

---

Gdańsk, dn. 5.06.2023 r.

## RECENZJA

**pracy doktorskiej autorstwa mgr Jarosława Wieczorka pt. "Zawartość  $^{210}\text{Po}$  i  $^{210}\text{Pb}$  w produktach konopnych oraz radiologiczne skutki ich przyjmowania" wykonanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego pod kierunkiem dr hab. Alicji Boryło, prof. UG**

Problematyka związana z występowaniem radionuklidów w różnych składowych ekosystemów wzbudza duże zainteresowanie naukowców specjalizujących się w badaniach środowiskowych i ekotoksykologicznych. Nadmierna i niekontrolowana eksploatacja złóż oraz procesy przetwarzania surowców, przyczyniające się do emisji wielu substancji, skutkują negatywnymi skutkami w aspekcie ochrony środowiska oraz zrównoważonego rozwoju. Ponadto, pierwiastki promieniotwórcze mają szerokie zastosowanie m.in. w energetyce, przemyśle chemicznym i zbrojeniowym, jak i w medycynie nuklearnej, przechowywaniu i utrwalaniu żywności oraz w celach gospodarczo-przemysłowych. Taki stan rzeczy stanowi potencjalne zagrożenie skażenia promieniotwórczego wskutek przedostawania się radioizotopów do środowiska naturalnego. Może to stanowić realne zagrożenie dla prawidłowego funkcjonowania ekosystemów kontynentalnych, morskich i słodkowodnych. Innymi źródłami pierwiastków promieniotwórczych są nadal obecne w środowisku radioizotopy pochodzące z katastrofy czarnobylskiej, która miała miejsce w kwietniu 1986 r. Z uwagi na znaczną radiotoksyczność izotopów, w tym, m.in.,  $^{210}\text{Po}$  w stosunku do organizmów żywych, problematyka jego obecności w różnych ekosystemach naturalnych nabiera coraz większej wagi. Wszelkie zasoby środowiskowe mogą stanowić istotne źródła radionuklidów w organizmie ludzkim, co w konsekwencji może wywoływać w nim poważne symptomy chorobowe. Dlatego też poszczególne elementy środowiska naturalnego powinny stanowić obiekt systematycznych badań w celu oceny stopnia bezpieczeństwa zdrowotnego, a także w kontekście profilaktyki zdrowotnej oraz potencjalnych zagrożeń ekotoksykologicznych i radiologicznych. Otóż izotopy polonu i ołowiu przedostają się do atmosfery, jako produkty rozpadu promieniotwórczego  $^{222}\text{Rn}$ , po czym sedymentują wraz z opadem mokrym i suchym na powierzchnię naziemnych części roślin, w

tym również konopi siewnych (*Cannabis sativa*). W znaczącym stopniu polon trafia do liści, podczas gdy w systemie korzeniowym jest go znacznie mniej. Należy zaznaczyć, że konopie siewne cieszą się aktualnie dużym zainteresowaniem na świecie, w tym również w kraju. Ponieważ przypisuje się tej roślinie właściwości prozdrowotne, bowiem zawiera ona dobroczynny olej kannabinolowy. Zawarty w nim CBD, w przeciwieństwie do swojego izomeru THC, nie działa psychoaktywnie. Ponadto, konopie siewne są bogatym źródłem naturalnych składników o naturze włóknistej, które stanowią pożądany materiał, m.in. w przemyśle włókienniczym, budownictwie lub przemyśle paliwowym. Palenie suszu konopnego dostarcza do organizmu cząstki dymu zawierające radionuklidy promieniotwórcze, co stanowi potencjalne narażenie na ich negatywne oddziaływanie, a więc stwarza zagrożenie dla zdrowia człowieka.

Biorąc powyższe pod uwagę, podstawowym celem pracy było oznaczenie zawartości radioizotopów  $^{210}\text{Po}$  i  $^{210}\text{Pb}$  w produktach konopnych, a także samych roślinach. Uzyskane analityczne dane pomiarowe posłużyły jako wartościowa baza danych do oszacowania dawki efektywnej dla oznaczonych radionuklidów w odniesieniu do osób przyjmujących konopie siewne drogą pokarmową i wziewną. Przeanalizowano również drogi przyswajania badanych produktów, jak również ich efektywność wchłonięcia. Ustosunkowując się do tak sformułowanych zadań badawczych można uznać, że Doktorant przekonująco uzasadnił potrzebę podjęcia się ich realizacji, skądinąd poprawnie zaplanowanych, a następnie w pełni zrealizowanych.

Struktura stosunkowo obszernej, bo liczącej 136 stron pracy doktorskiej jest typowa; składa się ze streszczenia w wersji polsko- i anglojęzycznej, części teoretycznej, celu pracy oraz części eksperymentalnej. Dysertacja jest zwieńczona podsumowaniem z końcowymi wnioskami oraz zestawem 120 pozycji piśmiennictwa specjalistycznego, a ponadto zawiera liczne tabele i ryciny odpowiednio w liczbie 36 oraz 53..

W Części teoretycznej pracy, Doktorant scharakteryzował taksonomię, ewolucję, rodzaje, budowę i zastosowanie konopi, ich skład chemiczny i związaną z tym bioaktywność. Następnie przybliżył zagadnienia związane z odkryciem, charakterystyką, źródłami w środowisku oraz właściwościami  $^{210}\text{Po}$  i  $^{210}\text{Pb}$  z naciskiem na radiotoksyczność polonu z uwzględnieniem zagadnień takich jak charakterystyka promieniowania jonizującego, dawki tegoż promieniowania w kontekście dozymetrycznym i model wchłonięcia radionuklidów do organizmu ludzkiego drogą wziewną.

Odnosnie rozdziału „Materiały i metody badań”, przygotowano 71 próbek konopnych, na które składały się próbki suszu, haszyszu, herbaty konopnej, papierosów, roślin oraz próbki gleby. Oprócz tego, poddano analizie 67 próbek suszu konopnego w celu rozpoznania stopnia desorpcji  $^{210}\text{Po}$  dla różnych wariantów procesu spalania badanego materiału. Po mineralizacji analizowanych próbek, dalsza procedura analityczna polegała na elektrodepozycji analizowanych radionuklidów. W ten sposób przygotowane próbki poddano spektrometrii mas alfa. Następnie, po ponownym zdeponowaniu próbek na płytkach



srebrnych wyizolowano analit polonu powstałego z rozpadu  $^{210}\text{Pb}$ . Tym sposobem określono pierwotną aktywność radioołowiu.

W nawiązaniu do spektrometrii mas alfa, Autor przeprowadził oszacowanie poprawności tej metody uczestnicząc w procesie kalibracji w ramach badań międzylaboratoryjnych prowadzonych okresowo przez Międzynarodową Agencję Energii Atomowej (IAEA). Owe testy były przeprowadzane z użyciem certyfikowanych materiałów odniesienia (CRMs) w macierzystej Katedrze Doktoranta, a także w Instytucie Radioekologii i Ochrony Radiologicznej w Hanowerze. Wykazano, że w odniesieniu do obu próbek osadowych CRMs zastosowana metoda analityczna umożliwiła uzyskanie danych pomiarowych na wysoce satysfakcjonującym poziomie dokładności i precyzji. Wartościowym uzupełnieniem tej części dysertacji jest poprawnie przeprowadzona statystyczna ocena błędów pomiarowych.

Z powyższego wynika, że tematyka pracy doktorskiej jest aktualna i interesująca, stąd podjęte przez Autora zdefiniowane i zrealizowane przedsięwzięcia badawcze należy uznać za trafnie dobrane.

Oceniając całościowo Część teoretyczną pracy można uznać, że została właściwie zredagowana i bogato zilustrowana oraz umiejętnie wprowadza czytelnika w całokształt zagadnień rozważanych w dalszej części pracy, tj. w Części eksperymentalnej. Odnośnie części doświadczalnej pracy Doktorant zdołał w pełni udokumentować poprawność przeprowadzenia swoich badań, charakteryzujących się wysokim poziomem merytorycznym zarówno w aspekcie metodyczno-analitycznym jak i interpretacyjnym. Podsumowując część eksperymentalną należy zaznaczyć, że badania zostały od strony analitycznej właściwie zaplanowane, założone cele konsekwentnie zrealizowane, a warsztat analityczny nie budzi zastrzeżeń. W celu sprawdzenia wiarygodności przeprowadzonych pomiarów analitycznych, Autor przeprowadziła kontrolne analizy 2 certyfikowanych materiałów odniesienia, tj. IAEA-384 (osad denny) i IAEA-TEL-2011-03 (gleba). Uzyskał wysoce satysfakcjonujące wyniki, m.in. odzysk (jako miarę dokładności) jak i względne odchylenia standardowe (jako miarę precyzji).

Godnym podkreślenia jest fakt, że analizy radiochemiczne należą do wyjątkowo uciążliwych procedur analitycznych, przede wszystkim ze względu na ich wieloetapowość, wynikającą z konieczności zagęszczenia, rozdzielania, a następnie detekcji radioizotopów obecnych w obiektach naturalnych. Z uwagi na moje wcześniejsze zainteresowania badawcze, dotyczące właśnie analizy śladowych i ultraśladowych zawartości uranu i toru w próbkach środowiskowych, osobiście tej specyfiki analitycznej częstokrotnie doświadczałem.

Odnośnie analizy statystycznej/chemometrycznej uzyskanych danych pomiarowych, stanowiących istotną część pracy, Autor zastosował podstawowe testy statystyczne oraz dwie chemometryczne techniki komputerowe, tj. analizę głównych składowych (PCA) i analizę skupień (CA). Po zweryfikowaniu i skompletowaniu tzw. danych wejściowych poddano je właśnie przetworzeniu chemometrycznemu. w celu identyfikacji podobieństwa i różnicowania stężeń obu analitów.



Ponadto, w odniesieniu do wartości stężeń analizowanych radioizotopów zastosowano zestaw tzw. statystyk podstawowych w celu wyznaczenia m.in. wartości średniej, błędu standardowego średniej, mediany, wartości minimalnej i maksymalnej wraz z rozstępem w próbie, odchylenia standardowego, typowego przedziału zmienności, współczynnika zmienności, współczynnika skośności;

Recenzja nie byłaby pełna gdyby nie zawierała uwag krytycznych, chociaż niektóre z nich mają charakter polemiczny. Recenzent ma nadzieję, że Doktorant w czasie obrony tej pracy ustosunkuje się przynajmniej do większości z nich, otóż one:

- recenzent odczuwa pewien niedosyt związany z brakiem wyczerpującej informacji dotyczącej przeprowadzonej procedury analitycznej  $^{210}\text{Pb}$ , bowiem Autor zbyt lakonicznie podaje, że dla oszacowania jego odzysku pobrano 1 mL roztworu w celu przeprowadzenia analizy metodą ICP-MS;
- w tabeli 13 zostały zaprezentowane parametry walidacyjne, tj. wartości liczbowe odpowiadające dokładności oraz precyzji, przy czym w przypadku dokładności zamiast procentowego odzysku zostały w tabeli podane wartości nie mające nic z nim wspólnego. Oszacowany odzysk  $^{210}\text{Po}$  dla CRM: IAEA-384 powinien wynosić 102,2% zamiast 2,5%, podczas gdy odzyski  $^{210}\text{Po}$  i  $^{210}\text{Pb}$  dla IAEA-TEL-2011-03 powinny odpowiednio się kształtować na poziomie 106,4% zamiast 10,0% oraz 94,0% zamiast 4,1%;
- Autor zbyt enigmatycznie potraktował technikę CA oraz nieprecyzyjnie scharakteryzował technikę PCA, zwłaszcza w kontekście wartości własnych, tzw. Evs (eigenvalues). Uzyskane przez niego wartości 61.4% i 35.1% zostały błędnie zakwalifikowane, jako wartości krytyczne dla pierwszych dwóch czynników. Natomiast faktycznie oznaczają one, że pierwsza składowa główna wyjaśnia 61.4% zmienności, a druga - 35.1%. Wynika z tego, że rzutowanie przestrzeni obserwacji na przestrzeń dwuwymiarową pozwoli na wyjaśnienie 96.5% zmienności. Natomiast zgodnie z kryterium ospiska, wyłącznie składowe główne o wartościach własnych  $>1$  mogą być uwzględniane w interpretacji uzyskanych współzależności chemometrycznych. W związku z tym, należałoby określić, czy wartości krytyczne były wyższe od 1 dla I oraz II głównej składowej. Zatem, najlepszym rozwiązaniem byłoby scharakteryzować obie techniki wielowariancyjne w nowoutworzonym rozdziale „Analiza chemometryczna”, definiując w nim m.in. pojęcie wartości krytycznej Ev;
- w niektórych przypadkach występuje błędna numeracja tabel, a także rycin (zaznaczona w treści wydruku komputerowego pracy);
- w niektórych fragmentach treści pracy, występuje niezgodność odnośnie wartości stężeń zestawionych w tabeli w stosunku do przywoływanych w tekście pracy.

Co do innych uwag krytycznych, stosunkowo licznych i głównie natury redakcyjnej, są one wyszczególnione w przedłożonym do oceny wydruku pracy, który został udostępniony do wglądu mgr. J. Wieczorkowi.

Należy jednak zastrzec, że błędy głównie natury redakcyjnej nie wpływają znacząco na ogólną pozytywną ocenę pracy.




Przedstawione w rozprawie wyniki badań uświadamiają czytelnikowi jak duży wysiłek i zaangażowanie włożył Doktorant w realizację postawionych przed nim zdań badawczych. . Autor wnikliwie omawia i przejrzysto interpretuje w świetle wyników analizy statystycznej/chemometrycznej uzyskane przez niego dane pomiarowe. Szata graficzna pracy prezentuje się atrakcyjnie ze względu na zamieszczone barwne fotografie, w tym własnego autorstwa, a także estetycznie i pomysłowo skonstruowane barwne wykresy i diagramy, umożliwiające skonfrontowanie własnych obserwacji z wysnutymi przez Doktoranta następującymi wnioskami:

- susze konopne charakteryzowały się znacznie niższymi poziomami  $^{210}\text{Po}$  i  $^{210}\text{Pb}$  niż haszysz, tytoń, czy herbaty konopne. Zważywszy, że w przypadku kwiatów stosowanych do wytwarzania suszu, takie zróżnicowanie stężeń przypuszczalnie jest spowodowane bardzo krótkim okresem ekspozycji kwiatów na oddziaływanie powietrza atmosferycznego w stosunku do innych części roślin,
- wśród produktów konopnych największą zawartość obu radionuklidów stwierdzono w haszyszu, głównie marokańskim, ze względu na fakt, że zawiera on znaczący ilościowy udział substancji oleistych. Dzięki temu może wykazywać zdolność efektywnej adsorpcji obu radionuklidów obecnych w suchym i mokrym opadzie atmosferycznym;
- najwyższe dawki efektywne pochodzące od  $^{210}\text{Po}$  i  $^{210}\text{Pb}$  biorą się od palenia haszyszu, w szczególności marokańskiego;
- desorpcja  $^{210}\text{Po}$  w przypadku próbek konopnych na skutek waporyzacji jest efektywniejsza ze wzrostem temperatury, co skutkuje większym stopniem uwalniania tego radionuklidu do płuc osób palących. W przypadku palenia haszyszu stopień desorpcji  $^{210}\text{Po}$  w wyniku palenia konopi siewnych i tytoniu zależy od sposobu palenia;
- wykazano zróżnicowanie zawartości obu radionuklidów w różnych częściach morfologicznych konopi siewnych w funkcji czasu ekspozycji rośliny na różne czynniki atmosferyczne, głównie suchy i mokry opad atmosferyczny; przy czym liście dolne rośliny we wszystkich fazach jej wzrostu charakteryzowały się najwyższymi poziomami  $^{210}\text{Po}$  i  $^{210}\text{Pb}$ ;
- nie zmieniające się znacząco podczas wzrostu konopi stężenia obu izotopów w łądydze górnej pozwalają przypuszczać, że ma miejsce ograniczony transfer  $^{210}\text{Po}$  i  $^{210}\text{Pb}$  z liści górnych i łądygi dolnej do łądygi górnej rośliny. Zatem, powierzchniowy proces depozycji analizowanych radionuklidów może odpowiadać za ograniczony stopień ich dyfuzji z powierzchniowej części rośliny do jej wewnętrznych struktur;
- poziomy  $^{210}\text{Po}$  i  $^{210}\text{Pb}$  w nasionach konopi siewnych były generalnie niskie, co jak można sądzić jest wynikiem, zwłaszcza w przypadku roślin z rodzaju Fedora, najkrótszym czasem wegetacji, a tym samym najniższym stopniem ekspozycji na warunki atmosferyczne.

Podsumowując, praca doktorska jest oryginalnym i interesującym kompendium wiedzy dotyczącym oceny rozmieszczenia oraz stopnia nagromadzenia  $^{210}\text{Po}$  i  $^{210}\text{Pb}$  w

produktach konopnych z uwzględnieniem oceny radiologicznych skutków ich ekspozycji na organizm ludzki. Wnioski o istotnym ciężarze gatunkowym zostały zdefiniowane z dużą dozą ostrożności i znajdują pełne potwierdzenie w zaprezentowanym materiale faktograficznym. Należy zatem wyeksponować interesującą i aktualną tematykę badawczą, a także elementy nowości naukowej przedłożonej do oceny dysertacji.

Przedstawiona do oceny rozprawa mgr Jarosława Wieczorka pt. "Zawartość  $^{210}\text{Po}$  i  $^{210}\text{Pb}$  w produktach konopnych oraz radiologiczne skutki ich przyjmowania" w pełni odpowiada wymogom stawianym pracom doktorskim. W związku z tym Kandydat spełnia warunki określone w ustawie o stopniach i tytułach naukowych i z tym przekonaniem wnoszę o Jego dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Katedra i Zakład Bromatologii  
Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego  
  
*prof. dr hab. n. farm. Piotr Szefer*