

RECENZJA**rozprawy doktorskiej mgr inż. Pawła HACIA****pt.: „Szacowanie narażenia konsumentów wyrobów nikotynowych na obecne w nich
toksyczne pierwiastki”**

Podstawą wykonania recenzji jest uchwała Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Gdańskiej podjęta w dniu 11.03.2025 r. i pismo Przewodniczącego Rady dr hab. inż. Marka Tobiszewskiego, profesora uczelni, które otrzymałem 19.03.2025 r.

Uwagi wstępne

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr inż. Pawła HACIA, wykonana w Katedrze Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Piotra KONIECZKI, jest ukierunkowana na pomiary metodami spektrometrii atomowej zawartości potencjalnie toksycznych pierwiastków w spalanych wyrobach tytoniowych i szacowanie ich transmisji do organizmu człowieka. Głównym składnikiem wyrobów tytoniowych są liście tytoniu, roślina znanej od wielu tysiącleci, której początki użytkowania przypisuje się rdzennym mieszkańcom Ameryki, a europejską historię tytoniu zawdzięczamy Krzysztofowi Kolumbowi i jego wyprawom morskim. W wyniku drugiej wyprawy Kolumba do Nowego Świata nasiona tej rośliny trafiły do Europy i wkrótce plantacje tytoniu pojawiły się w rejonie Morza Śródziemnego. Dalsze rozmieszczenie obszarów upraw tytoniu, w skali globalnej, to nie tylko kwestia wielkości zbiorów, ale także zróżnicowanego składu pierwiastkowego liści tytoniu, związanego ze zdolnością tej rośliny do akumulacji z podłoża glebowego pierwiastków śladowych posiadających właściwości toksyczne czy też wręcz kancerogenne. Zdolność do akumulacji przez *Nicotiana tabacum* niektórych pierwiastków potencjalnie toksycznych związana jest także z genotypem tej rośliny. Cecha ta nie jest często brana pod uwagę w rozważaniach o zdolnościach do akumulacji pierwiastków śladowych przez tytoń, choć w mojej ocenie jest dość istotna. Zawartość potencjalnie toksycznych pierwiastków w tytoniowych produktach finalnych jest związana także z procesami technologicznymi jakie

towarzyszą ich wytwarzaniu, tj. procesem starzenia liści tytoniu, ich fermentacji i mechanicznej obróbki. Stosowane dodatki, nadające produktom końcowym formę użytkową, nie są już istotnym źródłem zanieczyszczenia wyrobów nikotynowych tymi pierwiastkami. Istotnym zagadnieniem zdrowotnym jest transmisja produktów spalania wyrobów tytoniowych do płuc ich użytkowników, czy też płuc osób przebywających w otoczeniu palaczy. Proces spalania, zachodzący w temperaturze ponad 700°C, stwarza odpowiednie warunki emisji toksyn powstających w wyniku przemian zachodzących podczas palenia tych wyrobów przez konsumentów. Różnice w konstrukcji wyrobów tytoniowych, sposobie ich użytkowania, zróżnicowania technologicznego wkładów liści tytoniu a także indywidualne nawyki palenia produktów tytoniowych powodują zróżnicowanie temperatur żaru podczas palenia. W tak zmiennych warunkach, określenie wydajności adsorpcji toksyn w pęcherzykach płucnych, gdzie dochodzi do kontaktu składników wdychanego przez palacza powietrza z krwią staje się trudne lub wręcz niemożliwe. Dlatego też podejmowane są próby szacowania narażenia konsumentów wyrobów tytoniowych na obecne w nich i generowane w trakcie palenia toksyny, w tym pierwiastki potencjalnie toksyczne już w ilościach śladowych.

W tę tematykę badawczą wpisuje się recenzowana praca doktorska mgr inż. Pawła HACIA z Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej. Praca doktorska wykonana została pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Piotra KONIECZKI. Dorobek naukowy i bogata wiedza promotora sprawia, że jest on cenionym i uznanym autorytetem w chemii analitycznej, szczególnie w statystyce i metrologii chemicznej, a jego prace publikowane są w wysoko punktowanych czasopismach o międzynarodowej renomie i są licznie cytowane. Mgr inż. Paweł HAĆ prowadził więc badania objęte tematem pracy doktorskiej pod opieką doświadczonego Promotora, a także miał dostęp do dobrze zorganizowanego i wyposażonego warsztatu naukowego w Katedrze Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej.

Według bazy *Web of Science* mgr inż. Paweł HAĆ jest współautorem pięciu artykułów w czasopismach o obiegu międzynarodowym, w tym czterech artykułów dotyczących tematyki objętej rozprawą doktorską, które są spójne tematycznie i stanowią podstawę dysertacji, co dopuszcza art. 13 aktu prawnego „Ustawa o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki”. Dodam, że materiał badawczy został już zrecenzowany na etapie zatwierdzenia publikacji do druku, zatem moja rola sprowadza się do oceny formalnej i merytorycznej badań opisanych w publikacjach i treści pracy doktorskiej, wydanej w formie monografii, napisanej samodzielnie przez Doktoranta.

Ocena formalna

Poniżej przedstawiam prace naukowe będące podstawą recenzowanej pracy doktorskiej:

1. **Hać, P.**, Cieślik B., Konieczka P., Oznaczenie rtęci w tytoniu cygarowym jako wyzwanie analityczne, *Analityka: Nauka i Praktyka*, 3 (2020) 44-51.

2. **Hać, P.**, Cieślik, B. M., Konieczka, P., Review of cigars and cigar-type products as potential sources of consumer exposure to heavy metals, *Journal of Environmental Science and Health, Part C: Toxicology and Carcinogenesis*, 40(2) (2022) 172–196.
3. **Hać, P.**, Padariya, C., Cieślik, B. M., Konieczka, P., Evaluation of mercury content in combustible tobacco products by employing cold vapor atomic absorption spectroscopy and considering the moisture content: a comprehensive study, *Monatshefte Für Chemie* 153 (2022) 829-836.
4. **Hać, P.**, Rutkowska, M., Cieślik, B. M., Konieczka, P., Estimation of smokers' exposure to mercury from combustible tobacco products, based on the approach used in food consumers' exposure estimation, *Food and Chemical Toxicology*, 181 (2023) 114053.
5. **Hać, P.**, Okabayashi, S., Tsuboi, M., Cieślik, B. M., Konieczka, P., Assessment of Toxicity Associated with Inhalation of Potentially Toxic Elements Present in Combustible Tobacco Products: Cigars, Pipe Tobacco, Bidis and Cigarettes - an Evaluation of Risk Assessment Issues, *Toxicology*, 514 (2025) 154092.

Zostały one opublikowane w latach 2020-2025. Ich sumaryczny współczynnik oddziaływania IF wynosi 11,6, natomiast sumaryczna ilość punktów MNiSW to 400. Jedna z prac została opublikowana w czasopiśmie polskim, spoza listy filadelfijskiej. Uważam, że obydwie wskaźniki są na dobrym poziomie. Uzyskane wyniki badań Doktorant przedstawił także na czterech konferencjach naukowych.

Praca doktorska mgr inż. Pawła HACIA, wydana w formie monografii doktorskiej przez Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej, to 127 stronicowy uporządkowany materiał, który ma klasyczny układ, zawierający typowe dla takich prac rozdziały, takie jak: opis rozprawy doktorskiej obejmujący streszczenie w języku polskim i angielskim, spis stosowanych akronimów i skrótów, spis treści. Rozdział 1 dotyczy opisu wyrobów tytoniowych w ujęciu historycznym, rodzajów wyrobów tytoniowych, zagrożeń wynikających z palenia wyrobów tytoniowych. Rozdział 2 odnosi się do postawionych celów badawczych. Kolejny Rozdział 3, najobszerniejszy, dotyczy opisu i zakresu prowadzonych badań, wyodrębniono w nim podrozdziały: badania wstępne, przegląd literaturowy, analiza zawartości PTEs w CTPs i szacowanie narażenia konsumentów. Rozdział 4 dotyczący wniosków końcowych i wreszcie Rozdział 5 zawiera kopie publikacji stanowiących podstawę dysertacji. Monografię zamyka spis bibliograficzny.

W Rozdziale 1, podzielonym na trzy podrozdziały, Autor wprowadza Czytelnika w sposób bardzo ciekawy w historyczne ujęcie uprawy i użytkowania tytoniu, najpierw uznawanego za lekarstwo. Podejście to jednak zmieniło się z upływem czasu, kiedy odkryto główne składniki spalanego tytoniu, między innymi nikotynę. Doktorant w sposób wyczerpujący przedstawił rozwój technologii wytwarzania wyrobów tytoniowych, ich podział ze względu na sposób użytkowania z naciskiem na zagrożenia zdrowotne jakie niesie wdychanie produktów spalania tytoniu przez człowieka. Na zakończenie tych rozważań Autor czyni sugestie odnośnie konsekwencji bioakumulacji w liściach

tytoniu metali śladowych o działaniu toksycznym, kancerogennym i braku sposobu szacowania narażenia konsumentów wyrobów tytoniowych na zagrożenie wynikające z ich użytkowania. Opis rodzajów wyrobów tytoniowych i ich podział ze względu na sposób użytkowania to prawdziwe kompendium wiedzy na temat rodzajów wyrobów tytoniowych, szczególnie dla niepalacza. Wprowadzenie przez Doktoranta szerokiego opisu różnorodności zasad konstrukcji wyrobów tytoniowych oraz ich użytkowania przyczynia się do zrozumienia przez Czytelnika dysertacji trudności metodycznych dalszej oceny transmisji substancji toksycznych do układu oddechowego konsumenta. Staje się przez to również bardziej zrozumiały wybór przez Doktoranta określonych produktów nikotynowych do dalszych badań. Rozdział 1 pracy doktorskiej jest zakończony ogólną oceną zagrożenia zdrowotnego wynikającego z palenia wyrobów tytoniowych. Ocena ta jest oparta o dane literaturowe, wnikliwie zebrane i uporządkowane, w kontekście możliwych mechanizmów generowania toksyn w dymie spalanych i inhalowanych wyrobów nikotynowych. Autor podkreśla rolę i mechanizm uzależnienia się konsumenta tych wyrobów od nikotyny jako substancji psychoaktywnej, działającej jako agonista receptorów nikotynowych acetylocholino w mózgu, prowadząc do zwiększenia stężenia dopaminy w jądrze półleżącym mózgu, wywołując uczucie przyjemności. W rozdziale tym Doktorant wykazał brak uniwersalnych procedur analizy dymu oraz przedstawił obecny stan badań w zakresie normalizacji urządzeń i metod służących ocenie emitowanych z dymem substancji toksycznych, biorąc pod uwagę również nawyki konsumentów wyrobów nikotynowych. W mojej ocenie zaproponowana przez Doktoranta ujednolicona metoda oceny narażenia konsumentów na toksyny różnego pochodzenia, w tym te pochodzące z konsumpcji wyrobów nikotynowych, poprzez określenie ilościowe ich dawki wywołującej efekt toksyczny jest odpowiednia. Takie rozwiązanie stwarza możliwość oceny globalnej narażenia na toksyny pochodzące z różnych źródeł.

W Rozdziale 2 dysertacji Doktorant w sposób zwięzły opisał cele badawcze i sposób ich realizacji. Uważam, że zakres zaplanowanych i przeprowadzonych w pracy badań pozwolił na realizację postanowionego celu, a tezy pracy zostały właściwie sformułowane.

W Rozdziale 3 pracy doktorskiej mgr inż. Paweł HAĆ w sposób jasny uzasadnił zawężenie zakresu planowanych badań do spalanych wyrobów nikotynowych (STPs) oraz szacowania narażenia konsumentów cygar, tytoniu fajkowego do fajki tradycyjnej, papierosów i bidi na wybrane pierwiastki, toksyczne już w ilościach śladowych. Analitem, któremu Doktorant poświęcił najwięcej uwagi była rtęć, prawdopodobnie z uwagi na jej lotność i toksyczność. Toksyczność rtęci zależy do formy specyficznej w jakiej ona występuje. Technika, którą zastosował Doktorant była CV AAS, pozwalająca na oznaczenie całkowitej rtęci. Stąd nasuwają się pytania: czy w warunkach spalania badanych wyrobów tytoniowych mogą generować się także organiczne formy rtęci, które są bardzo toksyczne? Innym istotnym składnikiem tytoniu, który ograniczałby lotność rtęci jest siarka. Czy na podstawie danych literaturowych podejmowane były badania w tym kierunku? Zawartość siarki, np. w certyfikowanym materiale odniesienia CTA-OTL-1 wynosi 0,732%, można więc przypuszczać, że

siarka będzie miała wpływ na lotność rtęci. Oczekuję na podjęcie dyskusji w tym kierunku podczas obrony pracy.

Podrozdział 3.1 pracy doktorskiej, dotyczy przeglądu literatury naukowej dokonanej przez Doktoranta, związanej z występowaniem i oznaczaniem pierwiastków śladowych w wyrobach tytoniowych. Oczekiwałam tutaj od Doktoranta oceny jakości prezentowanych wyników literaturowych, czasowo obejmują one prawie pięć dekad. W Podrozdziale 3.3 pracy doktorskiej mgr inż. Paweł HAĆ opisał metodologię oznaczania wybranych pierwiastków śladowych oraz zaprezentował sposób szacowania narażenia użytkowników wyrobów tytoniowych na ich toksyczne działanie, dla wybranych wyrobów tytoniowych. Zaproponowany sposób szacowania nie budzi zastrzeżeń i stwarza nadzieję na przyszłe opracowanie metody szacowania całkowitego narażenia ludzi na toksyczne oddziaływanie substancji pochodzących z różnych źródeł. W tym miejscu chciałbym dodać, że Doktorant odbył długoterminowy staż naukowy w Department of Applied Chemistry for Environment, School of Biological and Environmental Sciences, Kwansei Gakuin University w Japonii. Będąc pod opieką profesora Motohiro Tsuboi udoskonalał swoje umiejętności w zakresie zastosowań techniki ICP-MS do oznaczeń pierwiastków śladowych w wyrobach tytoniowych. Rozdział 4 dysertacji to opis końcowych wniosków z przeprowadzonych badań. W pierwszej kolejności Doktorant dokonał oceny obecnego stanu badań w zakresie metodologii oznaczania wybranych pierwiastków w wyrobach tytoniowych i produktach ich spalania a następnie zaproponował i ocenił metodę szacowania narażenia konsumentów wyrobów tytoniowych, którą uważam za nowatorską.

Ocena merytoryczna

W ramach badań doświadczalnych recenzowanej pracy doktorskiej, nakreślonych postawionymi тезami, Doktorant badał wybrane wyroby nikotynowe oraz produkty ich spalania na zawartość kilkunastu pierwiastków śladowych z zastosowaniem metod spektrometrii atomowej i techniki łączonej ICP-MS. Przeprowadził ocenę jakości uzyskanych wyników analitycznych poprzez zastosowanie w toku analizy certyfikowanych materiałów odniesienia. Opracowane procedury analityczne zostały użyte przez Doktoranta do szacowania narażenia konsumentów cygar, tytoniu fajkowego, papierosów i bidi do transmisji tych pierwiastków do ich organizmów. Mgr inż. Paweł HAĆ zaproponował oryginalną metodę szacowania tego narażenia dla dziewięciu pierwiastków na podstawie modelowego równania, biorąc pod uwagę akceptowalną dzienną dawkę danego pierwiastka, dla określonych poziomów ryzyka w przypadku inhalowania z powietrza, przy narażeniu przewlekłym i założonej dziennej objętości wymienianego przez osobę dorosłą powietrza uwzględniając także zdolność migracyjną danego pierwiastka z tytoniu do dymu. Podejście to pozwoliło określić dzienną bezpieczną dla palacza masę spalanego tytoniu, dla danego pierwiastka śladowego. Dokładny opis tej metodologii został zamieszczony w artykule opublikowanym w czasopiśmie Toxicology, wchodzącym w skład artykułów objętych recenzowaną dysertacją.

Odrębną metodologię analityczną zastosował Doktorant w przypadku rtęci jako analitu, występującego w wyrobach nikotynowych i jej transmisji do organizmu, w wyniku spalania tytoniu przez palacza. Ta odrębność podejścia analitycznego była powodowana lotnością rtęci i trudnościami z przygotowaniem próbki do analizy. Każda operacja analityczna związana jest z możliwością start wynikających z lotności rtęci i złożoności składu dymu tytoniowego. Z opisu poszczególnych badań i przedstawionego materiału doświadczalnego stwierdzam, że projekt badawczy objęty dysertacją był przemyślany, rozsądnie zaplanowany i konsekwentnie realizowany w kolejnych etapach.

O ile nie mam uwag odnośnie założeń stanowiących podstawę realizowanego projektu naukowego objętego tezami pracy doktorskiej, to po przeczytaniu publikacji mam następujące zapytania:

1. Czy była podjęta próba oznaczania rtęci w dymie tytoniowym z zastosowaniem techniki CV-AAS i redukcji produktów pirolizy tytoniu z zastosowaniem, dla porównania, chlorku cyny(II) oraz borowodorku sodu? Czy korzystano tylko z techniki CV-AAS w połączeniu z amalgamacją rtęci na złożu złota i oznaczaniem Hg bezpośrednio z ciała stałego?
2. Jak Autor wytłumaczy uzyskanie tak niskich odzysków dla analitów oznaczanych techniką ICP-MS w certyfikowanym materiale odniesienia INCT-OBLT-5 ?
3. Jaki był wpływ heterogeniczności składu badanych wyrobów nikotynowych na uzyskane wyniki oznaczeń badanych analitów?

Pragnę jeszcze raz podkreślić, że Doktorant podjął ważny problem badawczy, a rozprawa zawiera nowy i wartościowy materiał eksperymentalny. Uzyskane wyniki poszerzają wiedzę w zakresie określenia lotności wybranych analitów w spalanych wyrobach nikotynowych. Opracowana przez Doktoranta metoda szacowania narażenia konsumentów wyrobów nikotynowych na obecne w nich pierwiastki, wykazujące właściwości toksyczne już w ilościach śladowych jest nowatorska i stwarza możliwość szacowania całkowitego narażenia ludzi na substancje toksyczne pochodzące z różnych źródeł.

Uwagi krytyczne i dyskusyjne

Generalnie praca doktorska napisana jest dobrym i komunikatywnym językiem, chociaż Autor nie ustrzegł się sformułowań niepoprawnych. Sformułowanie „pierwiastków toksycznych” w zdaniu: *Pomimo tego ilość badań o zawartości pierwiastków toksycznych w cygarach i innych spalanych wyrobach nikotynowych pozostaje niewielka*, w moim odczuciu jest niepoprawne. Paracelsus, uznawany za ojca toksykologii, jest autorem słynnej wypowiedzi: *Cóż jest trucizną? Wszystko jest trucizną i nic nie jest trucizną. Tylko dawka czyni, że dana substancja jest trucizną*. Dlatego też proponuję opisowe zaznaczenie tej cechy pierwiastka, np. *pierwiastek, wykazujący właściwości*

toksyczne już w ilościach śladowych. Rozumiem, że Autor dysertacji podziela tę opinię o definicji substancji toksycznej wyjaśnieniem zawartym na str. 23. Inne przykładowe i niefortunne tego typu sformułowania to: „Hg wybrano jako pierwiastek modelowy”, „co doprowadziło do obstrukcji przepływu powietrza”, „szkodliwe pierwiastki”, „dokonałem analizy 51 próbek CTPs”, „jest to waga odpowiadająca kilkudziesięciu papierosom”. Jest oczywiste, że wymienione powyżej uwagi nie mają wpływu na ocenę wartości merytorycznej wyników pracy uzyskanych przez Doktoranta, mają natomiast wpływ na poprawność opisu w języku polskim, zawartego w komentarzu do cyklu prac napisanych w języku angielskim.

Wniosek

Stwierdzam, że praca doktorska mgr inż. Pawła HACIA posiada wiele elementów nowości naukowej, szczególnie w zakresie szacowania narażenia konsumentów wyrobów nikotynowych na obecne w nich pierwiastki, wykazujące właściwości toksyczne już w ilościach śladowych. Doktorant opracował i zoptymalizował nowe procedury analityczne oznaczania wybranych pierwiastków śladowych z zastosowaniem metod spektrometrii atomowej i techniki łączonej ICP-MS, w wyrobach nikotynowych.

Uzyskane wyniki badań mgr inż. Paweł HACI opublikował we współautorstwie w czterech artykułach, w tym trzech artykułach w czasopismach z listy filadelfijskiej, o łącznym współczynniku oddziaływania $F = 11,6$.

Przedstawiona w pracy metodyka badań nie budzi zastrzeżeń, a sposób prezentacji wyników jest jasny i czytelny, zaś ich interpretacja wskazuje na to, że mgr inż. Paweł HACI w oparciu o posiadaną wiedzę potrafi analizować kompetentnie i logicznie uzyskane wyniki. Występujące w pracy uchybienia edytorskie nie umniejszają wartości pracy. Podsumowując, uważam, że przedłożona mi do recenzji praca doktorska mgr inż. Paweł HACIA całkowicie spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65 poz. 595 z 14 marca 2003 r.). W związku z powyższym zwracam się do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej z wnioskiem o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr inż. Pawła HACIA do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Lublin, 2025-05-18

