

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. Marcina Kaczora pt.:

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

Promotor: dr hab. Alicja Boryło, prof. UG

Pierwsza recenzja pracy pt: „Izotopy polonu ^{210}Po i radioołowiu ^{210}Pb w rybach bałtyckich i słodkowodnych oraz wybranych produktach rybnych w Polsce” została wykonana na zlecenie Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Gdańskiego, pismo nr L.dz.T000-WCh/-152-1400/23 w dniu 31.08.2023. Poniższa recenzja została przygotowana zgodnie z pismem L.dz. T000-ISZ/WCH-893/25 na prośbę przewodniczącego Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne prof. dr hab. Zbigniewa Kaczyńskiego.

W pracy pierwotnie recenzowanej zgodnie z otrzymanym wykazem dokonano następujących zmian:

- Uściślono tytuł rozprawy doktorskiej
- W części I pracy:
 - zmodyfikowano tytuł podrozdziału 1.1
 - dodano w podrozdziale 1.1- od 4 akapitu zastosowanie ołowiu
 - dodano podrozdział 1.2 „Toksyczności ołowiu”
 - rozwinęto podrozdział 1.3 w 2 akapicie rozwinęto radiotoksyczność polonu
 - dodano podrozdział 1.5.6. „Właściwości fizykochemiczne ołowiu”
 - podrozdział 2.5 dodano akapit 4 o pochodzeniu zanieczyszczeń ołowiem w środowisku
- W części II pracy:
 - w rozdziale 5 dodano od str. 103 do str. 112 oraz od str. 117 do str. 120 porównanie uzyskanych wyników z danymi literaturowymi

WPROWADZENIE

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska jest opracowaniem monograficznym mającym wszelkie cechy pracy badawczej. Rozprawa doktorska przedstawia wyniki badań zawartości ^{210}Po i ^{210}Pb w 167 rybach oraz mięczakach świeżych i przetworzonych dostępnych na polskim rynku spożywczym oraz analizę wyników z uwzględnieniem wpływu spożycia tych produktów na zdrowie człowieka.

Rozprawa doktorska składa się z 8 rozdziałów i liczy 149 stron. Część przeglądowa zajmuje 53 strony, natomiast opis części eksperymentalnej wraz z wynikami i wnioskami- 59 stron. Część I - przeglądowa - została podzielona na następujące rozdziały: 1. Odkrycie, otrzymywanie, radiotoksyczność i właściwości fizykochemiczne polonu i ołowiu, 2. Polon ^{210}Po i ołów ^{210}Pb w środowisku wodnym, 3. ^{210}Po i ^{210}Pb w pożywieniu. Część II – eksperymentalna- obejmuje rozdziały: 4. Materiał biologiczny i metodyka badań, 5. Wyniki oznaczeń ^{210}Po i ^{210}Pb w

analizowanych próbkach świeżych ryb i produktów rybnych oraz ich dyskusja, 6. Wnioski. Praca zawiera streszczenie w języku polskim i angielskim oraz podsumowanie w języku polskim. Dorobek naukowy Doktoranta został przedstawiony w rozdziale 8. Bibliografia obejmuje 204 pozycje literaturowe. W rozprawie umieszczono 19 tabel i 25 rysunków. Na końcu pracy znajdują się dwa załączniki zawierające zebrane w tabeli wyniki testu HSD.

OCENA MERYTORYCZNA PRACY

Wstęp

We wstępie Doktorant opisał zarówno korzyści zdrowotne jak i zagrożenia związane ze spożywaniem ryb i owoców morza. Ponadto wyjaśnił, na czym polegają badania kontrolne żywności prowadzone przez Inspekcję Weterynaryjną w ramach krajowego programu badań kontrolnych pozostałości, badań kontrolnych skażeń promieniotwórczych oraz badań kontrolnych dioksyn, furanów, dioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli i niedioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli. Doktorant scharakteryzował również organy odpowiedzialne za bezpieczeństwo żywności w Polsce. Zaproponował, że dopełnieniem modelu nadzoru nad bezpieczeństwem żywności w Polsce mogą być badania stężeń izotopów polonu ^{210}Po i ołowiu ^{210}Pb w rybach i owocach morza świeżych i przetworzonych wraz z szacowaniem efektywnych dawek rocznych (tego typu badania wykonał Doktorant w niniejszej dysertacji).

Uwagi:

- W rozdziale tym Doktorant powołuje się na niewłaściwe źródła. Przykładowo, opisując korzyści zdrowotne i zagrożenia związane ze spożyciem ryb i owoców morza, powołuje się na Rozporządzeniu (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., w którym to dokumencie brak takich informacji.

Cel Pracy Doktorskiej

W tym rozdziale Doktorant przedstawił cele rozprawy tj.: „*analiza stężeń izotopów ^{210}Po i ^{210}Pb w mięczakach, produktach rybnych oraz świeżych rybach dostępnych na polskim rynku spożywczym*” oraz „*zrozumienie ryzyka związanego z poziomem analizowanych radioizotopów w produktach spożywczych*”. Następnie, w dziesięciu punktach, nakreślił działania, które musiał podjąć, aby zrealizować założenia rozprawy doktorskiej.

Uwagi:

- Jeden z punktów o treści: „*zweryfikować hipotezę badawczą, że izotopy ^{210}Po i ^{210}Pb łatwiej nagromadzają się w rybach morskich niż słodkowodnych*” budzi wątpliwości, ponieważ w pracy doktorskiej brak opisu analiz statystycznych, które weryfikowałyby tą hipotezę.

Część I przeglądowa pracy

Rozdział 1 - Odkrycie, otrzymywanie, radiotoksyczność i właściwości fizykochemiczne polonu i ołowiu

W rozdziale tym Doktorant opisał odkrycie polonu przez małżonków Curie, a także przedstawił właściwości fizyczne i chemiczne tego pierwiastka oraz związki jakie tworzy – w tym tlenki i halogenki. Omówił również metody pozyskiwania polonu oraz jego zastosowania w gospodarce. Szczególną uwagę poświęcono również radiotoksyczność polonu.

W dalszej części rozdziału zaprezentowano właściwości fizykochemiczne ołowiu, jego współczesne i historyczne zastosowania, a także negatywny wpływ tego metalu na zdrowie ludzi, w tym dzieci i dorosłych.

Uwagi:

- Właściwości fizykochemiczne ołowiu zostały opisane w rozdziale zatytułowanym „Właściwości fizykochemiczne ^{210}Po ”.
- Rozdział napisany jest dość chaotycznie. Niektóre zdania wymagają korekty lub wyjaśnienia np.:
 - „Ołów tworzy się w wyniku rozpadu promieniotwórczego uranu i toru, a rozpowszechniany w środowisku naturalnym jest poprzez emisję ^{222}Rn ”.
 - „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 wysoce 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.”
 - Zdania ze str. 16 „Jego stężenie w organizmach osób dorosłych wynosi 10 µg/dl, podczas gdy u dzieci wartość ta sięga 1,4 µg/dl [17, 18]. Wytyczna wartość ołowiu wskazana przez Światową Organizację Zdrowia wynosi 0,01 mg/L.” zostają powtórzone na str. 24 „Jego stężenie szacuje się na 10 µg/dL u osób dorosłych i 1,4 µg/dL u dzieci [16, 25]. Zgodnie z wytycznymi Światowej Organizacji Zdrowia maksymalne, dopuszczalne narażenie na ołów wynosi 0,01 mg/L [23].”, ale powoływana literatura jest inna.

Rozdział 2 - Polon ^{210}Po i ołów ^{210}Pb w środowisku wodnym

Rozdział ten jest ukierunkowany na opis obiegu ^{210}Po oraz ^{210}Pb w środowisku wodnym. We wstępie zarysowano istotę cyklu hydrologicznego, a następnie scharakteryzowano zawartości ^{210}Po oraz ^{210}Pb oraz dystrybucję tych radionuklidów w zbiornikach morskich, oceanicznych i w wodach słodkich. Pokróćce omówiono również ich obecność w organizmach wodnych zasiedlających środowiska słodko- i słonowodne. W podrozdziale 2.4 przedstawiono źródła ^{210}Po w wodach podziemnych. Z kolei w podrozdziale 2.5 Doktorant zwięźle scharakteryzował obecność radionuklidów w skałach bogatych w fosfor, w węglach oraz ropie naftowej, a także opisał wpływ eksploatacji i wykorzystania tych surowców na stężenie radionuklidów w środowisku.

Uwagi:

- Niektóre sformułowania wymagają korekty lub wyjaśnienia np.:
 - Podpis ryciny 2: „Cykl hydrologiczny ^{210}Po w środowisku [80]”- podpis jest mylący, ponieważ ilustracja przedstawia ogólny cykl hydrologiczny, a nie cykl specyficzny dla ^{210}Po
 - Podpis ryciny 4: „Ekosystem jeziora z możliwym obiegiem ^{210}Po między gatunkami wodnymi [3]”- rycina przedstawia jedynie ogólny schemat ekosystemu jeziora bez zaznaczenia dróg migracji radionuklidów
- Cały akapit 2 w podrozdziale 2.3.3. „Organizmy słodkowodne” dotyczy zawartości ^{210}Po w wodach, a nie w organizmach wodnych.

Rozdział 3 - ^{210}Po i ^{210}Pb w pożywieniu

Rozdział zawiera opis pozyskiwania i przetwarzania mięczaków oraz ryb ze szczególnym uwzględnieniem ryb łososiowatych, sardynek i śledzi oraz tuńczyka. Na początku tego rozdziału przedstawiono zawartości ^{210}Po i ^{210}Pb w wodzie pitnej oraz ogólnie dane dotyczące ich obecności w rybach, mięczakach i skorupiakach. W dalszej części Autor szczegółowo opisał procesy produkcji i konserwowania ryb oraz małż w puszkach. Zabrakło jednak bardziej szczegółowych informacji na temat stężeń ^{210}Po i ^{210}Pb w konkretnych gatunkach ryb czy mięczaków poławianych w różnych rejonach świata.

Część II eksperymentalna pracy

Rozdział 4 - Materiał biologiczny i metodyka badań

W tym rozdziale Doktorant opisał sposób przygotowania ryb, mięczaków oraz produktów rybnych do radiochemicznej analizy izotopów ^{210}Po oraz ^{210}Pb , a także przedstawił metodykę przeprowadzania samych pomiarów. Zamieszczono również wzory, na podstawie których wyznaczono aktywność radionuklidów ^{210}Po i ^{210}Pb oraz roczną dawkę wynikającą ze spożycia tych izotopów.

Uwagi:

- W rozdziale tym podano współczynniki konwersji dawki od ^{210}Po dla dzieci do 1. roku życia, dzieci do 12. roku życia oraz dorosłych, natomiast dla ^{210}Pb - dla dzieci do 1. roku życia, dzieci do 10. roku życia oraz dorosłych. Tymczasem w wynikach przedstawionych w rozprawie doktorskiej dawki zostały obliczone dla dzieci w wieku od 1 - 2 lat oraz 7-12 lat. Wskazane rozbieżności wymagają doprecyzowania i wyjaśnienia.

Rozdział 5 - Wyniki oznaczeń ^{210}Po i ^{210}Pb w analizowanych próbkach mięczaków, świeżych ryb i produktach rybnych oraz ich dyskusja

Na początku rozdziału przedstawiono tabele z wynikami pomiarów stężeń ^{210}Po i ^{210}Pb oraz wyliczonymi rocznymi dawkami efektywnymi wynikającymi ze spożycia świeżych ryb i mięczaków. Następnie zaprezentowano tabele z danymi dotyczącymi konserwowanej żywności pochodzenia rybnego i mięczaków. W opisie tekstowym przedstawiono wartości minimalne, maksymalne oraz średnie zawartości ^{210}Po i ^{210}Pb dla poszczególnych gatunków ryb oraz mięczaków. Taki sam opis sporządzono dla wyliczonych dawek efektywnych. Opisy wykonano oddzielnie dla produktów świeżych i przetworzonych.

W dalszej części rozdziału przedstawiono proces dopasowania danych stężenia ^{210}Po do rozkładu normalnego. Dokonano normalizacji danych poprzez logarytmowanie (Log_{10}). W celu weryfikacji postawionych hipotez badawczych przeprowadzono testy ANNOVA, a następnie testy post-hoc HSD dla nierównolicznych grup.

Wykonano analizy biorąc pod uwagę:

- pochodzenie ryb i mięczaków, gdzie uwzględniono następujące grupy: „puszka”, „dziki”, „akwakultura”
- rodzaj zalewy, gdzie uwzględniono grupy: „olej”, „sos własny/woda”, „brak zalewy”, „pakowany próżniowo”
- gatunki ryb i mięczaków

Następnie Doktorant omówił otrzymane wyniki. Porównał je z danymi literaturowymi dotyczącymi zawartości ^{210}Po w rybach i mięczakach (zarówno świeżych, jak i po ugotowaniu), a także innych produktach rolnych zarówno z Polski jak i ze świata. Szczegółowo wyjaśnił możliwe przyczyny wysokich - w porównaniu z innymi analizowanymi produktami- stężeń tego radioizotopu w śledziu bałtyckim i miętusie nowozelandzkim.

W kolejnej części tego rozdziału opisano proces dopasowania danych stężenia ^{210}Pb do rozkładu normalnego. Podobnie jak w przypadku ^{210}Po , przeprowadzono normalizację danych poprzez logarytmowanie (Log_{10}). W celu weryfikacji postawionych hipotez badawczych zastosowano testy ANNOVA, a tam, gdzie było to możliwe - testy post-hoc HSD dla grup o nierównych liczebnościach.

Analizy przeprowadzono w analogiczny sposób jak dla izotopu ^{210}Po , z uwzględnieniem: pochodzenia ryb i mięczaków; rodzaju zalewy konserwującej; gatunków ryb i mięczaków. W przypadku radioizotopu ołowiu dwa pierwsze testowania wykazały brak istotnych różnic między analizowanymi grupami. Statystycznie istotne różnice w zawartości ^{210}Pb stwierdzono natomiast pomiędzy poszczególnymi gatunkami ryb i mięczaków.

Uzyskane wyniki zestawiono z danymi literaturowymi dotyczącymi zawartości ^{210}Pb w produktach rolnych, a także rybach i mięczakach. Doktorant odniósł się również do rocznych dawek wynikających ze spożycia ^{210}Po i ^{210}Pb w przebadanych próbkach, porównując je z dawkami otrzymywanymi przez dzieci i dorosłych wraz z produktami spożywczymi i rolnymi.

Uwagi dyskusyjne:

- Termin „świeże ryby i mięczaki” wymaga doprecyzowania. Czy produkty „pakowane próżniowo” to właśnie te, które w pracy zostały określone jako świeże? Czy były to rzeczywiście produkty świeże, czy też wcześniej mrożone i sprzedawane w sieciach handlowych w formie rozmrożonej, zapakowanej próżniowo?
- Dopasowanie rozkładu normalnego – poza graficzną prezentacją dopasowania danych, wskazane byłoby przedstawienie wyników testu statystycznego np. testu Andersona – Darlinga
- Kategorie pochodzenia: „puszka”, „dziki”, „akwakultura” - należy wyjaśnić, dlaczego kategoria „puszka” została uwzględniona jako równorzędna wobec kategorii „dzikie” i „akwakultura”. Z treści rozprawy wynika, że produkty „świeże” (gdzie zawierają się kategorie „dzikie” i „akwakultura”) zawierają znacznie wyższe stężenia radionuklidów niż produkty przetworzone. W ten sposób przeprowadzona analiza wykazała przede wszystkim, że produkty przetworzone różnią się znacząco od świeżych.
- Kategoria „dzikie” – wymaga wyjaśnienia, czy obejmuje wyłącznie ryby, czy również mięczaki. Zawartość izotopów w mięczakach jest wyraźnie wyższa niż w rybach, co mogło wpłynąć na uzyskane wyniki.
- Kategorie zalewy konserwującej – obecność kategorii „pakowany próżniowo” obok kategorii takich jak „olej”, „sos własny/woda”, „brak zalewy” wymaga uzasadnienia. Produkty pakowane próżniowo to prawdopodobnie te, które w pracy zostały opisane jako świeże. Różnice w zawartości radionuklidów między produktami świeżymi a przetworzonymi została wykazana w innej części rozprawy doktorskiej.
- Rozbieżności między wynikami pracy a danymi literaturowymi – w rozprawie wykazano, że zawartość ^{210}Po w produktach przetworzonych jest wyższa niż w produktach świeżych. Tymczasem dane literaturowe, w tym te przywołane w rozprawie doktorskiej (np. Tabela 13, opis na s. 58), wskazują, że procesy technologiczne (np. gotowanie), a także czas przechowywania, prowadzą do obniżenia zawartości ^{210}Po . Różnice te wymagają omówienia i możliwego wyjaśnienia.

Pozostałe uwagi:

- Tabele 7, 8, 9, 10 - wg. Recenzentki powinny zostać przeniesione do załączników na końcu rozprawy doktorskiej. W treści rozdziału wyniki mogłyby być przedstawione w formie wykresów.

- Nieuporządkowane dane w tabelach – dane w Tabelach 7–10 nie są uporządkowane lub są uporządkowane w sposób niejasny. Te same gatunki ryb i małż czy w przypadku tabel 9 i 10 te same rodzaje produktów rybnych w tych samych zalewach umieszczone są w różnych wersach tabeli, co utrudnia odbiorcy/czytelnikowi analizę danych. Przykładowo:
Tabela 7: dorsz pojawia się w wierszach: 1 i 2 oraz 44-47,
Tabela 8: dorsz w pozycjach 1, 2 i 24.
Tabela 9: tuńczyk w zalewie „sos własny/woda” wymieniony jest w wersach: 5, 6, 9, 10, 13, 14, 19, 43, 44, 62, 63, 100
Tabela 10: tuńczyk w zalewie „sos własny/woda” wymieniony jest w wersach 3, 5, 12, 29, 42, 64, 65
- Forma graficzna wyników – zestawienie średnich stężeń oraz wartości minimalnych i maksymalnych ^{210}Po i ^{210}Pb dla poszczególnych gatunków ryb, mięczaków i produktów przetworzonych, a także wartości rocznych dawek efektywnych, byłyby bardziej czytelne i przystępne w formie wykresów opatrzonych krótkim komentarzem. Graficzna prezentacja danych ułatwiłaby zauważenie różnic między analizowanymi gatunkami i produktami.
- Recenzentka sugeruje, że w przypadku przygotowania publikacji naukowej warto byłoby przeprowadzić analizę różnic między poszczególnymi gatunkami osobno dla grup produktów świeżych i przetworzonych. Może to umożliwić bardziej precyzyjnie uchwycenie istotnych różnic między poszczególnymi gatunkami.

Rozdział 6 - Wnioski

Przeprowadzone badania pozwoliły Doktorantowi określić które gatunki ryb, mięczaków oraz przetworzonych produktów dostępnych na polskim rynku charakteryzowały się najwyższymi, a które najniższymi stężeniami ^{210}Po i ^{210}Pb . Podano również średnie roczne dawki efektywne wynikające ze spożycia tych produktów przez dzieci i dorosłych. Stwierdzono statystycznie istotne różnice w stężeniach ^{210}Po między produktami rybnymi w puszkach, a produktami świeżymi (pakowanymi próżniowo). Nie odnotowano natomiast istotnych różnic między rybami „dzikimi” i z „akwakultur” ani w zależności od rodzaju zalewy: „olej”, „woda/sos własny”, „brak zalewy”. Statystycznie istotne różnice w zawartościach zarówno ^{210}Po jak i ^{210}Pb odnotowano między niektórymi gatunkami ryb i mięczaków.

Uwagi:

- W analizowanej pracy zabrakło wniosków oraz analizy różnic w zawartości ^{210}Po i ^{210}Pb pomiędzy rybami morskimi a słodkowodnymi (była to jedna z hipotez badawczych)

PODUMOWANIE

Rozprawa doktorska mgr. Marcina Kaczora opisuje wyniki pomiarów izotopów ^{210}Po oraz ^{210}Pb w świeżych i przetworzonych rybach oraz mięczakach dostępnych na polskim rynku, wraz z analizą zróżnicowania zawartości tych izotopów w badanych produktach. Wyliczone roczne dawki efektywne wskazują, że spożywanie tych produktów nie stanowi zagrożenia dla zdrowia człowieka. W mojej ocenie wyznaczone cele rozprawy doktorskiej zostały zrealizowane, a recenzowana praca prezentuje oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, które poza znaczeniem naukowym ma również znaczenie społeczne. W ocenianej rozprawie Doktorant zaprezentował należyte rozpoznanie problematyki stanowiącej przedmiot rozprawy w warstwie teoretycznej, a także wykazał się kompetencjami w zakresie stosowanych metod badawczych i analizy uzyskanych wyników.

Wobec powyższego stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr. Marcina Kaczora pt. „Izotopy polonu ^{210}Po i radiołowiu ^{210}Pb w rybach bałtyckich i śródkowodnych, mięczakach oraz wybranych produktach rybnych w Polsce” w dziedzinie nauk chemicznych spełnia warunki określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce (Dz.U. z 2018 poz. 1688 z późn. zm.). Przedkładam wniosek do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie Pana mgr. Marcina Kaczora do dalszych czynności przewodu doktorskiego.

Dorota Tulon-Theriac