



Poznań, 21.03.2018 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr Marleny Płonki pt.: „**Oznaczanie zanieczyszczeń form użytkowych środków ochrony roślin techniką chromatografii gazowej połączonej ze spektrometrią mas**”

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Marleny Płonki jest opisem badań przeprowadzonych przez Kandydatkę w Instytucie Ochrony Roślin PIB. Promotorem rozprawy jest Pan dr hab. Mieczysław Sajewicz, a promotorem pomocniczym dr Marek Miszczyk. Tematyka pracy ściśle wpisuje się w jeden z obszarów badań, prowadzonych w Instytucie zarówno w celach komercyjnych jak i naukowych. Środki ochrony roślin są powszechnie stosowane w szeroko rozumianym rolnictwie, sadownictwie czy gospodarce leśnej. Olbrzymia ilość preparatów wykorzystywana w celach ochronnych oprócz wpływu pozytywnego na środowisko może także powodować zagrożenia, gdy do obrotu trafiają preparaty niespełniające wymagania norm bądź też gdy nie są przestrzegane terminy ich stosowania.

Z tego też powodu konieczne są badania zarówno wprowadzanych do użytku nowych preparatów jak i kontrola będących już w obiegu. Rozwój metod i technik analitycznych stawia przed analitykami związanymi z w/w zagadnieniami zadania opracowania nowych, bardziej czułych, selektywnych i wiarygodnych procedur analitycznych. Tak więc każda zmiana składu jak i wprowadzanie na rynek nowych związków wymaga modyfikacji lub opracowania nowych procedur. Tymi zagadnieniami zajmowała się Pani mgr Marlena Płonka i są one przedmiotem badań przez nią prowadzonych i opisanych w recenzowanej rozprawie doktorskiej.



Dane o pracy

Praca napisana bardzo starannie, poprawnym językiem zawarta jest na 227 stronach plus załączniki i obejmuje wszystkie niezbędne informacje wymagane od tego typu opracowań. Układ pracy jest klasyczny i rozpoczyna się od **Wstępu**, po którym doktorantka przedstawia na 50 stronach (**Część Literaturowa**) w bardzo kompetentny i szczegółowy sposób przegląd danych literaturowych dotyczących głównych zagadnień, którym poświęcona jest praca. Obejmują one definicję środków ochrony roślin, ich zanieczyszczeń, podrobionych i nielegalnych środków ochrony roślin, aktów prawnych dotyczących tych zagadnień, a także metod instrumentalnych wykorzystywanych w analizie tych preparatów ze szczególnym uwzględnieniem metod chromatograficznych. .

Autorka sporo miejsca poświęciła na bardzo szczegółowe omówienie stosowanych, w odniesieniu do środków ochrony roślin, technik chromatograficznych obejmujących chromatografię gazową, wysokosprawną chromatografię cieczową, chromatografię cienkowarstwową i jonową. Ważnym elementem tej części pracy są informacje zawarte w dwóch końcowych podrozdziałach, a dotyczące analizy zanieczyszczeń środków ochrony roślin oraz charakterystyka badanych substancji czynnych i ich zanieczyszczeń.

Jest to bardzo kompetentne i wartościowe opracowanie wskazujące na bardzo dobre przygotowanie literaturowe Kandydatki do badań w tym zakresie. Część literaturowa została oparta na bardzo licznych publikacjach (172) dobrze wyselekcjonowanych i stanowi bezcenne źródło informacji o stanie wiedzy w obszarze dotyczącym zagadnień, którymi kandydatka zajmowała się w swojej pracy badawczej. Kolejną część pracy to **Cel Pracy**, w którym Pani mgr Marlena Płonka w sposób bardzo skondensowany wypunktowała zagadnienia, którymi zamierzała zająć się w swoich badaniach, a które można streścić w następujący sposób. Było to:

- opracowanie warunków przygotowania wybranych prób rzeczywistych do badań.
- Dobór warunków rozdzielania chromatograficznego.
- Dobór warunków pracy spektrometru mas.



- Wyznaczenie parametrów walidacji dla opracowanych metod z uwzględnieniem wytycznych zarówno dla substancji czynnych jak i zanieczyszczeń.

- Celem pracy było także zapoczątkowanie tworzenia bazy chromatogramów pozwalającej na porównywanie profili analizowanych zanieczyszczeń badanych próbek z profilami analitycznymi próbek referencyjnych.

Następny rozdział rozprawy to - **Część Doświadczalna**, w ramach którego na 13 stronach Doktorantka opisuje w sposób bardzo dokładny stosowane odczynniki i mieszaniny testowe, procedury stosowane w prowadzonych badaniach, w tym pobieranie i przygotowanie próbek do badań, parametry walidacyjne oraz warunki przeprowadzanych analiz. Ta część pracy napisana jest z dużym wyczuciem wagi poszczególnych etapów procesu analitycznego, potwierdzając jednocześnie wiedzę i doświadczenie Pani mgr Marleny Płonki w tym zakresie.

Rozprawę zamykają: **Podsumowanie, Wnioski oraz Streszczenia** w języku polskim i angielskim omawiające wyniki przeprowadzonych badań z naciskiem na rezultaty mające wartość nowości naukowej jak i praktycznej. Ostatni rozdział to **Spis literatury** obejmujący 205 publikacji, a należy przy tym zaznaczyć, że dobór cytowanych prac zawiera zarówno najnowsze doniesienia jak i wcześniejsze prace mające kluczowe znaczenie w danym obszarze badań. Oddzielnie Kandydatka prezentuje swój dotychczasowy dorobek naukowy obejmujący siedem publikacji w tym trzech z list filadelfijskiej, 10 komunikatów ustnych i 30 posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych.

Merytoryczna ocena pracy

Opracowanie i zastosowanie nowego podejścia do analizy złożonych preparatów ochrony roślin było z definicji zadaniem trudnym i ambitnym, przy założeniu, że spełnione będą wymogi „zielonej chemii”. Ilość danych literaturowych na ten temat jest obszerna ale mimo to brak jest w wielu przypadkach systematycznych badań określających wpływ poszczególnych parametrów na efektywność procesu analitycznego. Te luki w naszej wiedzy mające znaczenie naukowe jak i praktyczne w znacznej mierze wypełniają wyniki badań, które przeprowadziła w ramach swojej rozprawy doktorskiej Pani mgr Marlena Płonka.



Punktem wyjścia było określenie najkorzystniejszych warunków procesu przygotowania próbek do dalszych badań, tak by w dalszej kolejności określić optymalne warunki pracy stosowanej aparatury w analizie wieloskładnikowej próbce środków ochrony roślin. Z szerokiej gamy dostępnych na rynku preparatów wytypowała pięć należących do grupy najtrudniejszych w przygotowaniu, korzystając z wieloletniego doświadczenia badań prowadzonych w LBJŚOR.

Z przeprowadzonych badań wynikało, że najkorzystniejszym rozpuszczalnikiem spośród siedmiu przebadanych był aceton, spełniający jednocześnie najwyższe wymogi Zielonej chemii. W kolejnym etapie określono optymalny czas ekstrakcji wynoszący 10 min. przy wspomaganie ultradźwiękami (badania objęły czas od 3 do 25 min.). Mając przygotowaną próbkę do dalszych badań, Kandydatka przeprowadziła bardzo szeroko zakrojone eksperymenty mające na celu optymalizację warunków analizy chromatograficznej z uwzględnieniem warunków pracy spektrometru mas. Badania te obejmowały 11 parametrów i pozwoliły na określenie wartości pozwalających na dalszą pracę w optymalnych warunkach dla danego przyrządu. Określone i wyznaczone zostały także parametry walidacyjne takie jak: specyficzność metody, liniowość i zakres pomiarowy, powtarzalność i dokładność, a także wyznaczono granice oznaczalności i wykrywalności oraz niepewność wyniku analizy. Pozwoliło to na zaproponowanie dwóch trybów analizy wzajemnie się uzupełniających.

Po tak szerokim i dokładnym sprecyzowaniu warunków analizy Pani mgr Marlena Płonka przystąpiła do badania próbek rzeczywistych, wytypowanych środków ochrony roślin obejmujących 150 próbek rzeczywistych. Reasumując dokonania Kandydatki stwierdzam, że opracowane i zwalidowane procedury analityczne pozwoliły na oznaczenie dziesięciu zanieczyszczeń i dwunastu substancji czynnych środków ochrony roślin łącznie w 160 preparatach. Porównanie chromatogramów uzyskanych dla preparatów oryginalnych, dostarczonych przez producentów z wynikami dla poszczególnych próbek pozwala na stwierdzenie czy jest to oryginał czy podróbka.

Należy w tym miejscu podkreślić, że wszystkie wynikające z przeprowadzonych badań wnioski są bardzo dobrze opisane, udokumentowane i uwiarygodnione.



Lektura tej bardzo interesującej pracy pod względem ilości wykonanych i diskutowanych eksperymentów pozwoliła na wychwycenie w tekście kilku drobnych błędów, których przykłady podaję poniżej:

Str. 46. Wiersz 10 od góry: jest „współpracownicy” a powinno być „współpracowników”

Str. 46. Wiersz 12 od dołu: jest „...w artykule Karasali i współpracownicy autorzy zalecają...” a powinno być ...w artykule Karasali i współpracowników, autorzy zalecają...”

Str. 60. W tabeli 4 przy Dekachlorobifenylu w kolumnie 2 i 3 jest „brak” a jednocześnie są podane dane FAO i GC.

Str. 69. Wiersz 9 od dołu: jest „różnych pozycji”?

Str. 75. 8 wiersz od dołu: jest „ślepych próbek” a powinno być „próbek zerowych”.

Str. 85 4 wiersz od góry: jest „...prawidłowo dobrane powinno być odpowiednim rozpuszczalnikiem...” brzmi to nieszczęśliwie.

Te przykładowe uchybienia mają minimalny wpływ na wysoką ocenę pracy.

Podsumowanie

Jak wynika z wcześniej podanych informacji, podejście do rozwiązywanego zagadnienia było szerokie i wymagało od Doktorantki przyswojenia i opanowania warsztatu analitycznego we wszystkich aspektach procedury analitycznej: od poboru próbki, poprzez analizę próbki rzeczywistej, po opracowanie wyników i ich interpretację. Z zadań tych Pani mgr Marlena Płonka wywiązała się, udowadniając tym samym, że jest doświadczonym, pełnym inicjatywy i umiejętności projektowania badań analitykiem. Wnioski wynikające z przeprowadzonych badań są bardzo szczegółowe i dobrze udokumentowane. Doktorantka potrafiła także, w sposób przystępny i zarazem kompetentny, zaprezentować wyniki swoich badań, czego najlepszym przykładem jest jej rozprawa doktorska. Całość (mając na myśli stronę merytoryczną, formalną, graficzną i redakcyjną) oceniam bardzo pozytywnie i uważam, że uwzględnia i spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim.

Biorąc pod uwagę wyżej wymienione cechy i walory recenzowanej rozprawy doktorskiej Pani mgr Marleny Płonki stwierdzam, że zostały spełnione wszystkie wymagania



„Ustawy o tytule i stopniach naukowych...” i wnoszę do Wysokiej Rady Instytutu Ochrony Roślin PIB o dopuszczenie Kandydatki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.