

ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ НОВИ САД

ИЗВЕШТАЈ О ОЦЕНИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Ана Ђуровић, дипл.инж. технологије

I ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ
<p>1. Датум и орган који је именовео комисију 16.03.2018. године, на 83. седници Наставно-научног већа Технолошког факултета Нови Сад Универзитета у Новом Саду.</p> <p>2. Састав комисије са назнаком имена и презимена сваког члана, звања, назива уже научне области за коју је изабран у звање, датума избора у звање и назив факултета, установе у којој је члан комисије запослен:</p> <ul style="list-style-type: none">• Др Марина Шћибан, редовни професор, Биотехнологија, 13.02.2014., Технолошки факултет Нови Сад, Универзитет у Новом Саду, председник• Др Снежана Кравић, ванредни професор, Технолошко-инжењерске хемије, 01.08.2017., Технолошки факултет Нови Сад, Универзитет у Новом Саду, ментор• Др Зорица Стојановић, доцент, Технолошко-инжењерске хемије, 01.10.2017., Технолошки факултет Нови Сад, Универзитет у Новом Саду, члан• Др Нада Граховац, научни сарадник, Биотехничке науке - Пољопривреда, 20.12.2017., Институт за ратарство и повртарство, Нови Сад, члан
II ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ
<p>1. Име, име једног родитеља, презиме: Ана, Дане, (рођ. Каришик) Ђуровић</p> <p>2. Датум рођења, општина, држава: 19.07.1982, Нови Сад, Србија</p> <p>3. Назив факултета, назив студијског програма дипломских академских студија – мастер и стечени стручни назив Технолошки факултет Нови Сад, Универзитет у Новом Саду, Прехрамбено инжењерство, смер Микробиолошки процеси, дипломирани инжењер технологије</p> <p>4. Година уписа на докторске студије и назив студијског програма докторских студија 2008, Биотехнологија</p> <p>5. Назив факултета, назив магистарске тезе, научна област и датум одбране: -</p> <p>6. Научна област из које је стечено академско звање магистра наука: -</p>
III НАСЛОВ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:
Развој метода за хронопотенциометријско одређивање одабраних пестицида у води

IV ПРЕГЛЕД ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

Докторска дисертација кандидата дипл. инж. Ане Ђуровић прегледно је изложена у шест поглавља:

1. Увод (стр. 1-3);
2. Теоријски део (стр. 3-51);
3. Експериментални део (стр. 51-64);
4. Резултати и дискусија (стр. 64-137);
5. Закључци (стр. 137-140);
6. Литература (стр. 140-162).

Докторска дисертација написана је на 162 странице А4 формата, садржи 56 слика, 32 табеле и 223 литературних навода. На почетку дисертације приказана је кључна документацијска информација са кратким изводом на српском и енглеском језику.

V ВРЕДНОВАЊЕ ПОЈЕДИНИХ ДЕЛОВА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

Наслов докторске дисертације је јасно конципиран и прецизно дефинише садржај истраживања.

Увод указује на значај одређивања садржаја пестицида у узорцима из животне средине, последицама неправилне употребе средстава за заштиту биља, могућности контаминације површинских и подземних вода, а посебно су истакнути негативни здравствени ефекти до којих долази услед изложености овим штетним материјама. Такође, у овом делу образложен је циљ истраживања ове дисертације, са посебним освртом на електроаналитику, набројани су пестициди који су предмет истраживања, као и радне електроде које су коришћене у експериментима.

Теоријски део састоји се од десет потпоглавља. Окарактерисани су основни појмови који се односе на пестициде, њихову класификацију, токсичност и судбину у животној средини. Посебно су истакнуте законске регулативе по питању њиховог садржаја у води како у Републици Србији, тако и у Европској Унији. Како су предмет ове докторске дисертације одабрани пестициди, у овом делу посебно су окарактерисани инсектицид имидаклоприд, и хербициди метамитрон и метрибузин. Приказане су њихове физичко-хемијске карактеристике, механизам деловања и начини разградње у животној средини. Преглед објављених радова из области аналитике одабраних пестицида у води и комерцијалним формулацијама пестицида дат је у посебном потпоглављу са литературним наводима. У истом делу посебно је истакнут значај електроаналитичких техника. Објашњени су основни теоријски принципи хронопотенциометрије, технике која је и коришћена у овој дисертацији. Такође, окарактерисане су радне електроде које су коришћене у експерименталном делу.

У **експерименталном делу** описана је инструментација која је коришћена за извођење хронопотенциометријских анализа, као и за извођење компаративне хроматографске анализе. Набројане су коришћене хемикалије и раствори, прибор и посуђе. Детаљно је описан поступак припреме радних електрода, као и начин извођења хронопотенциометријских и хроматографских анализа. У посебном потпоглављу набројане су комерцијалне формулације пестицида као и узорци воде који су анализирани у докторској дисертацији, уз назначене локалитете узорковања и стандарде који су примењени током узорковања. Детаљно је описан поступак припреме узорка воде у циљу извођења хроматографске анализе. На крају поглавља описан је поступак оптимизације и валидације хронопотенциометријске методе који је примењен за сваки испитивани систем (пестицид/радна електрода).

Резултати и дискусија конципирани су првенствено према пестициду који се одређује, а затим према радној електроди која је примењена у мерењима. За сваки испитивани систем (пестицид/радна електрода) испитан је механизам генерисања сигнала на радној електроди (оксидација/редукција), оптимална метода за уклањање раствореног кисеоника из раствора, утицај врсте, рН и концентрације помоћног електролита на аналитички сигнал одређиваног једињења. Потом је дефинисан оптимални опсег потенцијала и струје. У оквиру валидације методе испитан је и дефинисан опсег линеарности, одређене су вредности границе детекције и границе квантификације, испитана и окарактерисана прецизност, тачност, селективност и робусност методе. Развијене хронопотенциометријске методе примењене су за анализу комерцијалних формулација пестицида и узорка воде. Упоредо са добијеним резултатима хронопотенциометријске анализе за узорке воде табеларно су приказани и резултати добијени хроматографском LC-MS/MS методом.

Садржаји добијени хронопотенциометријски за узорке воде статистички су упоређени са садржајима добијеним хроматографском методом применом Студентовог т-теста упарених вредности. Код примене на комерцијалне формулације пестицида, резултати хронопотенциометријске анализе су применом истог теста упоређене са декларисаним садржајима пестицида од стране произвођача.

На крају рада, на основу добијених резултата и дискусије изведени су **Закључци** који одговарају постављеним циљевима дисертације.

У последњем поглављу **Литература** наведена су 223 литературна навода која су коришћена током писања ове дисертације. Избор референци примерен је проучаваној тематици.

VI СПИСАК НАУЧНИХ И СТРУЧНИХ РАДОВА КОЈИ СУ ОБЈАВЉЕНИ ИЛИ ПРИХВАЋЕНИ ЗА ОБЈАВЉИВАЊЕ НА ОСНОВУ РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА У ОКВИРУ РАДА НА ДОКТОРСКОЈ ДИСЕРТАЦИЈИ

М 22 – Рад у истакнутом међународном часопису:

1. Stojanović, Z., Đurović, A., Kravić, S., Grahovac, N., Suturović, Z., Bursić, V., Vuković, G., & Brezo, T. (2016). Simple and rapid electrochemical sensing method for metribuzin determination in tap and river water samples. *Analytical Methods*, 8, 2698-2705.

М 23 – Рад у међународном часопису:

1. **Đurović, A.**, Stojanović, Z., Kravić, S., Grahovac, N., Bursić, V., Vuković, G., & Suturović, Z. (2016). Development and validation of chronopotentiometric method for imidacloprid determination in pesticide formulations and river water samples. *International Journal of Analytical Chemistry*, Article ID 5138491, 1-11.

М 24 – Рад у часопису међународног значаја верификованог посебном одлуком:

1. **Đurović, A.D.**, Stojanović, Z.S., Kravić, S.Ž., Suturović, Z.J., Brezo, T.Ž., Grahovac, N.L., & Milanović, S.D. (2015). A comparison of different methods to remove dissolved oxygen: Application to the electrochemical determination of imidacloprid. *Acta Periodica Technologica* 46, 149-155.

М 33 – Саопштење са међународног скупа штампано у целини:

1. **Đurović, A.**, Stojanović, Z., Grahovac, N., Kravić, S., Suturović, Z., Švarc-Gajić, J., & Milanović, S. (2014). Deaeration method for imidacloprid determination on glassy carbon electrode. Proceedings. II International Congress "Food Technology, Quality and Safety", 28-30 October, University of Novi Sad, Institute of Food Technology, Novi Sad, Serbia, 171-175.
2. **Đurović, A.**, Stojanović, Z., Kravić, S., Suturović, Z., & Brezo, T. (2016). Thin film antimony electrode as a chronopotentiometric sensor for determination of insecticide imidacloprid. Book of Proceedings. 23th Young Investigator's Seminar on Analytical Chemistry, 28th June – 1st July, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Serbia, 6-9.
3. **Đurović, A.**, Stojanović, Z., Kravić, S., Suturović, Z., Brezo, T., & Milanović, S. (2016). Electrochemical behaviour of imidacloprid on bismuth thin film electrode. Proceedings. XVII International Symposium Feed Technology, III International Congress Food Technology, Quality and Safety, 25-27. 10. 2016, University of Novi Sad, Institute of Food Technology in Novi Sad, Novi Sad, Serbia, 212-217.
4. **Đurović, A.**, Stojanović, Z., Kravić, S., Suturović, Z., & Grahovac, N. (2017). Antimony film electrode for chronopotentiometric determination of insecticide imidacloprid. Proceedings of the 23rd International Symposium on Analytical and Environmental Problems, October 9-10, University of Szeged, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Szeged, Hungary, 160-165.

М 34 – Саопштење са међународног скупа штампано у изводу:

1. **Đurović, A.**, Stojanović, Z., Kravić, S., & Suturović, Z. (2016). Application of bismuth thin film electrode for imidacloprid quantification in river water samples. International Conference „State-of-Art Technologies: Challenge for the Research in Agricultural and Food Sciences“, 18-20 April, Belgrade, Serbia, 66.

2. **Durović, A., Stojanović, Z., Kravić, S., Suturović, Z., Brezo, T., & Grahovac, N. (2017).** Simple and rapid method for chronopotentiometric determination of metamitron in water samples and pesticide formulations, 11-16 June, Mátrafüred 2017, International Conference of Electrochemical Sensors, Visegrád, Hungary, 81.

VII ZAKЉUČCI OДНОСНО РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА

- У овој докторској дисертацији развијене су електроаналитичке методе за одређивање одабраних пестицида применом хронопотенциометрије. За одређивање су као радне електроде примењене електроде од стакластог угљеника и танкослојна живина електрода на којима су испитивани инсектицид имидаклоприд, као и хербициди метамитрон и метрибузин. У циљу оптимизације методе, за сваки пестицид испитан је утицај најзначајнијих експерименталних параметара на сигнал анализата, укључујући механизам одређивања (оксидација/редукција), оптималну методу за уклањање раствореног кисеоника из раствора, врсту, рН и концентрацију помоћног електролита. Потом је дефинисан оптимални опсег потенцијала и струје редукције. Поред тога, за сваки испитивани систем валидација методе подразумевала је испитивање и дефинисање опсега линеарности, одређивање границе детекције и границе квантификације, испитивање прецизности, тачности, робусности и утицаја интерферирајућих супстанци на аналитички сигнал. Развијене методе примењене су за одређивање пестицида у комерцијалним формулацијама пестицида и узорцима воде. У циљу додатне провере тачности развијених метода, изведена је и компаративна анализа узорака воде LC-MS/MS техником.
- За сваки испитивани систем добијени сигнали били су резултат иреверзибилне редукције пестицида на радној електроди, а за сваки одређивани аналит добијен је један редукциони пик.
- У случају одређивања имидаклоприда за обе радне електроде примењене у мерењима као оптимална метода за уклањање ефекта раствореног кисеоника коришћена је хемијска метода додатка засићеног раствора натријум-сулфита у испитивани раствор, док је у случају одређивања хербицида метамитрона и метрибузина примењена физичка метода провођењем струје азота у трајању од пет минута.
- Применом електроде од стакластог угљеника за одређивање имидаклоприда најинтензивнији сигнал добијен је у 0,04 mol/l *Britton-Robinson* пуферу рН 7,5. Линеарна зависност аналитичког сигнала од концентрације уочена је за неколико концентрационих опсега: од 7 до 15 mg/l, затим од 10 до 40 mg/l, као и од 40 до 70 mg/l. Израчунате вредности границе детекције и границе квантификације износиле су редом 0,92 и 2,80 mg/l.
- У случају примене танкослојне живине електроде за одређивање имидаклоприда, као помоћни електролит коришћен је 0,04 mol/l *Britton-Robinson* пуфер рН 9. Зависност аналитичког сигнала од концентрације имала је линеаран карактер за следеће концентрационе опсеге: од 0,8 до 2 mg/l, од 2 до 10 mg/l и од 10 до 30 mg/l. Танкослојна живина електрода је у односу на электроду од стакластог угљеника показала пет пута већу осетљивост, вредност границе детекције износила је 0,17 mg/l док је вредност границе квантификације износила 0,51 mg/l.
- Одређивањем метамитрона применом електроде од стакластог угљеника најинтензивнији сигнали добијени су у 0,04 mol/l *Britton-Robinson* пуферу рН 2. Линеарност између аналитичког сигнала и концентрације уочена је за следеће опсеге: од 1 до 3 mg/l, од 2 до 10 mg/l и од 10 до 30 mg/l. Граница детекције износила је 0,09 mg/l, а граница квантификације 0,28 mg/l.
- За систем са танкослојном живином електродом при одређивању метамитрона најинтензивнији сигнал добијен је у 0,04 mol/l *Britton-Robinson* пуферу рН 7. Опсежи концентрација где је постигнута добра линеарна зависност аналитичког сигнала од концентрација били су слични као код електроде од стакластог угљеника: од 0,8 до 2,4 mg/l, од 2 до 10 mg/l и од 10 до 30 mg/l. Остварене вредности границе детекције и границе квантификације за дати систем износиле су: 0,07 mg/l и 0,21 mg/l. У поређењу са електродом од стакластог угљеника, танкослојна живина електрода показала је нешто већу осетљивост при одређивању метамитрона.

- У случају одређивања метрибузина, сигнал овог хербицида добијен је само применом танкослојне живине електроде. Као помоћни електролит коришћен је 0,04 mol/l *Britton-Robinson* пуфер рН 5. При оптималним експерименталним условима линеарна зависност сигнала од концентрације уочена је за следеће опсеге: од 1 до 5 mg/l, од 5 до 15 mg/l, као и од 15 до 30 mg/l. Граница детекције у случају одређивања метрибузина износила је 0,04 mg/l, а граница квантификације 0,13 mg/l.
- Селективност развијених метода потврђена је малим варијацијама сигнала аналита (<5%) услед присуства различитих неорганских јона у испитиваном раствору. Изузетак је представљао Fe^{2+} јон, који је изазивао сметње при одређивању имидаклоприда. Без обзира на врсту радне електроде која је коришћена у мерењима, имидаклоприд се могао одређивати само у присуству Fe^{2+} јона у концентрацији до 1 mg/l. При већим концентрацијама на електроди од стаклоног угљеника долазило је до блокирања анализатора, док се применом танкослојне живине електроде поред редукционог пика имидаклоприда јављао и редукциони пик Fe^{2+} јона. Како просечан садржај Fe^{2+} јона у узорцима речне воде износи 0,7 mg/l, интерференција овог јона може се занемарити. У случају када се развијена метода користи за одређивање имидаклоприда у узорцима подземне воде, где је очекиван садржај Fe^{2+} јона знатно виши, неопходна је адекватна припрема узорака како би се ови јони уклонили из испитиваног раствора.
- Константност висине аналитичког сигнала у случају варирања рН, почетног потенцијала и струје редукције за сваки испитивани пестицид, односно радну электроду потврђује робусност развијених метода.
- Развијене методе за одређивање пестицида примењене су на комерцијалне формулације имидаклоприда (*Prestige 290, Confidor 200, Kohinor 200, Gat Go 20, Confidor 70, Imidor 70*), метамитрона (*Korida, Metak 700, Metix, Brevis*) и метрибузина (*Lord 700, Welton, Sencor Plus*). Поређењем добијених вредности хронопотенциометријски са декларисаним садржајима применом Студентовог т-теста упарених вредности добијена су добра слагања.
- Поред комерцијалних формулација пестицида, развијене методе примењене су и за анализу узорака речне, језерске и чесменске воде. Садржај анализираних пестицида у узорцима воде био је испод границе детекције развијених хронопотенциометријских метода, па су узорци воде спајковани са одређеним садржајем пестицида и анализирани хронопотенциометријски. У циљу додатне провере тачности, спајковани узорци воде анализирани су и хроматографском LC-MS/MS методом. На основу добијених резултата постигнута је добра корелација између одређиване и додате количине. Ниске вредности релативне стандардне девијације указују на високу поузданост развијених метода. Поред тога, резултати развијених хронопотенциометријских метода статистички су упоређени са резултатима компаративне хроматографске LC-MS/MS методе. Параметри добијени применом Студентовог т-теста упарених вредности показали су да нема статистички значајне разлике између добијених садржаја применом две поређене методе уз вероватноћу од 95%.
- Како развијене хронопотенциометријске методе у великој мери испуњавају строге захтеве модерне аналитичке хемије, оне се могу ефикасно применити за одређивање садржаја одабраних пестицида у узорцима воде из животне средине, као и у комерцијалним формулацијама пестицида без претходне припреме, чиме се постиже знатна уштеда у времену. Поред тога, треба истаћи и знатно нижу цену инструментације и њене експлоатације у односу на конкурентне технике, док мале димензије инструментације пружају могућност извођења анализа на терену.

VIII ОЦЕНА НАЧИНА ПРИКАЗА И ТУМАЧЕЊА РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА

Резултати истраживања докторске дисертације приказани су прегледно и систематично, за сваки испитивани пестицид и радну электроду која је коришћена у експериментима, у виду табела и графикона. Сваки табеларни, односно графички приказ резултата пропраћен је одговарајућом интерпретацијом добијених резултата. Стога, Комисија позитивно оцењује начин приказа и тумачења резултата истраживања.

IX КОНАЧНА ОЦЕНА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:	
1.	Да ли је дисертација написана у складу са образложењем наведеним у пријави теме Докторска дисертација написана је у складу са образложењем наведеним у пријави теме.
2.	Да ли дисертација садржи све битне елементе Докторска дисертација садржи све битне елементе.
3.	По чему је дисертација оригиналан допринос науци У оквиру докторске дисертације развијене су хронопотенциометријске методе за одређивање садржаја имидаклоприда, метамитрона и метрибузина применом електроде од стакластог угљеника, као и танкослојне живине електроде као радне електроде. Развијене хронопотенциометријске методе испуниле су све строге аналитичке захтеве по питању линеарности, прецизности, тачности, осетљивости, селективности и робусности. Развијене хронопотенциометријске методе ефикасно су примењене за одређивање садржаја поменутих пестицида у комерцијалним формулацијама пестицида, као и различитим узорцима воде. Примена развијених метода изведена је без претходне дуготрајне припреме узорака, чиме је остварена велика уштеда у времену. Поред тога, ове методе пружају могућност извођења мерења на терену, а ниска цена инструментације и њене експлоатације представљају додатне предности ових метода у односу на конвенционалне хроматографске методе.
4.	Недостаци дисертације и њихов утицај на резултат истраживања У докторској дисертацији нису уочени недостаци који би имали утицај на остварене резултате истраживања.
X ПРЕДЛОГ:	
На основу позитивне оцене докторске дисертације кандидата дипл. инж. тех. Ане Ђуровић под називом „Развој метода за хронопотенциометријско одређивање одабраних пестицида у води“, Комисија предлаже да се докторска дисертација прихвати, а кандидату одобри одбрана овог рада.	

ПОТПИСИ ЧЛАНОВА КОМИСИЈЕ

др Марина Шћибан, редовни професор, председник

др Снежана Кравић, ванредовни професор, ментор

др Зорица Стојановић, доцент, члан

др Нада Граховац, научни сарадник, члан

НАПОМЕНА: Члан комисије који не жели да потпише извештај јер се не слаже са мишљењем већине чланова комисије, дужан је да унесе у извештај образложење односно разлоге због којих не жели да потпише извештај.