction*, J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng. 36 (2001), pp. 1975–1982.
- [152] M.E. BUSTAMANTE, *Extent of environmental improvement.*, Prensa Med. Mex. 24 (1959), pp. 433–434.
- [153] C.E. Roessler, Z.A. Smith, W.E. Bolch i R.J. Prince, *Uranium and radium-226 in Florida phosphate*

- materials*, Health Phys. 37 (1979), pp. 269–277.
- [154] F.J. Hurst i Wesley D. Arnold, *A discussion of uranium control in phosphogypsum*, Hydrometallurgy 9 (1982), pp. 69–82.
- [155] H.B. van der Heijde, P.-J. Klijn i W.F. Passchier, *Radiological impacts of the disposal of phosphogypsum*, Radiat. Prot. Dosimetry 24 (1988), pp. 419–423.
- [156] M. Aoun, A.G. El Samrani, B.S. Lartiges, V. Kazpard i Z. Saad, *Releases of phosphate fertilizer industry in the surrounding environment: Investigation on heavy metals and polonium-210 in soil*, J. Environ. Sci. 22 (2010), pp. 1387–1397.
- [157] F.P. Carvalho, J.M. Oliveira, I. Lopes i A. Batista, *Radionuclides from past uranium mining in rivers of Portugal*, J. Environ. Radioact. 98 (2007), pp. 298–314.
- [158] F. Bou-Rabee, A.Z. Al-Zamel, R.A. Al-Fares i H. Bem, *Technologically enhanced naturally occurring radioactive materials in the oil industry (TENORM). A review*, Nukleonika 54 (2009), pp. 3–9.
- [159] T. Gaefvert i I. Faerevik, *Natural radioactivity in produced water from the Norwegian oil and gas industry in 2003*, Norway, 2005.
- [160] J.C. Mora, B. Robles, J.A. Corbacho, C. Gascó i M.J. Gázquez, *Modelling the behaviour of ^{210}Po in high temperature processes*, J. Environ. Radioact. 102 (2011), pp. 520–526.
- [161] *Extent of environmental contamination by naturally occurring radioactive material (NORM) and technological options for mitigation*, Technical Reports Series INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna, 2003.
- [162] M.S. Baxter, A.B. MacKenzie, B.W. East i E.M. Scott, *Natural decay series radionuclides in and around a large metal refinery*, J. Environ. Radioact. 32 (1996), pp. 115–133.
- [163] J.H. Selby, *The industrial uses of zircon and zirconia and the radiological consequences of these uses*, IAEA, International Atomic Energy Agency (IAEA), 2008.
- [164] B.S. Ismail, K. Farihah i J. Khairiah, *Bioaccumulation of heavy metals in vegetables from selected agricultural areas*, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 74 (2005), pp. 320–327.
- [165] M. Shahid, S. Khalid, G. Abbas, N. Shahid, M. Nadeem, M. Sabir i in., *Heavy metal stress and crop productivity*, w *Crop production and global environmental issues*, Springer International Publishing, Cham, 2015, pp. 1–25.

- [166] K.S. Balkhair i M.A. Ashraf, *Field accumulation risks of heavy metals in soil and vegetable crop irrigated with sewage water in western region of Saudi Arabia*, Saudi J. Biol. Sci. 23 (2016), pp. S32–S44.
- [167] H. Ali, E. Khan i I. Ilahi, *Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation*, J. Chem. 2019 (2019), pp. 1–14.
- [168] M.P. A. Violante, V. Cozzolino, L. Perelomov, A.G. Caporale, *Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments*, J. Soil Sci. Plant Nutr. (2010), pp. 268–292.
- [169] L.S. Zeng, M. Liao, C.L. Chen i C.Y. Huang, *Effects of lead contamination on soil enzymatic activities, microbial biomass, and rice physiological indices in soil–lead–rice (Oryza sativa L.) system*, Ecotoxicol. Environ. Saf. 67 (2007), pp. 67–74.
- [170] J.E. Gall, R.S. Boyd i N. Rajakaruna, *Transfer of heavy metals through terrestrial food webs: a review*, Environ. Monit. Assess. 187 (2015), pp. 201.
- [171] F.P. Carvalho, *^{210}Po and ^{210}Pb intake by the portuguese population: The contribution of seafood in the dietary intake of ^{210}Po and ^{210}Pb* , Health Phys. 69 (1995), pp. 469–480.
- [172] W.L. Chang, J.K. Mun, W. Lee, S.C. Geun, H.C. Young, R.K. Hee i in., *Assessment of ^{210}Po in foodstuffs consumed in Korea*, J. Radioanal. Nucl. Chem. 279 (2009), pp. 519–522.
- [173] A. Aarkrog, M.S. Baxter, A.O. Bettencourt, R. Bojanowski, A. Bologna, S. Charmasson i in., *A comparison of doses from ^{137}Cs and ^{210}Po in marine food: A major international study*, J. Environ. Radioact. 34 (1997), pp. 69–90.
- [174] M.W. Moody, *FISH/Processing*, Encycl. Food Sci. Nutr. (second Ed. (2003), pp. 2453–2457.
- [175] D. Warne, *Manual on fish canning*, Food & Agriculture Org., 1988.
- [176] G.D. Khedkar, B.V. Jadhao, C.D. Khedkar i N.V. Chavan, *FISH | Tuna and tuna-like fish of tropical climates*, Encycl. Food Sci. Nutr. (2003), pp. 2433–2437.
- [177] S.B.T.-A.C.C. in C. and R.P. (Fourteenth E. Featherstone, red., 6 - *Canning of fish and seafood*, w *Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition*, Woodhead Publishing, 2016, pp. 231–265.
- [178] *finedininglovers.com*. Available at <https://www.finedininglovers.com/article/canned-fish-types>.
- [179] J.B. Marcus, *Vitamin and mineral basics: The ABCs of healthy foods and beverages, including*

- phytonutrients and functional foods*, 2013.
- [180] Strona internetowa Komisji Europejskiej. Available at https://fish-commercial-names.ec.europa.eu/fish-names/species/salmo-salar_pl.
- [181] M. Grembecka i P. Szefer, *Elemental trace analysis in studies of food products*, w *Handbook of Trace Analysis*, Springer International Publishing, Cham, 2016, pp. 203–239.
- [182] M.F. L'Annunziata, *Handbook of Radioactivity Analysis*, 2013.
- [183] M. River, *Supervising Scientist Report 198-Routine analysis of naturally occurring radionuclides in environmental samples by alpha-particle spectrometry-*, (2008), .
- [184] V. Valkovic, *Determination of radionuclides in environmental samples*, Tech. Instrum. Anal. Chem. 13 (1993), pp. 311–356.
- [185] B. Skwarzec, A. Boryło at all. *Alpha spectrometry in radiochemical analysis and its environmental applications*, *Annales universitatis Mariae Curie-Skłodowska Lublin – Polonia* (2016) .
- [186] K. Eckerman, J. Harrison, H.G. Menzel i C.H. Clement, *ICRP publication 119: Compendium of dose coefficients based on ICRP publication 60*, Ann. ICRP 42 (2013), pp. e1.
- [187] E. Atlas i N. Radiation, *Radionuclides in food*, pp. 148–157.
- [188] P. Battaglia, F. Andaloro, P. Consoli, V. Esposito, D. Malara, S. Musolino i in., *Feeding habits of the Atlantic bluefin tuna, Thunnus thynnus (L. 1758), in the central Mediterranean Sea (Strait of Messina)*, Helgol. Mar. Res. 67 (2013), pp. 97–107.
- [189] C. Kvaavik, G.J. Óskarsson, A.K. Daniélsdóttir i G. Marteinsdóttir, *Diet and feeding strategy of Northeast Atlantic mackerel (Scombrus scomber) in Icelandic waters*, PLoS One 14 (2019), pp. 1–22.
- [190] D.H. Cushing, *Pelagic Fishes*, Encycl. Ocean Sci. 4 (2001), pp. 364–369.
- [191] E. Magnussen, *Food and feeding habits of cod (Gadus morhua) on the Faroe Bank*, ICES J. Mar. Sci. 68 (2011), pp. 1909–1917.
- [192] *Raport o stanie środowiska w Polsce 2008*, (2008).
- [193] B. Skwarzec i R. Bojanowski, ^{210}Po content in sea water and its accumulation in southern Baltic plankton, Mar. Biol. 97 (1988), pp. 301–307.
- [194] *Landesfischereiverband Bayern e.V.*. Available at <https://lfvbayern.de/lexikon/zander>.

- [195] D. Urban, J. Carpenter, S. Sdraulig, M. Grzechnik i R. Tinker, *Background radioactivity in Northern Australian seafood background radioactivity in Northern*, (2015).
- [196] I. Diaz Frances, J.D. Ruiz, G. Manjon i R.G. Tenorio, *^{210}Po Activity concentrations in cooked marine food*, J. Fish. 11 (2017).
- [197] Available at <https://www.fishi-pedia.com/fishes/mullus-barbatus>.
- [198] T. Turtiainen, E. Kostianen i A. Hallikainen, *^{210}Pb and ^{210}Po in Finnish cereals*, J. Environ. Radioact. 102 (2011), pp. 438–442.
- [199] A. Aishah, Alboloushi Omar, *Assessment of polonium-210 in commonly consumed vegetables and fruits in Kuwait*, (2023), .
- [200] J. Alexander, A. Brantsæter, G. Brunborg, C. Fæste, A. Jaworska, M. Komperød i in., *Risk assessment of radioactivity in food. Opinion of the Scientific Steering Committee of the Norwegian Scientific Committee for Food Safety*, 2017.
- [201] D. Strumińska-Parulska i G. Olszewski, *Is ecological food also radioecological? – ^{210}Po and ^{210}Pb studies*, Chemosphere 191 (2018), pp. 190–195.
- [202] R.K. Prabhat, S.R. Sreejith, M.G. Nair, D.D. Rao i K.S. Pradeepkumar, *Determination of ^{210}Po concentration in commercially available infant formulae and assessment of daily ingestion dose*, J. Radiat. Res. Appl. Sci. 8 (2015), pp. 470–476.
- [203] K.D. Arunachalam, K.V. Baskaran, D.D. Rao, R. Sathyapriya, S.K. Annamalai, J.K. Kuruva i in., *Ingestion of Polonium (^{210}Po) via dietary sources in high background radiation areas of south India*, Int. J. Radiat. Biol. 90 (2014), pp. 867–875.
- [204] B. Skwarzec, J. Ulatowski, D.I. Struminska i A. Boryło, *Inhalation of ^{210}Po and ^{210}Pb from cigarette smoking in Poland*, J. Environ. Radioact. 57 (2001), pp. 221–230.

HSD (miedziwe N, zm.: log ₁₀ "Po Bałd") Zasazone (miedziwe N, zm.: log ₁₀ "p < 0.0500)																																
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)	(25)	(26)	(27)	(28)	(29)	(30)	(31)	
	M= 2503	M= 2766	M= 47384	M= 75640	M= 74374	M= 20236	M= 04424	M= 93123	M= 31727	M= 10465	M= 8897	M= 11210	M= 89021	M= 5640	M= 1187	M= 8095	M= 9906	M= 1080	M= 1063	M= 1639	M= 1420	M= 6888	M= 8920	M= 1104	M= 14174	M= 57510	M= 11594	M= 1361	M= 1263	M= 55611		
Gatunek		1.00000																														
Makrela (1)			0.004434	0.529668	0.000033	0.999997	1.00000	0.997208	1.00000	0.334362	0.999997	0.040319	0.935754	1.00000	0.995527	0.992511	0.977427	0.984851	0.930447	0.990769	0.007857	0.999999	0.999997	0.883035	0.908094	0.917344	0.086746	0.952497	0.999999	0.301355		
Sleń (2)	1.000000		0.017041	0.529668	0.000023	0.999981	1.00000	0.996121	0.883194	1.00000	0.291415	0.999997	0.038349	0.917705	1.00000	0.997175	0.982472	0.988245	0.952715	0.990769	0.011614	1.000000	0.999999	0.914889	0.892347	0.886303	0.086746	0.964544	0.999982	0.237283		
Szczupak (3)	0.014431	0.007904		1.000000		1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	0.988890	0.585855	0.866020	0.878564	0.224495	0.019530	0.062326	0.006817	0.475595	0.000027	0.219192	0.501575	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000		
Szczupak (4)	0.008963	0.529463		1.000000		0.999810	0.999972	1.000000	1.000000	1.000000	0.257932	1.000000	0.743138	0.047595	0.006573	0.006077	0.004770	0.000255	0.205485	0.000027	0.023238	0.256777	0.000017	1.000000	1.000000	1.000000	0.000027	0.013744	0.583574	1.000000		
Sardynia (5)	0.000003	0.000029	0.999544		1.000000	0.999979	0.999981	1.000000	1.000000	1.000000	0.000000	0.275188	1.000000	0.766947	0.052198	0.000000	0.007979	0.005424	0.003313	0.011578	0.000027	0.027112	0.272270	0.000013	1.000000	1.000000	0.000027	0.015736	0.598089	1.000000		
Dorsz (6)	0.999997	0.999991	1.000000	0.999910		0.999979	1.000000	1.000000	0.999955	1.000000	0.809097	0.957344	0.778514	0.999987	0.645029	0.578651	0.213738	0.358656	0.124674	0.739372	0.032365	0.827521	0.960310	0.088072	0.998950	1.000000	0.000357	0.369465	0.980409	1.000000		
Pstrąg (7)	1.000000	1.000000	1.000000	0.999972	0.999981	1.000000	0.999980	0.998175	1.000000	0.867608	0.997440	0.867516	0.998022	0.999999	0.856984	0.998019	0.980679	0.941854	0.954526	0.784787	0.523717	0.999950	0.956505	0.935648	0.922223	1.000000	0.268475	0.919444	0.994044	1.000000		
Sardynia (8)	0.997208	0.995121	1.000000	0.999980	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	0.881791	0.587090	0.770396	0.514403	0.471624	0.917177	0.356596	0.171524	0.685426	0.444729	0.100000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000		
Szczupak (9)	0.996228	0.881394	1.000000	1.000000	1.000000	0.999955	0.998175	1.000000	0.999999	0.103669	1.000000	1.000000	1.000000	0.744097	0.138711	0.162417	0.056377	0.030027	0.034033	0.105448	0.002003	0.291978	0.102237	0.025276	1.000000	1.000000	0.000019	0.003326	0.387565	1.000000		
Kalmar (10)	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	0.999999	0.999995	0.880409	0.999990	1.000000	0.998366	0.455656	0.998191	0.766819	0.691160	0.654362	0.165246	0.988620	0.988289	0.959304	0.998935	1.000000	0.005978	0.222880	0.948582	1.000000	1.000000		
Mułz (11)	0.334362	0.291415	0.885650	1.000000	1.000000	0.998107	0.987608	1.000000	0.999995	0.505372	1.000000	1.000000	1.000000	0.304354	0.005447	0.003916	0.000541	0.000198	0.000241	0.040491	0.000028	0.012946	0.040589	0.000153	1.000000	1.000000	0.000027	0.010125	0.275936	0.999999		
Sum afrykański (12)	0.999997	0.999999	0.999855	0.259732	0.275188	0.981344	0.995740	0.687791	0.103669	0.880409	0.505372	0.303227	0.131178	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	0.277767	0.523179	0.999978	0.000000		
Omulek jadalny (13)	0.01919	0.038349	0.000000	1.000000	0.000000	0.778514	0.957515	1.000000	0.999920	1.000000	0.999920	0.000000	0.000000	0.215857	0.029119	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000		
Śmieszka (14)	0.935754	0.817705	1.000000	1.000000	1.000000	0.999987	0.998202	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	0.543000	0.999919	0.220746	0.072023	0.039958	0.045086	0.124488	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000		
Łosoś norweski (15)	1.000000	1.000000	0.978989	0.749318	0.766947	0.999977	0.999999	0.841156	0.474097	0.998366	0.304354	0.215857	0.540300	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	0.625500	0.936365	0.981913	1.000000		
Łosoś jadalny (16)	0.995527	0.997475	0.242426	0.047997	0.052198	0.645029	0.858984	0.373005	0.103671	0.459565	0.005447	0.000210	0.186337	0.999999	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	0.918322	0.144673	0.000000	0.000000		
Dorsz (17)	0.992511	0.997715	0.209564	0.006373	0.000097	0.578151	0.999051	0.750796	0.162417	0.943991	0.003916	0.000072	0.250746	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	0.974143	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	0.355653	0.043506	0.953354	1.000000		
Szczupak (18)	0.077427	0.865447	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000		
Szczupak (19)	0.884581	0.990452	0.068238	0.000000	0.004470	0.005424	0.358656	0.945184	0.471624	0.300027	0.631901	0.000198	0.000092	0.039558	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	0.145111	0.026804	0.000000	0.000000		
Okol (20)	0.930447	0.952175	0.089177	0.000025	0.000313	0.124674	0.954526	0.213738	0.304354	0.660140	0.000241	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	0.151577	0.007219	0.999917	1.000000		
Łosoś atlantycki (21)	0.990769	0.999998	0.475695	0.205485	0.215817	0.743932	0.887717	0.067903	0.105468	0.543632	0.040491	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000		
Mintal (22)	0.007857	0.019184	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000		
Łosoś atlantycki (23)	0.999999	1.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000		
Turczupik (24)	0.999997	0.999999	0.998126	0.256977	0.272270	0.980310	0.995555	0.685425	0.102237	0.881829	0.049589	1.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000		
Szczupak (25)	0.883035	0.914689	0.005155	0.000187	0.000082	0.000744	0.444729	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.275690	0.159345	0.999985	1.000000		
Mielęt Norwodzielany (26)	0.908094	0.882347	0.999993	1.000000	1.000000	0.999850	0.992223	1.000000	1.000000	0.999835	1.000000	0.277767	1.000000	0.626500	0.990000	0.343563	0.197757	0.145111	0.151577	0.007822	0.031146	0.255567	0.275690	0.128725	0.999999	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	
Omulek dzikozłoty (27)	0.917344	0.888303	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	0.523179	0.999857	1.000000	0.936365	0.144673	0.043506	0.006388	0.026804	0.000027	0.012919	0.366175	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	
Omulek jadalny (28)	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000		
Łusacz (29)	0.952497	0.964544	0.953136	0.013744	0.015136	0.369465	0.619444	0.205146	0.003326	0.222880	0.001225	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.00									

Załącznik 2. Wyniki testu HSD stężenia ^{210}Pb w zależności od gatunku ryby

HSD (nierówne N), zm.: $\text{Log}_{10}(^{210}\text{Pb Bq/kg})$ (Arkus29) Zaznaczone różnice są istotne z $p < 0,05000$																									
Gatunek	(1) M=-1,354	(2) M=-1,290	(3) M=-1,130	(4) M=-,1472	(5) M=-,3944	(6) M=-,8712	(7) M=-,3635	(8) M=0,1206	(9) M=0,2609	(10) M=-,4167	(11) M=0,7448	(12) M=1,2562	(13) M=-,8869	(14) M=-1,344	(15) M=-1,480	(16) M=-,3781	(17) M=-1,372	(18) M=-1,123	(19) M=-,9749	(20) M=-1,800	(21) M=-,0927	(22) M=-,6816	(23) M=-1,427	(24) M=-1,544	(25) M=-,8177
Makrela (1)	1,000000	1,000000	0,999986	0,000319	0,763585	0,999999	0,039310	0,487286	0,131631	0,964949	0,927120	0,057498	0,999999	1,000000	1,000000	0,999346	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,979577	0,999562	1,000000	1,000000	0,988737
Sledź (2)	1,000000		1,000000	0,000608	0,854552	1,000000	0,968993	0,562690	0,191093	0,983956	0,952907	0,073978	1,000000	1,000000	1,000000	0,999774	1,000000	1,000000	1,000000	0,999996	0,988917	0,999914	1,000000	1,000000	0,997895
Tuńczyk (3)	0,999986	1,000000		0,006291	0,976976	1,000000	0,998942	0,804194	0,414914	0,998916	0,988019	0,133253	1,000000	1,000000	1,000000	0,999992	1,000000	1,000000	1,000000	0,999583	0,998357	1,000000	1,000000	0,999997	0,999998
Sardynka (4)	0,000319	0,000608	0,006291		1,000000	0,998654	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,938057	0,998153	0,347911	0,174136	1,000000	0,306269	0,736789	0,999955	0,157485	1,000000	0,999991	0,614925	0,118759	0,888849	0,999997
Dorsz (5)	0,763585	0,854552	0,976976	1,000000		0,999999	1,000000	1,000000	0,999995	1,000000	1,000000	0,773629	0,999998	0,778199	0,541779	1,000000	0,734110	0,979355	1,000000	0,429354	1,000000	1,000000	0,910749	0,426674	0,999995
Pstrąg (6)	0,999999	1,000000	1,000000	0,998654	0,999999		0,999997	0,981669	0,978083	1,000000	0,999596	0,301122	1,000000	0,999999	0,999913	1,000000	0,999997	1,000000	1,000000	0,967968	0,999985	1,000000	0,999982	0,999557	1,000000
Sercówka (7)	0,839310	0,968993	0,996942	1,000000	1,000000	0,999997		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,800562	0,999994	0,944566	0,834077	1,000000	0,928116	0,997309	1,000000	0,386719	1,000000	1,000000	0,885535	0,756653	1,000000
Kalmar (8)	0,487286	0,562690	0,804194	1,000000	1,000000	0,981669	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000	0,982479	0,977622	0,501061	0,316259	1,000000	0,460814	0,812530	0,999221	0,069239	1,000000	0,999290	0,382953	0,243949	0,991320
Małż (9)	0,131631	0,191093	0,414914	1,000000	0,999995	0,978083	1,000000	1,000000		1,000000	1,000000	0,984642	0,973457	0,139271	0,057976	1,000000	0,117749	0,427088	0,999038	0,064043	1,000000	0,999041	0,364330	0,036697	0,910492
Sum afrykański (10)	0,964949	0,983956	0,998916	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000	0,753249	0,999999	0,968460	0,886459	1,000000	0,957314	0,999065	1,000000	0,461348	1,000000	1,000000	0,926520	0,821729	1,000000
Omulek jadalny (11)	0,927120	0,952907	0,988019	1,000000	1,000000	0,999596	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000		0,990532	0,999478	0,931385	0,852245	1,000000	0,918330	0,988848	0,998067	0,546952	1,000000	0,999991	0,887215	0,801766	0,999841
Ośmiornica (12)	0,057498	0,073978	0,133253	0,938057	0,773629	0,301122	0,800562	0,982479	0,984642	0,753249	0,990532		0,288087	0,059686	0,034209	0,788032	0,053444	0,136590	0,222201	0,008065	0,957943	0,480795	0,042564	0,025952	0,347596
Łosoś norweski (13)	0,999999	1,000000	1,000000	0,998153	0,999998	1,000000	0,999994	0,977622	0,973457	0,999999	0,999478	0,288087		1,000000	0,999944	1,000000	0,999999	1,000000	1,000000	0,973329	0,999978	1,000000	0,999989	0,999694	1,000000
Dorsz (14)	1,000000	1,000000	1,000000	0,347911	0,778199	0,999999	0,944566	0,501061	0,139271	0,968460	0,931385	0,059686	1,000000		1,000000	0,999436	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,981230	0,999648	1,000000	1,000000	0,999772
Szczupak F (15)	1,000000	1,000000	1,000000	0,174136	0,541779	0,999913	0,834077	0,316259	0,057976	0,886459	0,852245	0,034209	0,999944	1,000000		0,996196	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,944687	0,994741	1,000000	1,000000	0,993546
Okoń F (16)	0,999346	0,999774	0,999992	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,788032	1,000000	0,999436	0,996196		0,999136	0,999993	1,000000	0,929908	1,000000	1,000000	0,998068	0,992017	1,000000
Mintaj F (17)	1,000000	1,000000	1,000000	0,306269	0,734110	0,999997	0,928116	0,460814	0,117749	0,957314	0,918330	0,053444	0,999999	1,000000	1,000000	0,999136		1,000000	1,000000	1,000000	0,976028	0,999340	1,000000	1,000000	0,999491
Makrela F (18)	1,000000	1,000000	1,000000	0,736789	0,979355	1,000000	0,997309	0,812530	0,427088	0,999065	0,988848	0,136590	1,000000	1,000000	1,000000	0,999993	1,000000		1,000000	0,999509	0,998524	1,000000	1,000000	0,999995	1,000000
Tuńczyk F (19)	1,000000	1,000000	1,000000	0,999955	1,000000	1,000000	1,000000	0,999221	0,999038	1,000000	0,998067	0,222201	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000		0,999957	0,999868	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
Sledź atlantycki F (20)	1,000000	0,999996	0,999583	0,157485	0,429354	0,967968	0,386719	0,069239	0,064043	0,461348	0,546952	0,008065	0,973329	1,000000	1,000000	0,929908	1,000000	0,999509	0,999957		0,720191	0,831201	1,000000	1,000000	0,943653
Międus Nowozelandzki F (21)	0,979577	0,988917	0,998357	1,000000	1,000000	0,999985	1,000000	1,000000	0,999991	0,999991	0,480795	1,000000	0,999648	0,994741	1,000000	0,999340	1,000000	1,000000	0,999996	0,999868	0,720191		1,000000	0,962246	0,915940
Omulek śródziemnomorski żywy (22)	0,999562	0,999914	1,000000	0,999991	1,000000	1,000000	0,999290	0,999041	1,000000	0,999991	0,480795	1,000000	0,999648	0,994741	1,000000	0,999340	1,000000	1,000000	1,000000	0,831201	1,000000		0,997913	0,986152	1,000000
Pstrąg tęczowy F (23)	1,000000	1,000000	1,000000	0,614925	0,910749	0,999982	0,885535	0,382953	0,364330	0,926520	0,887215	0,042564	0,999989	1,000000	1,000000	0,998068	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,962246	0,997913		1,000000	0,999910
Łupacz F (24)	1,000000	1,000000	0,999997	0,118759	0,426674	0,999557	0,756653	0,243949	0,036697	0,821729	0,801766	0,025952	0,999694	1,000000	1,000000	0,992017	1,000000	0,999995	1,000000	1,000000	0,915940	0,986152	1,000000		0,980184
Sledź bałtycki F (25)	0,988737	0,997895	0,999998	0,888849	0,999995	1,000000	1,000000	0,991320	0,910492	1,000000	0,999841	0,347596	1,000000	0,999772	0,993546	1,000000	0,999491	1,000000	1,000000	0,943653	0,999996	1,000000	0,999910	0,980184	