



**Politechnika Łódzka**

Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej

dr hab. Magdalena Długosz-Lisiecka

Łódź, 28.07.2019

e-mail: mdlugosz@mitr.p.lodz.pl

tel. 693 674 297, 42 6313167

**Recenzja pracy doktorskiej mgr Karoliny Szymańskiej pt. „Wybrane naturalne izotopy promieniotwórcze w grzybach wielkoowocnikowych Polski Północnej”**

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska została wykonana w Pracowni Toksykologii i Ochrony Radiologicznej Katedry Chemii i Radiochemii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, pod opieką dr hab. Dagmary Strumińskiej-Parulskiej, prof. UG.

Problematyka tej rozprawy mieści się w zakresie badań o charakterze radioekologicznym, nurtu z powodzeniem realizowanego już od szeregu lat przez zespół Pani Profesor Strumińskiej-Parulskiej i jej współpracowników.

Zakres pracy nie kończy się na omówieniu metodyki oznaczania wybranych naturalnych radionuklidów, w tym  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ , izotopów uranu i toru w próbkach biologicznych tj. grzybach wielkoowocnikowych i podłożu glebowym, ale Doktorantka wykorzystała te izotopy jako znaczniki nagromadzania w wybranych gatunkach grzybów jadalnych pobranych na obszarach leśnych Polski Północnej.

Ważnym etapem tej pracy było obok przeprowadzenia szczegółowych analiz radiometrycznych poszczególnych elementów morfologicznych grzybów, np. kapelusza, trzonu, oraz całego owocnika, oszacowanie wielkości potencjalnych dawek związanych z konsumpcją analizowanych gatunków grzybów. Do zasadniczych badań wykorzystano grzyby borowikowane z rodzaju koźlarzy tj. koźlarz dębowy, grabowy, sosnowy, topolowy i czerwony. Dodatkowo wybrano 4 morfologicznie różne gatunki tj. podgrzybek brunatny, maślak zwyczajny, tęgoskór pospolity i twardzioszek przydrożny. Każda z wybranych grup grzybów badana była na podstawie kilku-kilkunastu osobników, które ze względu na bliską lokalizację prawdopodobnie wyrastały ze wspólnej grzybni. Ponadto wybrano kilka lokalizacji



Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej  
93-590 Łódź, ul. Wróblewskiego 15, budynek C2  
tel. 42 631 31 88, 42 631 31 05, fax 42 631 30 87, www.mitr.p.lodz.pl  
e-mail mitr@mitr.p.lodz.pl



**DZIEKANAT**  
Wydziału Chemii UG

Wpłynęło dn. **09.08.2019**

L.dz. **8010-KCh/KC-1961/1**





o zróżnicowanym podłożu glebowym. Dla oceny stopni nagromadzenia zdefiniowano współczynnik BCF oraz niezależnie współczynnik dystrybucji DF. Obiektem badań były próbki grzybów pobrane w okresie od roku 2000 do 2010 w 12 lokalizacjach. Poruszona w pracy tematyka mieści się w zakresie badań środowiskowych o wysokim poziomie specjalizacji. Wybrany materiał badawczy tj. grzyby cieszy się umiarkowanym zainteresowaniem naukowców, z racji konieczności uwzględnienia wielu zmiennych wpływających na ostateczny wynik np. dobór gatunków, rodzaju podłoża, czy zróżnicowanej struktury morfologicznej. Możliwość wykrycia kontaminacji antropogenicznych, lub naturalnego zróżnicowania nagromadzenia izotopów promieniotwórczych zapewnia temu obszarowi badań znaczny potencjał badawczy. Na wstępie muszę dodać, że wbrew pozorom zadanie, którego realizacji podjęła się Doktorantka nie było łatwe, ponieważ zastosowano sekwencyjną procedurę separacyjną, co znacznie utrudniało oznaczenia radiometryczne i systematycznie obniżało wydajność chemiczną kolejno wydzielanych pierwiastków.

Opracowanie optymalnej metodyki badawczej obejmującej spektrometrię promieniowania alfa  $\alpha$  związane było ze spełnieniem kilku wymogów tj. zapewnieniem kalibracji wydajnościowej materiałami referencyjnymi zewnętrznymi i wewnętrznymi, w tym kontrolą odzysku chemicznego, dalej kontrolą poziomu tła układów pomiarowych, aż po kontrolę selektywność poszczególnych metod separacyjnych.

Doktorantka, korzystając z dotychczasowego doświadczenia zespołu wybrała sekwencję pracochłonnych i czasochłonnych metod separacyjnych, których celem było oznaczenie kilku wybranych izotopów promieniotwórczych, naturalnych alfa-emiterów tj.  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  (na podstawie równowagi  $^{210}\text{Pb}$ - $^{210}\text{Po}$ ),  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  oraz izotopów toru, tj.  $^{230}\text{Th}$  oraz  $^{234}\text{Th}$ .

Celem pracy było wykorzystanie spektrometrii promieniowania alfa do badań dystrybucji izotopów promieniotwórczych do próbek biologicznych, a dokładnie grzybów jadalnych, co dalej umożliwiało ocenę narażenia radiologicznego związanego z konsumpcją grzybów, przez ogół ludności. W pracy wskazano właściwości bioindykacyjne grzybów oraz podjęto próbę określenia wpływu opadu atmosferycznego na zawartość  $^{210}\text{Po}$  i  $^{210}\text{Pb}$ . Doktoranta posługiwała się całym szeregiem metod statystycznych, tj. statystyką opisową, PCA, analizą skupień, analizą korelacji oraz testami statystycznymi, które pomagały w interpretacji z wyników.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska liczy ponad 220 stron, a układ pracy jest tradycyjny i po wstępie podzielony na część literaturową, kończącą się celem pracy oraz część doświadczalną poświęconą badaniom własnym z wydzielonymi rozdziałami obejmującymi wyniki, statystyczną ich analizę i obszerną dyskusję rezultatów. Zasadniczą część pracy kończy podsumowanie i bibliografia obejmująca dokładnie 176 pozycji.

Cały układ rozprawy jest przemyślany a praca napisana jest dobrze. Pracę rozpoczyna Wstęp ze wskazaniem motywacji do podjęcia niniejszych badań. Część przeglądowa obejmuje rozdziały od 2 do 5 i liczy 70 stron. Poświęcona jest kolejno: charakterystyce badanych pierwiastków,



oddziaływaniu promieniowania jonizującego na organizmy żywe, radionuklidom w środowisku przyrodniczym i grzybom. Omówienie literaturowe uważam w zasadzie za wystarczające i ta część pracy świadczy o dobrym teoretycznym przygotowaniu Doktorantki do wykonania zadań eksperymentalnych. Rozdział 6 to nakreślenie celu pracy i sekwencji zadań poprzez realizację których osiągnano cel. Część poświęcona badaniom własnym obejmuje około 120 stron i omawia materiały i metody badań izotopów promieniotwórczych, obszerne omówienie metody spektrometrycznej oraz technik pomiarowych stosowanych do oznaczania radionuklidów w próbkach biologicznych. W rozdziale nr 8 i 9, w części eksperymentalnej Doktorantka scharakteryzowała etap przygotowawczy próbek i kolejne etapy separacji oraz szczegółowo nakreśliła procedury oznaczania poszczególnych radionuklidów. Jeśli chodzi o część doświadczalną to zakres badań układa się w logiczną całość, potwierdzającą wysoki poziom radioanalitycznej szkoły i dojrzałości naukowej Doktorantki. Całość pracy wieńczy przegląd uzyskanych wyników, ich dyskusja, podsumowanie i wnioski, pod którymi umieszczony jest zbiór pozycji literaturowych.

Pani mgr Karolina Szymańska nie ustrzegła się kilku drobnych błędów. Już we wstępie (strona 6) pojawia się pojęcie „związków promieniotwórczych”-niestety brak takiego pojęcia słownika języka polskiego. Bardziej poprawnym byłoby pojęcie związku znaczone lub substancje radioaktywne. Na stronie 10 pojawia się wielkość czasu połowicznego zaniku znacznika  $^{209}\text{Po}$ . Niestety nie obowiązuje już wartość 102,5 lat. Międzynarodowa Agencja Energii Atomowej IAEA w bazie Live Chart of Nuclides umieściła już bardziej aktualną wartość tego czasu, równą 124 lata, natomiast producent znacznika Po209 (SRM 4326) NIST umieścił w swojej bazie wartość 125 lat. Na stronie 13 pojawia się sformułowanie.....” $\text{PoCl}_2$  pod wpływem promieniowania  $\alpha$  przechodzi w  $\text{PoCl}_4$ ”. Bardziej poprawnym powinno być .....” $\text{PoCl}_2$  pod wpływem radiolizy, spowodowanej promieniowaniem  $\alpha$ , przechodzi w  $\text{PoCl}_4$ ”, gdyż samo promieniowanie bezpośrednio nie zmienia postaci związków.

W zasadzie nie mam zastrzeżeń co do sposobu przygotowania próbek oraz przeprowadzania analiz, jednak zaskoczeniem był brak weryfikacji  $^{210}\text{Pb}$  w materiałach referencyjnych lub materiałach interkalibracyjnych nadesłanych przez IAEA. Z tą uwagą wiąże się dalszy problem braku interpretacji wyników stosunków  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  zarówno w całym owocniku jak i podłożu glebowym, w tabeli 10.4.1, gdzie w przypadku kolumny „podłoże glebowe” na 12 miejsc poborów dwa wykazywały skrajne odchylenia. Lokalizacja O3 - stosunek  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  równy jest 8,74, natomiast P3 - stosunek  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  jest równy 0,15. O ile w tym pierwszym przypadku ewidentnie chodzi o niedoszacowanie stężenia  $^{210}\text{Pb}$  w glebie, tak w drugim przypadku możliwym jest przeszacowanie jego zawartości. Bardziej właściwym wydaje się zastosowanie metody uśredniania wartości z odrzuceniem skrajnych wyników dla poszczególnych miejscowości. Dalej w tej samej tabeli w kolumnie obok umieszczona została informacja o stosunku  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  w całych owocnikach, które nie wykazują liniowej korelacji względem podłoża, w poszczególnych



lokalizacjach, co może świadczyć o wpływie innych czynników. Wartości stosunku w owocniku mogą mocno zależeć od wilgotności podłoża lub pH lub innych parametrów gleby. Chciałabym prosić Doktorantkę o odniesienie się do stosunku  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  w glebie i niezależnie w owocnikach oraz omówienie czynników warunkujących ten stosunek, w obu typach próbek tj. glebowych i biologicznych.

Wśród wyników pojawił się ponadto problem nadmiarowości  $^{234}\text{U}$  względem macierzystego izotopu  $^{238}\text{U}$ . Przykład wyników w tabeli 10.9.2 : w całym owocniku np. w lokalizacji O2 zawartość  $^{234}\text{U}$  wynosi  $0,32\pm 0,29$  Bq/kg, podczas gdy dla  $^{238}\text{U}$  stężenie jest na poziomie  $0,08\pm 0,10$ . W podanym wyżej przykładzie nadmiar izotopu  $^{234}\text{U}$  względem  $^{238}\text{U}$  sięga nawet wartości 4. Proszę o odniesienie się do dwóch problemów. Czym jest spowodowany tak duży błąd pomiarowy i co warunkuje nadmiarowość izotopu  $^{234}\text{U}$  względem  $^{238}\text{U}$  w większości mierzonych próbek biologicznych w niniejszej pracy. Inny przykład, tabela 10.10.2 strona 166: stężenie  $^{235}\text{U}$  równe jest  $3,00\pm 3,16$  Bq/kg natomiast stężenie  $^{238}\text{U}$  równe jest  $0,60\pm 0,87$  Bq/kg. Zawartość izotopu  $^{235}\text{U}$  powinna być raczej śladowa względem  $^{238}\text{U}$  (lokalizacja P2). Czy grzyby mogą zastąpić wirówki do wzbogacania uranu? W przypadku przyszłych publikacji wyników konieczna jest szersza interpretacja cząstkowych wyników i tendencji występujących pomiędzy nimi.

Doktorantka zebrała pokaźny zestaw wyników, dlatego niezbędnym i ważnym uzupełnieniem pracy było zastosowanie metod chemometrycznych typu PCA, czy analiza skupień, przesądzających o korelacjach i tendencjach wśród wyników. W interpretacji cząstkowych wyników posłużono się statystyką podstawową z uwzględnieniem współczynnika zmienności, asymetrii, oraz kwartylami. Statystyki te nie mają dużego znaczenia dla małych liczebności prób np. 3-5. Powinny być stosowane bardziej zbiorczo w rozdziale 10.15, obok analizy korelacji, analizy skupień i PCA.

Reasumując, chciałabym podkreślić, że te drobne uwagi nie wpływają na pozytywną ocenę całości pracy. Doktorantka opracowała sekwencyjną procedurę analityczną dla niezwykle ważnych izotopów promieniotwórczych, których podwyższona zawartość w materiale biologicznym może ewentualnie świadczyć o obecności skażeń ze źródeł antropogenicznych. Należy podkreślić, że zastosowana wieloetapowa separacja to wielodniowe procedury radiochemiczne wymagające od Doktorantki nakładu ogromu pracy. Ponadto Pani Szymańska jest współautorką sześciu publikacji, w tym w dwóch artykułach jest pierwszym autorem. Doktorantka aktywnie uczestniczyła w konferencjach krajowych i zagranicznych, oraz realizowała dwa granty dedykowane dla młodych naukowców.

W moim przekonaniu, biorąc również pod uwagę dotychczasowy dorobek publikacyjny Doktorantki, praca spełnia warunki określone w Rozporządzeniu MNiSW z dnia 19 stycznia 2018r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim,

w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. z 2018 r., poz. 261) oraz Prawie o szkolnictwie wyższym z dnia 1 października 2018 roku i wnioskuje o dopuszczenie tej rozprawy przez Radę Wydziałową Wydziału Chemii UG do dalszych etapów postępowania związanego z nadaniem mgr Karolinie Szymańskiej stopnia doktora.

Dr hab. Magdalena Długosz-Lisiecka

Łódź dn. 28.07.2019 r.

*Długosz-Lisiecka*