



Prof. dr hab. inż. Piotr Konieczka
Katedra Chemii Analitycznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska
e-mail: piotr.konieczka@pg.edu.pl

Gdańsk, 10 sierpnia 2017

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Marty Anny Boreckiej pt.:

"Study on exposure and potential consequences of the presence of pharmaceutical residues in the coastal area of the southern Baltic Sea"

Promotorzy pracy: Prof. dr hab. Piotr Stepnowski

Dr hab. Ksenia Pazdro, prof. nadzw. IO PAN

Tematyka pracy dotyczy występowania, toksyczności i określenia poziomów zawartości wybranych farmaceutyków w środowisku morskim. Jako obiekt badań Doktorantka wybrała strefę przybrzeżnej południowego Bałtyku.

Opiniowana rozprawa doktorska liczy 114 stron i składa się z Przedmowy, Wprowadzenia, Celów badań, Opisu stosowanych metod badawczych, Wyników i wniosków, Podsumowania. Na końcu pracy umieszczono ponadto Spis cytowanej literatury oraz w załączniku opublikowaną w Journal of Hazardous Materials, pracę, której Doktorantka jest współautorka.

W rozdziale zatytułowanym „Introduction”, Doktorantka podała informacje o występowaniu, właściwościach, toksyczności oraz metodach analitycznych stosowanych do oznaczania zawartości wybranych farmaceutyków w próbkach środowiskowych. Zaprezentowane są w tej części dane literaturowe, które zapewne podane są przez Doktorantkę w zapisie wiernym z cytowanej literatury, jednak

informacja „<detection limit” (Tabela 1) bez podania wartości LOD jest informacją niepełną.

Czy zdaniem Doktorantki, cytowany w pracy rysunek 3, jest zupełnie jednoznaczny? Z analizy jego treści wynikałoby, że proces walidacji jest źródłem niepewności. Gdyby zatem literalnie przyjąć to co jest na rysunku, to można by nie wykonywać procesu walidacji i zmniejszałoby to wartość niepewności, chociaż wiadomym jest, że jest zupełnie odwrotnie. W diagramie tym, moim zdaniem bardziej poprawne byłoby umieszczenie materiałów odniesienia jako składowej właśnie wyznaczenia parametrów walidacyjnych. Jak jest zdanie Doktorantki?

W Celu pracy mgr Marta Borecka wymieniła podstawowe cele badawcze, na które składają się z jednej strony opracowanie miarodajnych procedur analitycznych, a z drugiej, określenie z ich wykorzystaniem właściwości oznaczanych farmaceutyków.

Część doświadczalna pracy to bardzo szczegółowy opis stanowiska badawczego – stosowanych odczynników, aparatury, charakterystyka próbek pobranych wód, opis wyznaczania optymalnych parametrów wykorzystywanych procedur analitycznych, ich walidacja oraz metodologia prowadzenia pomiarów.

Otrzymane wyniki badań i ich interpretacja zostały zawarte w kolejnym rozdziale dysertacji. Aby uzyskane wyniki pomiarów mogły stanowić podstawę do wyciągania wniosków i w konsekwencji być źródłem informacji o stanie badanego obiektu muszą być przede wszystkim miarodajne. Tylko wtedy możliwa jest rzetelna ich analiza. Na podkreślenie zasługuje fakt, iż Doktorantka w pełni świadoma wagi miarodajnego wyniku pomiaru oszacowała dla nich wartość niepewności. Bardzo przejrzysty jest przedstawiony w pracy budżet niepewności. Jednak zauważyłem pewne niekonsekwencje z tym związane. W Tabeli 18 Doktorantka zestawiała wartości odzysku w postaci podania ich przedziałów, np. w przypadku TMP są to wartości 91,23-110,01 [%]. Gdyby przyjąć, iż jest to wartość odzysku przedstawiona z niepewnością to zapis ten byłby równoważny zapisowi $100,62 \pm 9,39$ [%], a właściwie przy poprawnym zapisie $100,6 \pm 9,4$ [%]. Oszacowanie wartości niepewności to nie tylko wymóg udowodnienia miarodajności otrzymanego wyniku. Jej konsekwencją jest także poprawny zapis otrzymanych wartości. Tego typu nieprawidłowości znalazłem także w przypadku kilku wyników zestawionych

w tabelach 21, 22, 23. Maksymalna liczba cyfr znaczących podawana w przypadku niepewności to 2.

Doktoranta podaje opis wyznaczania tzw. efektu matrycowego, którego miarą jest wartość odzysku. Ta wartość z kolei służyła do oszacowania wartości standardowej niepewności związanej z poprawnością stosowanej procedury analitycznej. Z powodu niedostępności odpowiednich CRM, Doktorantka stosowała jako alternatywę metodę dodatku wzorca. Z tą częścią badań i obliczeń mam związanych kilka pytań:

1. Co było stosowane jak substancja dodawana do próbki? Czy był to ten sam (taki sam) wzorzec jaki był wykorzystywany w przypadku sporządzenia roztworów kalibracyjnych, czy nie było zależności między tymi dwoma wzorcami?
2. W oparciu o dane zestawione w tabeli 20, w przypadku podanych wartości odzysków (101,2; 94,8 i 98,2 [%]) obliczona wartość RSD jest równa 0,033 i różni się od tej podanej w tabeli (0,067). Proszę o wyjaśnienie.

Kolejna moja uwaga dotyczy wyznaczenia liniowości. Doktorantka wykorzystwała w tym celu metodę regresji liniowej, czyli dane otrzymane na etapie kalibracji stosowanego detektora. Podawanie wartości R (współczynnika regresji) – a nie r^2 (strona 56), chociaż w spisie stosowanych skrótów Doktorantka poprawnie podała R^2 jako współczynnik determinacji – jest poprawne, ale tylko w takim wypadku, gdy spełnione są wymagania dotyczące ilości punktów na krzywej wzorcowej oraz bardzo restrykcyjne dotyczące ich rozmieszczenia w zakresie stężeń, zawartości. Tych informacji niestety zabrakło mi w pracy. Znane są bowiem przypadki, gdy bardzo wysoka wartość współczynnika regresji R, nawet rzędu 0,9999, może nie odzwierciedlać liniowego charakteru funkcji kalibracyjnej.

W ramach realizacji pracy mgr Marta Borecka rozwiązała cały szereg problemów badawczych. Do Jej podstawowych osiągnięć należy zaliczyć:

1. opracowanie procedur oznaczania wybranych farmaceutyków z wykorzystaniem techniki LC-MS/MS,
2. opracowanie metody ekstrakcji w celu izolacji i wzbogacenia pozostałości farmaceutyków w próbkach wody morskiej,
3. przeprowadzenie charakterystyki metrologiczną opracowanej procedury analitycznej,

4. zastosowanie opracowanej procedury w badaniu próbek środowiskowych (rzeczywistych),
5. określenie toksyczności wybranych farmaceutyków,
6. określenie wpływu zasolenia na toksyczność badanych związków – wyniki tych badań zostały opublikowane czasopiśmie Journal of Hazardous Materials (IF= 6,06).

Wymienione powyżej uwagi krytyczne nie zmieniają mojej pozytywnej oceny merytorycznej pracy.

Praca w mojej ocenie spełnia aktualne wymagania merytoryczne i formalne Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.), z dnia 14 marca 2003 r.; wnoszę więc o dopuszczenie mgr Marty Anny Boreckiej do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.



prof. dr hab. inż. Piotr Konieczka