

Prof. dr hab. inż. Adam Voelkel
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3687, fax +48 61 665 3649
e-mail: Adam.Voelkel@put.poznan.pl

Poznań, dn. 3.01.2022

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr Patrycji Marczewskiej

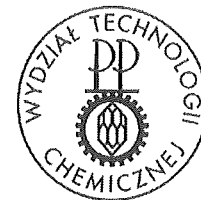
"Kontrola jakości środków ochrony roślin z wykorzystaniem technik chromatograficznych i elementów modelowania chemometrycznego"

Promotor rozprawy: dr hab. Mieczysław Sajewicz, prof. UŚ

Przedstawiona praca doktorska mgr Patrycji Marczewskiej poświęcona jest wykorzystaniu technik chromatografii do oznaczania zawartości azoksystrobiny, jej zanieczyszczeń oraz azoksystrobiny i współtowarzyszących jej substancji czynnych w środkach ochrony roślin. Mgr Patrycja Marczevska przedstawiła jasno sformułowane założenia pracy, które następnie były konsekwentnie realizowane. Konstrukcja i treść wszystkich części pracy jest podporządkowana realizacji przedstawionego celu badawczego.

Podjęte przez Autorkę pracy zagadnienie jest aktualne i istotne zarówno z poznawczego, jak i praktycznego punktu widzenia. Nowością jest wykorzystanie przez mgr P. Marczewską techniki wysokosprawnej chromatografii cieczowej do współoznaczania jakościowego i ilościowego wybranych składników aktywnych oraz ich zanieczyszczeń w środkach ochrony roślin. Celem było opracowanie procedur pozwalających na wykonanie tego zadania w jednej analizie – jednym cyklu analitycznym. Istotną trudnością w wykonywaniu takich oznaczeń jest fakt, że główne składniki aktywne występują na wysokim poziomie stężeń, zaś zanieczyszczenia nierzadko w ilościach śladowych. Problemem jest także znaczny stopień złożoności matrycy – środka ochrony roślin. Mgr P. Marczevska dokonała starannego doboru warunków pracy stosowanych układów analitycznych. Celem było uzyskanie satysfakcjonujących, wiarygodnych i ekonomicznie zadowalających procedur.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska liczy 120 stron. Autorka zastosowała w zasadzie klasyczny podział pracy na *Cele pracy*, obszerne *Wprowadzenie*, *Część doświadczalną* połączoną z



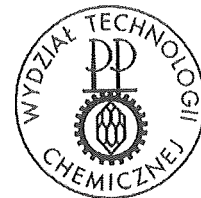
Prof. dr hab. inż. Adam Voelkel
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3687, fax +48 61 665 3649
e-mail: Adam.Voelkel@put.poznan.pl

omówieniem *Wyników badań, Wnioski, Streszczenie w języku polskim, Literaturę, Dorobek naukowy, Załączniki*. Mgr Marczevska w swoim opracowaniu posłużyła się bogatą bazą literaturową. W swej pracy wykorzystwała łącznie 153 pozycje, w tym wiele pochodzących z ostatnich kilku lat.

We *Wprowadzeniu* mgr Patrycja Marczevska omówiła obszernie przedmiot i zakres badań. Znaczny fragment został poświęcony związkom aktywnym stosowanym w środkach ochrony roślin oraz potencjalnym zanieczyszczeniom. Cenne było uwypuklenie złożoności matrycy, w której należy dokonać oznaczenia, wobec obecności różnych środków wspomagających. Autorka wyczerpująco przedstawiła aktualny stan wiedzy oraz znane metody oznaczania substancji czynnych w środkach ochrony roślin, a także powiązane z zagadnieniem uregulowania prawne.

Mgr P. Marczevska założyła: a) opracowanie metody jednoczesnego jakościowego i ilościowego oznaczania azoksystrobiny oraz jej zanieczyszczeń ((Z)- azoksystrobiny i toluenu); b) opracowanie metodyki oznaczania w jednym cyklu analitycznym azoksystrobiny oraz substancji czynnych zarejestrowanych w środkach ochrony roślin; c) wykorzystanie metod chemometrycznych w opracowaniu wyników analiz chromatograficznych. Wykorzystywała technikę wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem z matrycą diodową (HPLC-DAD) a także technikę chromatografii gazowej z analizą fazy nadpowierzchniowej sprzężoną ze spektrometrią mas. Autorka wykazała, że zastosowanie techniki HPLC—DAD jest alternatywą dla metody CIPAC (Collaborative International Pesticides Analytical Council Limited) w oznaczaniu azoksystrobiny. Parametry walidacyjne opracowanej procedury są zgodne z wytycznymi SANCO/3030/99 rev.5. Zaletą jest także spełnianie założeń Zielonej Chemii - redukcja emisji par i gazów, zmniejszenie ilości odpadów. Nowością była próba opracowania metody pozwalającej na jednoczesne oznaczanie azoksystrobiny oraz współwystępujących substancji aktywnych przy uwzględnieniu dużego zróżnicowania charakteru składników oraz ich poziomów stężeń.

Mgr P. Marczevska zastosowała z powodzeniem metody chemometryczne, ale nie jest „wyznawcą” tej grupy procedur. O Jej krytycyzmie świadczy np. stwierdzenie na str. 102 – „Niesatysfakcjonujące niskie parametry jakości działania modeli dyskryminacyjnych – PLS-DA zbudowanych dla wyników analiz parametrów fizykochemicznych nie są odpowiednie do rozstrzygnięcia problemu oryginalności próbek badanych preparatów”. Jednakże inne warianty pozwalają jednak na obiektywną ocenę parametrów próbki analizowanej w stosunku do parametrów oryginalnych produktów. Jest to istotne



Prof. dr hab. inż. Adam Voelkel
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3687, fax +48 61 665 3649
e-mail: Adam.Voelkel@put.poznan.pl

w przypadkach, gdy część parametrów podrobionego produktu jest zgodna ze specyfikacją oryginalnego produktu.

Mgr P. Marczevska jest współautorką 3 publikacji w czasopismach z listy filadelfijskiej, z których dwa są bezpośrednio powiązane z tematyką pracy doktorskiej oraz wielu wystąpień konferencyjnych.

Jak w każdej publikacji naukowej, tak i w pracy doktorskiej mgr P. Marczevskiej znalazły się błędy, uchybienia oraz niefortunne sformułowania. W trakcie lektury omawianej pracy nasunęły mi się następujące uwagi i wątpliwości:

1. Str. 33 – Cytat: „Mimo ciągłego wzrostu liczby zalecanych metod, ich liczba jest wciąż niewystarczająca, co przejawia się konicznością opracowania własnych, niedrogich i szybkich metod analitycznych [56].” I pytanie kiedy te „nowe” metody procedury stają się „legalne” a ich wyniki wiarygodne. Kiedy uda się obronić swoje stanowisko, gdy reprezentuje się jedną ze stron w procesie sądowym? Wiąże się to ze stwierdzeniem na str. 101 „Metoda ta jest rutynowo stosowana w celu kontroli jakości środków ochrony roślin w Laboratorium Badania Jakości Środków Ochrony Roślin Instytutu Ochrony Roślin – Państwowego Instytutu Badawczego”.
2. Str. 34 – odwołując się do danych literaturowych Autorka raz podaje tylko nazwisko cytowanego autora (na tej stronie Velkoska-Markovska) a chwilę potem „... zespół H. Karasali” (też str. 34); nie należy pisać o technikach chromatograficznych, prawidłowo – „techniki chromatografii”;
3. Str. 60 Autorka podając opis warunków chromatografowania napisała, np. „azoksystrobina o znanej czystości” lub „(Z)- azoksystrobina o znanej czystości”; to chyba nie są tajne dane; można było stwierdzić np. że czystość azoksystrobiny wynosiła np.; nie wiem co laboratoria badania środków ochrony roślin uznają za czystość satysfakcjonującą w przypadku wzorców analitycznych
4. Str. 81 – „Powyższe operacja związane z wstępnym przygotowaniem danych instrumentalnych pozwoliły w dużej mierze wyeliminować niepożądane źródła wariacji...”. Cytat dotyczy



Prof. dr hab. inż. Adam Voelkel
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3687, fax +48 61 665 3649
e-mail: Adam.Voelkel@put.poznan.pl

- oczywiście wykorzystania metod chemometrycznych. Co to znaczy „w dużej mierze”? Na ile Autorka jest pewna, że nie usunęła istotnych danych (informacji)?
5. Str. 92 – Rys. 26 i zamieszczone tam dane retencyjne (czas retencji azoksystrobiny 9,07 min.); dla porównania na str. 62 rys. 10 i rys. 11 – czas retencji azoksystrobiny podano 8,35 min.; skąd taka rozbieżność?
 6. Str. 92 i 99 – znowu problem z czasami retencji; tebukonazol – wzorzec t_R czasu 10,977 min., ale tebukonazol na str. 99 rys. 29h wynosi 11.005 min.; znowu pytanie o tolerancję wyznaczania czasu retencji. Dlaczego chromatogramy na rys. 29 są prezentowane „parami”? Jednak z rys. 26 str. 92 wynika, że towarzyszące azoksystrobinie substancje aktywne dobrze się rozdzielają w warunkach analizy? Czy to oznacza, że w konkretnej próbce (rys. 29h) występują np. tylko azoksystrobina i tebukonazol;
 7. Str. 104, wskazując na osiągnięcia pracy Autorka napisała „... przeprowadzanie rozdziału w warunkach zbliżonych do otoczenia.” Co to znaczy? Takie chyba nie są warunki rozdziału chromatograficznego.

Wyniki uzyskane przez mgr Patrycję Marczewską pozwalają na stwierdzenie, że zrealizowała założone cele pracy. Jej pracę doktorską oceniam pozytywnie, pomimo wskazanych powyżej uwag, wątpliwości i pytań. Zawartość rozprawy doktorskiej wskazuje na znajomość tematu i umiejętności wykorzystania przez Autorkę stosowanego aparatu badawczego.

Stwierdzam, że ta rozprawa doktorska spełnia wymagania ustawy „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2003 z późniejszymi zmianami. Wnoszę o dopuszczenie rozprawy do publicznej obrony.

Prof. dr hab. inż. Adam Voelkel